

ОТЗЫВ

официального оппонента, кандидата химических наук,
Шишкиной Анастасии Васильевны на диссертацию 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 и цель работы.

Актуальность и значимость работы определяется научной и практической важностью изучения новых количественных дескрипторов, достоверно описывающих изменение свойств органических и неорганических кристаллов при механических деформациях, что может быть востребовано в задачах прогнозирования их механических свойств для разработки перспективных материалов с требуемым механическим поведением. Электронные дескрипторы, основанные на распределениях электронной плотности и ее производных, способны описать анизотропию свойств химических связей в кристалле и оценить ее влияние на структурные особенности при растягивающих или сжимающих деформациях кристалла.

Целью настоящей работы было установление взаимосвязей между электронными характеристиками химических связей и механическими свойствами кристаллов с органическими компонентами, изучаемых при моделировании их гидростатического сжатия.

Для достижения поставленной цели Собалев С.А. поставил перед собой следующие задачи:

1. На основе квантово-химических расчетов выполнить моделирование гидростатического сжатия галогенсодержащих кристаллов, включающих изоструктурные серии дигалогенидов, Hal_2 , гексагалогенбензолов, C_6Hal_6 и тринитрогалогенметанов, $\text{Hal}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), оценить тенденции изменения модулей упругости (модуль Юнга, линейная сжимаемость), установить влияние галогена на сжимаемость кристаллов.

2. Оценить влияние типа нековалентных связей (галогенных связей, пниктогенных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий) на гидростатическое сжатие кристаллов, сравнивая изменения их электронных свойств.

3. Смоделировать внешнее гидростатическое сжатие кристаллов формиатов металлов, $(\text{HCOO})_n\text{M}^{n+}$ ($\text{M}^{n+} = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$), в которых наблюдается эффект отрицательной линейной сжимаемости. Провести теоретическую оценку эффекта отрицательной линейной сжимаемости: а) по изменению параметров кристаллической ячейки, б) по расчетным значениям линейной сжимаемости на основе тензора упругости.

4. Проанализировать структурные изменения гидростатически сжимаемых кристаллов $(\text{HCOO})_n\text{M}^{n+}$; установить структурные и электронные факторы, отвечающие за расширение кристалла в наблюдаемом направлении.

5. Оценить возможности функции квантового электронного давления, $QEP(r)$, в прогнозах механических свойств кристаллов, используя его как дескриптор, характеризующий изменения электронного континуума при деформации кристаллов.

Научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В диссертации Собалева С.А. представлены результаты, обладающие научной новизной и имеющие практическую значимость:

1. Впервые на основе анализа величин квантового электронного давления, $QEP(r)$, произведено сравнение сжимаемости химических связей разных типов с ростом гидростатического давления; обнаружено, что $NaI...NaI$ галогенные связи могут обладать большим потенциалом сжимаемости.

2. Сопоставлены два альтернативных подхода к прогнозу отрицательной линейной сжимаемости: с помощью оценки модулей упругости и на основе изменений параметров кристаллической решетки.

3. Найдены новые структурные факторы, отвечающие за отрицательную линейную сжимаемость α - $Ca(HCOO)_2$; спрогнозированы диапазоны давления, в которых проявляется отрицательная линейная сжимаемость $HCOONa$.

4. Впервые функция квантового электронного давления исследована как инструмент описания и прогноза механического поведения серии кристаллов $(HCOO)_nM^{n+}$ с отрицательной линейной сжимаемостью.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что исследованные модели систем с рассчитанными модулями упругости при моделировании внешнего гидростатического сжатия могут быть использованы в дальнейшем для построения прогностической модели для создания определенных функциональных материалов с заданными механическими свойствами. Диссертантом исследована природа отрицательной линейной сжимаемости на электронном уровне, что позволяет получить более полную картину данного уникального механического свойства материала, что имеет в дальнейшем прикладную значимость при разработке новых функциональных материалов на его основе, используемых для создания датчиков давления, протекторов, искусственных мышц и приводов.

Собалев С.А. реализовал перспективный подход при решении фундаментальных и прикладных задач современной физической химии, опирающихся на представлениях о распределении квантового электронного давления.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Для обеспечения достоверности результатов исследования использовались современные методы моделирования кристаллической структуры с периодическими граничными условиями, реализованных в профессиональном программном пакете CRYSTAL17, также альтернативным теоретическим методом была оценена сжимаемость для широкой серии кристаллических структур, было проведено сопоставление полученных данных с экспериментальными значениями, имеющимися в литературе.

Кратка характеристика основного содержания диссертации.

Диссертация Собалева С.А. состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы и приложений.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования, формулируются цель и основные задачи работы. Представлено описание предлагаемого автором подхода к решению поставленных задач, характеризуется степень новизны полученных результатов и их апробация.

Первая глава посвящена обсуждению мирового опыта в теоретических оценках основных механических свойств, таких как пластичность, упругость и прочность, а также анализу современных инструментов для их исследования. Описаны модули упругости, используемые для характеристики сопротивления материалов деформации при воздействии на них внешнего напряжения. Рассмотрены особенности моделирования молекулярных кристаллов и их механических свойств с использованием программного обеспечения CRYSTAL.

Во второй главе описана методика выполнения квантово-химических вычислений: оптимизация геометрических параметров кристаллических структур в программном пакете CRYSTAL и структуры изолированных молекул с помощью GAMESS R2. Подробно описано как проводилось моделирование гидростатического сжатия для равновесной структуры исследуемых кристаллов. Для получения пространственных зависимостей модулей упругости с информацией о минимальных и максимальных значениях линейной сжимаемости, одноосной сжимаемости автор использовал онлайн-инструмент ELATE.

В третьей главе приведено обсуждение результатов проведенных исследований электронных и механических характеристик в кристаллах и их изменения при моделировании гидростатического сжатия.

Завершает диссертационную работу раздел «Заключение», в котором сжато сформулированы существенные достижения диссертанта и адекватно отражают сущность проведенных исследований.

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в высокорейтинговых зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также результаты исследований были представлены в виде тезисов докладов на 7 представительных международных и отечественных конференциях.

Автореферат и опубликованные работы отражают основные положения диссертационного исследования.

Основываясь на материалах диссертационной работы, можно сделать заключение, что Собалев С.А., без сомнения, показал себя специалистом высокой квалификации и достиг существенных научных результатов.

В качестве научной дискуссии можно сделать следующие замечания:

1. Поясните, почему именно такие объекты выбраны для исследования NLC?

2. В разделе 3.1 представлены пространственные зависимости модулей упругостей в кристаллах от гидростатического давления. Чем объясняется выбор изменения давления в диапазоне от 0 до 20 ГПа?

3. Под давлением твердые тела нередко претерпевают полиморфные переходы, при этом автор в диссертации не рассматривает вопрос применимости предложенных методов расчета для подобных систем. Например, кристалл йода при 16 ГПа подвергается полиморфному переходу из $Cmca$ в $Cm2_1$. Не ясно, как учитывается в работе данный факт.

4. При работе с функцией $IQPF(r)$ в областях с низкой концентрацией электронной плотности ($<0,002$ ат. ед.) были зафиксированы области завышенных значений $IQPF(r)$ (стр. 58), однако автор в диссертационной работе не рассматривает причину появления этих артефактов и возможные пути их решения.

5. Моделирование гидростатического сжатия автором осуществлялось с помощью программы CRYSTAL и ее внутреннего модуля EXTPRESS. В диссертации хотелось бы видеть больше подтверждений расчетных данных к данным рентгеноструктурного монокристалльного эксперимента о структуре молекулярных кристаллов, в частности для Cl_2 , Br_2 , I_2 , кристаллическая структура которых многократно исследована, в том числе и при высоких давлениях.

Представленные замечания не снижают общей высокой оценки работы.

Считаю, что диссертационная работа «Электронные свойства нековалентных связей в описании механических свойств молекулярных кристаллов» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (ред. от 25.10.2023), а ее автор, *Собалев Сергей Александрович*, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Шишкина Анастасия Васильевна
кандидат химических наук,
специальность 02.00.04 – Физическая химия,
заместитель директора по учебной и научной
работе филиала ФГАОУ ВО «Северный
(Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова» в г. Северодвинске
164500, Россия, Архангельская обл.,
г. Северодвинск, ул. Капитана Воронина, 6
Телефон: +7 (8184) 53-95-70
Электронная почта: sev.filial@narfu.ru
07.12.2023

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку

Подпись А.В. Шишкиной заверяю

Завещаю, специалист по кадрам управления
по работе с персоналом САФУ
Н.С. Бойченко
«07» декабря 2023 г.