

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Александрова Евгения Викторовича

на диссертационную работу

Собалева Сергея Александровича «ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ В ОПИСАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

**Актуальность темы диссертации.** Область физической химии, связанная с исследованием зависимости механические свойств молекулярных кристаллов неорганических и органических соединений от их строения и состава имеет большую востребованность в научных исследованиях последних десяти лет. Современные достижения инженерии кристаллов базируются на развитии дизайна материалов с требуемыми свойствами. Такой дизайн молекулярных кристаллов возможен благодаря установлению фундаментальных закономерностей, определяющих структурную организацию кристаллов, в первую очередь пространственную организацию нековалентных взаимодействий. Получаемые материалы необходимы для развития фармакологии (дизайн лекарственных форм), электроники (дизайн гибких полупроводников и изоляторов), сенсоров (дизайн сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков), искусственных мышц (дизайн кристаллов с отрицательным коэффициентом линейной сжимаемости). Особая роль галогенных, халькогенных, пниктогенных и тетрельных нековалентных связей в формировании кристаллической структуры была открыта относительно недавно. В настоящий момент исследование таких специфических взаимодействий претерпевает бурный рост. Этот рост в полной мере возможен благодаря разработке новых электронных дескрипторов, позволяющих определять характер нековалентных взаимодействий, описать анизотропию химических связей в кристалле и оценить ее влияние на деформируемость

кристалла. Таким образом, исследования Собалева С.А., посвященные установлению взаимосвязей между электронными характеристиками химических связей и механическими свойствами кристаллов с органическими компонентами, обладают несомненной актуальностью.

**Научная новизна и практическая значимость исследований.** В диссертации Собалева С.А. представлены результаты, обладающие научной новизной и имеющие практическую значимость:

- Квантово-химическое моделирование сжатия серий кристаллов  $C_6Hal_6$ ,  $Hal_2$ ,  $Hal-C(NO_2)_3$  и  $(HCOO)_nM^{n+}$  позволило впервые осуществить прогноз и последующий анализ их механического поведения.
- Предложен новый подход к анализу сжимаемости химических связей разных типов на основе анализа величин квантового электронного давления,  $QEP(r)$ . С его помощью установлено, что  $Hal...Hal$  галогенные связи могут обладать бóльшим потенциалом сжимаемости, чем соответствующие ван-дер-ваальсовы взаимодействия.
- Показано, что анизотропия механических свойств кристаллов определяется особенностями их структурной организации на уровнях геометрии структурных единиц и расположения связей внутри и между ними, взаимной ориентации цепочек связей с максимальной и минимальной сжимаемостью, изменения квантового электронного давления на связях и в полостях.
- Найдены новые структурные факторы и диапазоны давления, отвечающие за отрицательную линейную сжимаемость  $\alpha-Ca(HCOO)_2$  и  $HCOONa$ .
- Впервые функция квантового электронного давления исследована как инструмент описания и прогноза механического поведения серии кристаллов  $(HCOO)_nM^{n+}$  с отрицательной линейной сжимаемостью.

Предложенный теоретический подход к прогнозированию и анализу анизотропии упругости молекулярных кристаллов может использоваться для создания функциональных материалов с заданными механическими

свойствами. Оценка электронных параметров нековалентных связей в кристаллах закладывает научную основу для понимания влияния свойств нековалентных связей на механические свойства материала. Исследование природы отрицательной линейной сжимаемости на электронном уровне позволило получить более полное представление о механическом поведении кристаллических материалов, необходимое для создания датчиков давления, таблетированных форм лекарственных средств, искусственных мышц и силовых приводов.

#### **Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.**

Достоверность представленных в работе научных положений и выводов обоснована использованием современных высокоточных методов квантово-химического моделирования из первых принципов и сопоставлением полученных результатов с экспериментальными данными и результатами моделирования, доступными в научной литературе. Исследование опирается на строгий математический аппарат физики и химии твердого тела, квантовой физики, физико-химические закономерности «состав-структура-свойство» для молекулярных кристаллов, чем обусловлена его высокая обоснованность. Основные результаты работы представлены в 12 научных работах, в том числе в 4 научных статьях, индексируемых в международных наукометрических базах данных Scopus и/или Web of Science, 7 тезисах докладов на научных конференциях (5 из которых являются международными).

#### **Краткая характеристика основного содержания диссертации.**

Диссертация Собалева С.А. состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературных источников и приложения. Во введении обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи диссертационного исследования, личный вклад диссертанта в их решение. Представлены основные положения выполненного исследования, подчеркивается их новизна, практическая значимость, достоверность, апробация.

В первой главе представлен литературный обзор механического поведения молекулярных кристаллов и инструментов его анализа, методов моделирования

молекулярных кристаллов и их механических свойств, дескрипторов распределения электронной плотности молекулярных кристаллов. Рассмотрены варианты использования модулей упругости и их анизотропии в задачах описания механических свойств. Описаны физический смысл и современные подходы к обнаружению отрицательной линейной сжимаемости кристаллов. Обсуждаются особенности протоколов локализации равновесной геометрии кристаллов. Приводятся типичные картины тензоров напряжения и упругости, получаемых при моделировании внешнего сжатия кристаллов. Анализируются современные представления о свойствах электронной плотности и электростатического потенциала нековалентных связей. Приводятся теоретические обоснования параметров квантового электронного давления и индикатора концентрации квантового давления. Приводятся способы аппроксимации плотности кинетической энергии.

Во второй главе представлены алгоритм и технические детали выполнения исследования. Описываются структурная организация исследуемых соединений и протокол моделирования их гидростатического сжатия. Дается схема расчета модулей упругости для равновесной и деформированной структуры кристаллов. Конкретизируются методы анализа электронных свойств химических связей в кристаллах.

В третьей главе обсуждаются полученные результаты исследования структуры и свойств изоструктурных галогенсодержащих кристаллов при гидростатическом сжатии, признаки и электронные свойства пниктогенных связей в молекулах и кристаллах нитросоединений, эффект отрицательной линейной сжимаемости в кристаллах формиата натрия, кадмия и кальция. Путем расчета механических свойств изоструктурных кристаллов, установлено, что анизотропия проявляется в результате различий в сжимаемости вдоль плоскостей галогенных синтонов и вдоль стопок молекул и зависит от сорта галогена и типа деформации кристалла. Изменение квантового электронного давления в критических точках электронной плотности зависит как от типа связи, так и от ее направленности и окружения. Выведена принципиально новая

особенность галогенных связей: они могут обладать бóльшим потенциалом сжимаемости, чем соответствующие ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Для прогнозирования механического поведения формиатов металлов оказалась полезна корреляция механической анизотропии с анизотропией геометрии структурных единиц и их связывания, модулем упругости и ориентацией осей максимального и минимального сжатия кристалла, изменением квантового электронного давления на связях и в пустотах.

Таким образом, основное содержание диссертационной работы состоит из результатов исследования значимых для теории корреляций между химическим составом, атомным и электронным строением и механическими свойствами кристаллов гексагалогенбензолов и галогентринитрометанов с галогенными связями, органических нитросоединений с пниктогенными связями и формиатов металлов с ионными и координационными связями. Тем не менее, к работе остается ряд **вопросов и замечаний**:

1. Автор акцентирует внимание на таком свойстве материалов, как отрицательная линейная сжимаемость. Однако, не менее важен отрицательный коэффициент Пуассона, характерный для так называемых ауксетиков. Имеют ли изученные материалы такое свойство?
2. Связано ли увеличение квантового электронного давления ковалентных связей и его уменьшение для галогенных связей под давлением с перераспределением электронной плотности в пользу уплотнения или проникновения к ядру внешних орбиталей (электронных оболочек)?
3. Как плотность узловых рядов и число электронов атомов на единицу длины в этих узловых рядах влияет на сжимаемость? Вполне возможно, что различия в сжимаемости по разным направлениям связаны не только с величиной квантового давления, но также с плотностью узловых рядов. Так большая или меньшая сжимаемость вдоль направлений галогенных связей может быть связана соответственно с большим или меньшим числом атомов, приходящимся на единицу длины этой оси.

4. Оценивались ли корреляции сжимаемости с плотностью упаковки или долей пространства с низкой электронной плотностью? Например, кристаллы  $\text{NaI}_2$  могут иметь более плотную упаковку (плотность) по сравнению с кристаллами  $\text{C}_6\text{NaI}_6$ , чем можно объяснить большее относительное изменение  $\Delta\%QEP(r_{\text{вср}})$  с давлением в кристаллах  $\text{C}_6\text{NaI}_6$  и сильнее выраженное изменение  $UC_{\text{max}}$  и  $UC_{\text{min}}$  в изоструктурном ряду гексагалогенбензолов, по сравнению с рядом дигалогенидов.
5. Литературный обзор мало иллюстрирован, что затрудняет его восприятие.
6. Можно было бы упомянуть о существовании двух геометрических типов (I и II) галогенных связей. Теоретически могут ли для галогенных связей этих двух типов обнаружены различия в сжимаемости?
7. Не совсем понятное предложение «Для молекул предусмотрены точечные симметрии, совместимые с трансляционной симметрией». Имеются в виду точечные группы симметрии? Не ясно, что означает «совместимые с трансляционной симметрией», тогда как точечные группы симметрии не содержат трансляционной симметрии вообще?
8. Неудачные выражения:
  - «Различные вычисленные возможности включают в себя электронную структуру...»
  - «предсказательной силы молекулярных графиков» – графиков?
  - «реферальные коды» – референтные коды?
9. В формуле « $G$  – вектор-столбец градиента,  $G_i = \partial^2 U / \partial X_i$ », видимо, имелась в виду первая производная  $\partial U / \partial X_i$ ?
10. В выражениях 1.14 и 1.15, видимо, представлены усредненные модуль Юнга и коэффициент Пуассона?
11. В ряде предложений нарушено согласование и склонение частей речи:
  - «с целями производства искусственных мышц, микроскопических датчиков давления и наноразмерных силовых приводов, управляемые простым повышением давления»

«Феноменология NLC рассмотрена [26] в контексте разнообразия материалов с особым вниманием к общим структурным мотивам, которые повторяются среди

известных примеров, и представлено механистическое понимание NLC, которое

определяет четкую стратегию разработки будущих материалов.»

«Столь высокая величина NLC в данном кристалле объясняется нестандартной ажурной кристаллической решетки»

«Процесс оптимизации завершается при достижении значений меньше определенного порога для всех четырех величины (рисунок 1.1).»

«таких распределений при критической точках связи»

«Было установлено, что уровень HSE06/6-31G(d,p)/DZVP с поправкой Grimme D3 приводит к относительно малым среднеквадратичным значениям отклонениям»

«среднеквадратичное значение предполагаемых смещений»

«вдоль направлений, сонаправленных осям крайних значений сжимаемости»

«Контурные карты QEP(r) строились в информативных для данного анализа плоскостей».

**Заключение.** Диссертация Собалева Сергея Александровича на тему «Электронные свойства нековалентных связей в описании механических свойств молекулярных кристаллов» является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой, в которой установлены закономерности влияния межмолекулярных синтонов и распределения электронной плотности на сжимаемость и механическую анизотропию кристаллов молекулярных соединений. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия. Автореферат и публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы. Диссертационная работа соответствует всем критериям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями и дополнениями), в том числе в плане актуальности, научной

новизны, обоснованности и достоверности выводов, предъявляемым к кандидатским диссертационным работам, а ее автор, Собалев Сергей Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

И.о. заведующего кафедрой медицинской химии

ФГБОУ ВО СамГМУ Минздрава России,

доктор химических наук



Александров Е.В.

Дата составления: «11» 12 \_\_\_\_\_ 2023 г.

Александров Евгений Викторович

доктор химических наук (по специальности 1.4.4. Физическая химия)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования «Самарский государственный медицинский университет»

Министерства здравоохранения Российской Федерации.

443099, Российская Федерация, г. Самара, ул. Чапаевская, 89

+7 (846) 374-10-04

aleksandrov\_ev1@mail.ru

Верно: Ученый секретарь федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего образования  
«Самарский государственный медицинский университет»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации  
(ФГБОУ ВО СамГМУ Минздрава России)

Доктор  
медицинских  
наук  
профессор

