

УТВЕРЖДАЮ:



Первый проректор
ФГБОУ ВО «Кемеровский
государственный университет»

д.ф.-м.н., профессор

Ю.Н. Журавлев

«27» ноября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Кемеровский государственный университет»
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 и новизна исследования. Диссертационное исследование Собалева Сергея Александровича направлено на установление взаимосвязей между электронными характеристиками химических связей и механическими свойствами рядов галогенсодержащих молекулярных кристаллов C_6Hal_6 , Hal_2 , $Hal-C(NO_2)_3$ ($Hal = Cl, Br, I$) и формиатов металлов $(HCOO)_nM$ ($M = Na, Ca, Cd$). Установление и изучение таких взаимосвязей открывает возможности описания механических свойств кристаллов на субатомном (электронном) уровне. В работе впервые исследованы возможности новой, недавно предложенной функции квантового электронного давления, которая характеризует изменения электронного континуума при деформации кристаллов. Вычисления такой функции производятся на основе квантово-химических подходов для кристаллических систем с периодическими граничными условиями. Интерпретация поведения такой функции в кристаллах в сочетании с тенденциями изменения анизотропии модулей упругости при моделировании гидростатического сжатия оказывается полезной для прогнозирования механического поведения кристаллов. Исследования показали высокую значимость изучения не только взаимосвязи

нековалентных связей с механическими свойствами, но и возможностей активной модификации этих свойств направленным изменением структурной организации кристаллов под внешним давлением. Изучение природы отрицательной линейной сжимаемости на электронном уровне, ее изменений при высоких давлениях и комплексное описание механических свойств таких кристаллических материалов с целью прогнозирования их поведения, является фундаментальной задачей. Тем не менее, поиск новых количественных дескрипторов, достоверно описывающих изменение свойств кристаллов при механических деформациях, чрезвычайно важен в задачах прогнозирования их механических свойств для разработки перспективных материалов с требуемым механическим поведением. Электронные дескрипторы, основанные на 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. Таким образом, актуальность темы диссертационного исследования, а также новизна исследования сомнений не вызывают.

Практическая значимость работы. Механические свойства кристаллических соединений являются существенным фактором, влияющим на возможность практического использования новых функциональных материалов. Хрупкость либо эластичность являются значимыми атрибутами в задачах разработки гибких монокристаллов. Высокий практический потенциал имеют материалы с уникальными механическими свойствами, в особенности демонстрирующие отрицательную линейную сжимаемость. Соединения, обладающие этим свойством, имеют множество потенциальных применений, в том числе, обеспечивают работоспособность материалов в условиях высокого давления, например, в датчиках давления, амортизирующих конструкциях приборов. Полученные в рамках исследования модели систем с рассчитанными модулями упругости могут быть использованы в дальнейшем для построения прогностической модели для создания определенных 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 позволяет получить более полную картину данного уникального механического свойства, что имеет в дальнейшем прикладную значимость при разработке новых функциональных материалов на его основе,

используемых для создания датчиков давления, протекторов, искусственных мышц и приводов.

Общая характеристика работы. Диссертация содержит введение, три главы, заключение, список литературы из 185 наименований, а также два приложения. Работа изложена на 136 страницах, содержит 16 таблиц и 55 рисунков. Основные научные результаты, полученные автором, сформулированы в виде четырех защищаемых положений и шести выводов.

Во *введении* обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, определены новизна и значимость, приведены достоверность и защищаемые положения. Кроме того, указан личный вклад автора, дана информация об апробации работы, публикациях, а также поддержке РФФИ.

В *первой главе* представлен обзор общих сведений о механических свойствах и нековалентных связях кристаллов, касающийся терминологии, описания, а также способов их теоретической и экспериментальной оценки. Демонстрируется детальное знание и понимание автором современных представлений о механических свойствах и инструментах для их исследования. Рассмотрены особенности моделирования кристаллов и их механических свойств с использованием программного обеспечения CRYSTAL. Проиллюстрированы современные электронные дескрипторы для описания свойств нековалентных связей. Отдельное внимание уделяется описанию функции квантового электронного давления и индикатора фокусировки квантового давления. Обзор хорошо отражает существующий мировой уровень знаний по теме работы. Даже в терминологических аспектах работа соответствует международным стандартам IUPAC.

Во *второй главе* конкретизирована методика квантово-химических вычислений и указаны детали расчетов. Расчеты для кристаллических соединений проводились с помощью пакета CRYSTAL14 и CRYSTAL17, тогда как для ряда изолированных молекул применялась программа GAMESS R2 и MultiWFN. Проводилась оптимизация экспериментальных структурных данных, ссылки на которые приведены в тексте работы. Тщательно подобрана методика расчета (функционалы и базисные наборы). Приведены параметры сходимости. Выбор метода расчета обоснован хорошим согласием с имеющимися экспериментальными данными по структуре и электронной плотности кристаллов.

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

Первая часть главы посвящена исследованию изоструктурных галогенсодержащих кристаллов (дигалогенидов и гексагалогенбензолов)

при моделировании гидростатического сжатия с целью установления влияния типа нековалентных связей и галогена на их механические свойства. Важно, что на основе понимания особенностей структуры и связывающих взаимодействий дана интерпретация анизотропии линейной и одноосной сжимаемости. Значимыми являются установленные тенденции изменения анизотропии модулей упругости при моделировании гидростатического сжатия Hal_2 и C_6Hal_6 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Интересными представляются корреляции между электронными свойствами связей и их откликом на гидростатическое сжатие (сжимаемостью). Проведен расчет и анализ изменения квантового электронного давления в галогенсодержащих изоструктурных кристаллах при моделировании гидростатического сжатия. Контурные карты распределения квантового электронного давления для гексахлорбензола на основе экспериментальной и расчетной электронной плотности оказались практически идентичны. Особую значимость имеет сравнение сжимаемости химических связей разных типов с ростом гидростатического давления, реализованное на основе анализа величин квантового электронного давления. При этом было обнаружено, что галогенные связи могут обладать бóльшим потенциалом сжимаемости, чем аналогичные ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Вторая часть главы посвящена исследованию нитросоединений. Изучены пниктогенные связи $\text{N}\dots\text{O}$, для которых проведен сравнительный анализ влияния окружения (кристалл - изолированная молекула). Отдельное внимание уделено изучению связей и механических свойств кристаллов галогентринитрометанов $\text{Hal}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), характеризующихся как пниктогенными, так и галогенными связями. Важно, что анизотропия линейной и одноосной сжимаемости галогентринитрометанов обсуждается на основе понимания особенностей их структуры и связывающих взаимодействий. Значимыми являются установленные зависимости от химического состава (атома галогена) анизотропии модулей упругости и барические изменения сжимаемостей галогентринитрометанов. Ценным представляется вывод о том, что с ростом гидростатического сжатия галогентринитрометанов значения квантового электронного давления в критических точках галогенных связей $\text{O}\dots\text{Hal}$ изменяются сильнее пниктогенных связей $\text{O}\dots\text{N}$, и это говорит об их бóльшем потенциале сжимаемости.

Третья часть главы является наибольшей (27 страниц) и она посвящена исследованию кристаллов формиатов металлов $(\text{HCOO})_n\text{M}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Cd}$). Вычисленные пространственные зависимости линейной

сжимаемости указывают на наличие отрицательной линейной сжимаемостью α -(HCOO)₂Ca, (HCOO)₂Cd и HCOONa, что согласуется с имеющимися данными, полученными из экспериментальных упругих постоянных. Важно, что на основе анализа особенностей структуры в диссертации дана хорошая интерпретация результатам расчета направлений отрицательной сжимаемости, а также спрогнозированы диапазоны давления, в которых проявляется отрицательная линейная сжимаемость рассматриваемых формиатов металлов. Некоторые отличия вычисленных автором величин и направления отрицательной линейной сжимаемости от экспериментальных могут быть обусловлены тем, что экспериментальное определение упругих констант является проблемой. Поэтому может быть не совсем точной оценка на их основе отрицательной линейной сжимаемости относительно малой величины.

Интересно, что сопоставлены два альтернативных подхода к прогнозу отрицательной линейной сжимаемости: с помощью оценки модулей упругости и на основе изменений параметров кристаллической решетки. Для этих двух подходов в работе получены близкие величины давлений, при которых наблюдается отрицательная линейная сжимаемость, что свидетельствует о достоверности расчетов. Некоторые отличия могут быть связаны с точностью интерполяции энергии для расчета упругих констант, поскольку эффект отрицательной линейной сжимаемости мал и барическое поведение нелинейно. Показано, что в качестве инструмента анализа функция квантового электронного давления позволяет распознать ответную реакцию электронного континуума на гидростатическое сжатие. Анализ функции в критических точках связей показал, что связи Н...О более чувствительны к внешнему давлению, чем связи М...О; более «мягкие» связи Н...О обеспечивают большую компенсацию внутреннего напряжения, чем относительно «жесткие» связи. Важно, что автору удалось провести ранжирование связей в формиатах по наибольшим абсолютным и относительным изменениям квантового электронного давления при сжатии. Весьма интересными и значимыми являются корреляции барических изменений квантового давления в критических точках электронной плотности типа клетки и механических свойств формиатов. Установлено, что данные величины в кристаллах ранжируются в порядке, соответствующем их максимальному значению отрицательной линейной сжимаемости.

В *Заключении* сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

В *Приложениях* представлены длины и электронные свойства связей кристаллов и молекул нитросоединений, а также параметры ячеек кристаллов формиатов металлов при различных гидростатических давлениях.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Новые значимые научные результаты:

1. Теоретическая оценка механического поведения кристаллов на основе квантово-химического моделирования гидростатического сжатия впервые произведена для серий кристаллов C_6Hal_6 , Hal_2 , $Hal-C(NO_2)_3$ и $(HCOO)_nM$.

2. Впервые на основе анализа величин квантового электронного давления произведено сравнение сжимаемости химических связей разных типов с ростом гидростатического давления; обнаружено, что галогенные связи $Hal...Hal$ могут обладать бóльшим потенциалом сжимаемости, чем некоторые ван-дер-ваальсовы взаимодействия $Hal...Hal$.

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

4. Найдены новые структурные факторы, отвечающие за отрицательную линейную сжимаемость $\alpha-(HCOO)_2Ca$; спрогнозированы диапазоны давления, в которых проявляется отрицательная линейная сжимаемость $(HCOO)_nM$.

5. Впервые функция квантового электронного давления исследована как инструмент описания и прогноза механического поведения серии кристаллов $(HCOO)_nM$ с отрицательной линейной сжимаемостью.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась обращением к альтернативным методам теоретической оценки сжимаемости кристаллов, использованием широких серий кристаллических структур при оценке тенденций изменения их электронных свойств и применением современных методов моделирования кристаллической структуры, реализованных в профессиональном и апробированном программном пакете CRYSTAL17. Результаты моделирования, полученные в диссертационном исследовании, сопоставлялись с имеющимися данными, основанными на экспериментальных измерениях. В целом имеется разумное согласие с экспериментальными данными.

Публикации результатов. Основные результаты изложены в 12 научных работах. В их числе 4 публикации, индексируемые в международных наукометрических базах данных Scopus и/или Web of Science, а также 7 тезисов докладов на научных конференциях, из которых 5 являются международными.

Замечания по диссертационной работе:

1. В ряде случаев на рисунках не указаны кристаллографические оси (рис. 3.1, 3.22, 3.23, 3.34). На рис. 3.8 и 3.35 не указаны единицы измерения сжимаемости. Имеется опечатка на стр. 9: написано «изменений» вместо «измерений». Для формиата натрия в табл. 3.11 приведено значение сжимаемости -0.04 ТПа^{-1} , тогда как в табл. 3.15 представлено -0.05 ТПа^{-1} .
2. Для ясности лучше было написать «изменения электронных свойств этих связей», а не «изменения их электронных свойств» (стр. 7). В названии работы для ясности лучше было конкретизировать, что объекты исследования - галогенсодержащие кристаллы и кристаллические формиаты.
3. В приложении к работе было бы полезно для сравнения привести имеющиеся экспериментальные параметры ячеек кристаллических формиатов.
4. Весьма интересными и значимыми являются корреляции барических изменений квантового давления (в критических точках типа клетки) и механических свойств. Однако не вполне ясно является ли относительное барическое изменение квантового давления в пустотах рассматриваемых формиатов причиной или следствием для отрицательной линейной сжимаемости.

Указанные замечания в основном носят рекомендательный характер и не снижают общую высокую оценку и значимость работы.

Заключение по диссертационной работе. Полученные автором результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.4 «Физическая химия» (п. 4, 5, 10, 11) и являются научным достижением в области физической химии ряда молекулярных кристаллов, для которых установлены корреляции атомной и электронной структуры с механическими свойствами.

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а её автор Соболев Сергей Александрович заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Диссертация и отзыв обсуждены и одобрены на семинаре кафедры теоретической физики института фундаментальных наук КемГУ (протокол № 1 от 27.11.2023 г.).

Отзыв составлен:

доцент кафедры теоретической физики
института фундаментальных наук
Кемеровского государственного университета,
к.ф.-м.н., доцент

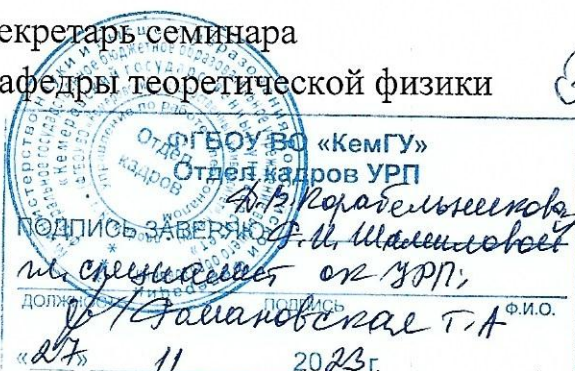
Д.В. Корабельников

председатель семинара,
заведующий кафедрой теоретической физики
института фундаментальных наук
Кемеровского государственного университета,
д.ф.-м.н., профессор

А.Б. Гордиенко

секретарь семинара
кафедры теоретической физики

Р.И. Шамилова



А.Б. Гордиенко,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет».

Почтовый адрес: 650000, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6

телефон: +7 (3842) 58-38-85, e-mail: rector@kemsu.ru, сайт: <https://kemsu.ru/>