

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27.12.2023 № 45

О присуждении Собалеву Сергею Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электронные свойства нековалентных связей в описании механических свойств молекулярных кристаллов» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 25 октября 2023 г. (протокол №45 П) диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Собалев Сергей Александрович, 25 декабря 1995 года рождения, в 2017 г. окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 04.03.01 «Химия». В 2019 г. соискатель с отличием окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 04.04.01 «Химия». В период с 2019 г. по 2023 г. обучался в очной аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 04.06.01. Химические науки.

Соискатель работает в должности младшего научного сотрудника научно-исследовательской лаборатории «Многомасштабное моделирование

многокомпонентных функциональных материалов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре теоретической и прикладной химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Барташевич Екатерина Владимировна, профессор кафедры теоретической и прикладной химии; ведущий научный сотрудник, заведующий научно-исследовательской лабораторией «Многомасштабное моделирование многокомпонентных функциональных материалов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:

Александров Евгений Викторович, доктор химических наук, и.о. заведующего кафедрой медицинской химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный медицинский университет»;

Шишкина Анастасия Васильевна, кандидат химических наук, заместитель директора по учебной и научной работе филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» в г. Северодвинске дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, в своем положительном отзыве, подписанном Корабельниковым Дмитрием Васильевичем, кандидатом физико-математических наук, доцентом, доцентом кафедры теоретической физики, Гордиенко Алексеем Болеславовичем, доктором физико-математических наук, профессором, заведующим кафедрой теоретической физики, и утвержденном Журавлевым Юрием Николаевичем, доктором физико-математических наук, профессором, первым проректором, указала, что актуальность темы диссертационного

исследования, а также новизна исследования сомнений не вызывает. 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. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

В отзыве ведущей организации указано, что полученные автором результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия; 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 ее автор Собалев Сергей Александрович заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 13 опубликованных научных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 12 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 статьи. В диссертацию включены результаты, полученные автором лично, авторский вклад в публикации составляет 26 стр. (1,6 п.л.). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Наиболее значимые научные работы соискателя по теме диссертации:

1. Bartashevich, E.V. The Common Trends for the Halogen, Chalcogen, and Pnictogen Bonds Via Sorting Principles and Local Bonding Properties / E.V. Bartashevich, Y.V. Matveychuk, S.E. Mukhitdinova, **S.A. Sobalev**, M.G. Khrenova, V.G. Tsirelson // Theoretical Chemistry Accounts. – 2020. – V. 139. – Article ID: 26. – 13 p. (13 c. / 2 c.) (Scopus/WoS)

2. Bartashevich, E.V. Variations of Quantum Electronic Pressure under the External Compression in Crystals with Halogen Bonds Assembled in Cl₃⁻, Br₃⁻, I₃⁻ Synthons / E.V. Bartashevich, **S.A. Sobalev**, Y.V. Matveychuk, V.G. Tsirelson // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2020. – V. 76, № 4. – P. 514–523. (10 c. / 3 c.) (Scopus/WoS)

3. Bartashevich, E.V. Simulation of the Compressibility of Isostructural Halogen Containing Crystals on Macro- and Microlevels / E.V. Bartashevich, **S.A. Sobalev**, Y.V. Matveychuk, V.G. Tsirelson // Journal of Structural Chemistry. – 2021. – V. 62, № 10. – P. 1607–1620. (14 c. / 4 c.) (Scopus/WoS)

4. Matveychuk, Y.V. Negative Linear Compressibility of Formate Crystals from the Viewpoint of Quantum Electronic Pressure / Y.V. Matveychuk, **S.A. Sobalev**, P.I. Borisova, E.V. Bartashevich, V.G. Tsirelson // Crystals. – 2023. – V. 13, № 7. – Article ID: 1147. – 18 p. (18 c. / 5 c.) (WoS)

На диссертацию и автореферат поступило 9 отзывов, все положительные:

1) **Чернышев Владимир Артурович**, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Замечание: В тексте автореферата (описание главы 2) слишком сжато изложены подробности *ab initio* расчетов – не упоминается точность расчета самосогласованного поля, двухэлектронных интегралов, частота сетки Монкхорста-Пака и т.п., что представляет интерес для специалистов в этой области.

2) **Гиричев Георгий Васильевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет». Без замечаний.

3) **Болдырева Елена Владимировна**, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник отдела физико-химических методов исследования ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». Замечание: Как экспериментатор, я не могу быть в полной мере удовлетворена, когда вижу в автореферате только расчетные данные, представленные в виде графиков и рисунков, без сравнения с теми данными, которые получены из экспериментов. Хотелось бы видеть такое сравнение данных. Хотелось бы также, чтобы и в выводах из работы сравнению данных, доступных ранее из эксперимента, и полученных в результате проведенных расчетов, было уделено больше внимания. Сейчас только в Выводе 3 экспериментальные данные как-то упоминаются.

4) **Акопова Ольга Борисовна**, доктор химических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательского института наноматериалов ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет». Замечание: В изложении материала наблюдаются стилистические неточности и некоторые опечатки.

5) **Жабанов Юрий Александрович**, доктор химических наук, доцент кафедры физики ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет». Замечание и вопросы: 1. В пункте 5 раздела «Научная новизна работы» присутствует фраза: «Впервые функция $QEP(r)$

исследована как инструмент описания и...». Считаю неудачным использование слова «исследована» в данном контексте. Думаю, что корректнее было бы говорить, что исследована применимость или возможности использования этой функции как инструмента описания и прогноза механического поведения кристаллов. 2. В формуле (2) (стр. 7) присутствует член $\gamma(r)$, значение которого не расшифровано. При этом в случае (1) дана расшифровка всех обозначений. 3. На странице 8 автореферата присутствует предложение: «Для кристаллов тринитрохлорметана ($\text{Cl}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$), тринитробромметана ($\text{Br}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$) и тринитройодметана ($\text{I}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$) наилучшими оказались расчеты, которые проводились методом RVE0/prob-TZVP (2012) для атомов C, N, O, Cl и Br и RVE0/prob-TZVP (2019) для атома I». Но не указано, на основании чего сделан вывод, что данные расчеты оказались наилучшими.

б) **Файзуллин Роберт Рустемович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследований Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». Замечание: Выражение «сжимаемость формиатов металлов» не совсем удачно. Сокращенную запись « α -(HCOO)₂Ca» или « β -(HCOO)₂Ca» я заменил бы на « α -фаза (HCOO)₂Ca» или « β -форма (HCOO)₂Ca». Аббревиатуру «NLC» для отрицательной линейной сжимаемости я бы заменил на «ОЛС».

7) **Слепухин Павел Александрович**, кандидат химических наук, руководитель группы рентгеноструктурного анализа ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук». Замечания и вопросы: 1. В чем принципиальная разница между галогенным Ван-дер-Ваальсовыми контактами и галогенными связями, если оба типа взаимодействий имеют нековалентную природу? 2. Учитывался ли вклад вращательно-колебательной компоненты в модель, и в каком виде? 3. На стр. 14 автореферата использован неверный термин «кристаллографическая ячейка». Следует использовать «элементарная ячейка» или «элементарная кристаллическая ячейка».

8) **Хренова Мария Григорьевна**, доктор физико-математических наук, профессор РАН, профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Без замечаний.

9) **Толстой Петр Михайлович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». Замечание: Положения, выносимые на защиту, сформулированы так, что опровергнуть их невозможно. Например, «свойства нековалентных связей разных типов... и их отклик на гидростатическое сжатие» – это, скорее, альтернативное название диссертации, чем защищаемое положение. На эту роль больше подходят основные выводы работы на стр. 19, которые сформулированы четко и хорошо отражают содержание работы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким уровнем компетентности в области исследований нековалентных связей и механических свойств кристаллических соединений и способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертации. Выбор ведущей организации обосновывается наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Собалева Сергея Александровича, что подтверждается публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **доказаны** различия в свойствах нековалентных связей разных типов (галогенных связей – тип II и соответствующих им ван-дер-ваальсовых взаимодействий – тип I) в их отклике на гидростатическое сжатие кристаллов;

– **найдена** тенденция снижения различий в анизотропии сжимаемости между изоструктурными галогенсодержащими кристаллами в рядах C_6Hal_6 , Hal_2 , $Hal-C(NO_2)_3$ ($Hal = Cl, Br$ и I) и $(HCOO)_nM^{n+}$ ($M^{n+} = Ca^{2+}$, Cd^{2+} и Na^+) с ростом их внешнего гидростатического сжатия.

– **установлено**, что информация об изменении квантового электронного давления в пустотах и на нековалентных связях важна для предсказания механического поведения кристалла;

– **предложены** критерии прогнозирования отрицательной линейной сжимаемости на основе изменения квантового электронного давления в пустотах и на нековалентных связях в кристаллах формиатов натрия, кадмия, кальция (α, β -формы) при их гидростатическом сжатии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– **доказано**, что при гидростатическом сжатии кристаллов изменение квантового электронного давления в критических точках электронной плотности зависит от типа нековалентной связи и ее направленности;

– **применительно к проблематике диссертации** впервые **использована** функция квантового электронного давления, характеризующая изменение средней внутренней энергии бесконечно малого объема электронного континуума при локальной деформации, изменяющей этот объем без изменения его формы;

– **раскрыта** природа анизотропных изменений в кристаллах при их изотропном сжатии на разных уровнях: а) геометрическом – в относительном расположении эквивалентных фрагментов и росте/сокращении длин связей; б) физическо-химическом – в величинах анизотропии модулей упругости и ориентации осей максимального и минимального сжатия кристалла; в) электронном – в изменении квантового электронного давления на связях и в пустотах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

– **представлены** полученные в рамках исследования модели систем с рассчитанными модулями упругости, изменяющимися при внешнем гидростатическом сжатии, которые могут быть использованы для прогнозирования свойств кристаллических материалов;

– **определены** оптимальные параметры сходимости при оптимизации равновесной геометрии серий изоструктурных галогенсодержащих кристаллов C_6Hal_6 , Hal_2 , $Hal-C(NO_2)_3$ ($Hal = Cl, Br$ и I) и формиатов натрия, кадмия, кальция (α, β -формы);

– **создана** система оценки относительной сжимаемости химических связей разных типов при гидростатическом сжатии кристаллов;

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

– достоверность результатов обеспечивается **использованием** альтернативных методов теоретической оценки сжимаемости кристаллов;

– **применением** расширенных выборок кристаллических структур при оценке тенденций изменения их электронных свойств при моделируемом сжатии;

– используемая **теория** функционала электронной плотности хорошо воспроизводит структуру и свойства кристаллов с органической компонентой;

– **установлено** соответствие результатов компьютерного моделирования структуры кристаллов представленным в литературе экспериментальным данным;

Личный вклад соискателя состоит в поиске равновесной геометрии кристаллической структуры формиатов металлов, моделировании их гидростатического сжатия, расчете тензора упругости и получении

собственных значений модулей упругости; расчете электронных характеристик для всех рассмотренных в работе кристаллов, в том числе: электронной плотности и ее градиентов, положительно определенной плотности кинетической энергии, квантового электронного давления, индикатора концентрации квантового давления; в анализе и интерпретации полученных результатов. Подготовка публикаций полученных результатов проводилась совместно с соавторами.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию целостной исследовательской работы, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, и взаимосвязи выводов с целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия:

5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температур и давлений.

11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы.

- 1) Что подразумевается под нековалентными связями?
- 2) Почему в названии работы указано «Электронные свойства нековалентных связей»? Помимо электронных есть еще какие-то свойства связей?
- 3) Как были получены экспериментальные данные о длинах связей, для которых проводилось сравнение? Как проходил эксперимент?
- 4) Что было отправной точкой для дальнейшего моделирования? Данные рентгеноструктурного анализа?
- 5) Что такое критические точки электронной плотности?
- 6) Почему квантовое электронное давление называется квантовым?
- 7) Учитывали ли в работе другие полиморфные модификации формиатов?

8) Рассматривались ли в качестве потенциальных объектов сравнения при исследовании отрицательной линейной сжимаемости хорошо известные ковалентные органические сетки и металорганические каркасные сетки?

Соискатель Собалев Сергей Александрович ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел свою аргументацию:

1) В нашем случае, нековалентные связи – это связи, в которых атом с электрофильным центром является носителем названия одной из групп периодической таблицы химических элементов; это такие связи, как пниктогенные, галогенные и др.

2) Подразумевалось исследование изменений электронных свойств нековалентных связей при моделировании сжатия кристалла.

3) Эксперимент был не наш. Экспериментальные значения кристаллографических параметров элементарных ячеек и длин связей были взяты из кристаллографической базы данных.

4) Да, для кристаллических объектов исследования брались данные рентгеноструктурного анализа из кристаллографической базы данных.

5) Критические точки электронной плотности – это точки в электронном континууме, в которых градиент электронной плотности равен нулю. Есть 4 типа критических точек с определенной сигнатурой – критические точки ядер, критические точки связей, критические точки клеток и циклов – и они расположены в соответствующих местах.

6) Квантовым оно называется из-за того, что характеризует именно точечное изменение давления электронного континуума, то есть, например, изменение в критических точках электронной плотности на химических связях.

7) Нет, рассматривались только альфа- и бета-формы формиата кальция. В литературе не были обнаружены данные о наличии у других модификаций отрицательной линейной сжимаемости у формиатов кальция, а основной целью исследования формиатов металлов был анализ свойств кристаллов с отрицательной линейной сжимаемостью.

8) Это потенциально хорошая идея. Планируется разработать дескриптор, который позволит выявлять подобные свойства с помощью машинного обучения, анализируя большое количество кристаллических структур.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой содержится научно обоснованное решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии – 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 $(HCOO)_nM^{n+}$ ($M^{n+} = Na, Ca, Cd$).

На заседании 27 декабря 2023 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии в части новых знаний о взаимосвязи атомной и электронной структуры с механическими свойствами в рядах галогенсодержащих молекулярных кристаллов и формиатов металлов присудить Собалеву С.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 6 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: «за» – 21, «против» – 0.

Председатель диссертационного
совета 24.2.437.03

Винник Денис Александрович

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.437.03

Созыкин Сергей Анатольевич

Дата оформления заключения 27 декабря 2023 г.