

УТВЕРЖДАЮ

Проректор - начальник Управления
научной политики и организации
научных исследований Московского
государственного университета имени
М.В. Ломоносова



А.А. Федянин

2019 года

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Голова Андрея Анатольевича

**«Взаимосвязь сорбционных и геометрико-топологических
кристаллоструктурных свойств цеолитов и каркасных координационных
полимеров»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04. – физическая химия

Диссертация Голова А.А. состоит в комплексном исследовании обширного класса кристаллических структур органических, неорганических и гибридных соединений, объединяемых наличием систем пор до 20 Å включительно. Соединения, попавшие по своим геометрико-топологическим характеристикам в этот класс (цеолиты, металл-органические полимеры, гипотетические аллотропные модификации углерода), могут являться эффективными сорбентами, молекулярными ситами, химическими датчиками, газовыми контейнерами и катализаторами. Таким образом, поставленная автором цель диссертации (установление взаимосвязи между геометрическими параметрами, структурными особенностями и сорбционными свойствами существующих и гипотетических микропористых веществ с их последующей систематизацией в оригинальных базах данных, а также разработка специализированных программ для автоматизации геометрико-топологического анализа структур) является актуальной.

Структура диссертации классическая. Во введении рассмотрены общие вопросы, касающиеся актуальности работы, сформулированы ее цели и задачи, положения, выносимые на защиту, подчеркнута научная новизна и практическая значимость исследования, сформулирован личный вклад автора.

В Главе 1 (литературный обзор) представлен анализ литературных данных по структурам известных и гипотетических микропористых кристаллических веществ (в том числе цеолитов, металлоорганических координационных полимеров и упорядоченных 3-периодических аллотропных модификаций углерода), а также кристаллических ионных проводников. Рассмотрены принципы выделения вторичных строительных единиц, формирующих каркасы

таких соединений; отмечена роль структуронаправляющих агентов (СНА) для направленного синтеза микропористых материалов описаны методические приемы поиска стериически подходящих для конкретных задач СНА. Рассмотрены современные экспериментальные и численные подходы к определению характеристик пористости кристаллических структур, в том числе, с помощью анализа функции распределения электронной плотности в кристалле. Описана концепция описания структуры вещества с позиций теории графов и атомных сеток, рассмотрен метод тайлинга для разбиения и исследования трехмерного пространства пористых структур. Отмечена роль разбиения Вороного для анализа свободного пространства кристаллической структуры. В качестве замечания к этой главе необходимо отметить излишнюю лаконичность автора в ряде разделах: так, общее описание важного класса кристаллических ионных проводников занимает в диссертации всего 1 страницу (включая иллюстрацию), а описание класса упорядоченных углеродных материалов, включая основные принципы их синтеза – всего 2 страницы диссертации (также включая иллюстрации). Тем не менее, список цитируемых источников актуален и представлен. Видно, что диссертант хорошо знаком с необходимыми теоретическими представлениями, изложенными в Главе 1 и способен практически их применять в своей работе.

В Главе 2 (экспериментальная часть) дается описание объектов и методов исследования рецензируемой квалификационной работы, приводятся основные полученные результаты. В качестве объектов исследования были выбраны для анализа 14563 кристаллические структуры, в том числе 18 калий - ионных кристаллических проводников, 239 цеолитных каркасных соединений состава SiO_2 , 522 аллотропных гипотетических модификаций углерода и 13725 металл - органических координационных полимеров. Для их анализа диссертант использовал следующие методы исследования: анализ сетки Вороного с переменным радиусом зонда для поиска периодических систем каналов; расчет геометрии пор и каналов в структуре с помощью модифицированных полиэдров сеток Вороного с последующей их топологической классификацией; метод декомпозиции структуры на строительные единицы с помощью созданного диссертантом алгоритмом кластеризации; сборку новых металл-органических каркасных структур автоматическим топологическим генератором с использованием созданной при участии диссертанта баз данных RCSR; энергетическую оптимизацию геометрии структур цеолитов и металл-органических каркасов с помощью межатомных потенциалов по программе GULP. Описан интерфейс созданных диссертантом баз данных SACADA (Samara Carbon Allotrope Database) и SBUD (Structural Building Units Database). В качестве замечания к этой части диссертации опять-таки отметим чрезмерную лаконичность подачи материала. Так, при описании модели межатомных потенциалов диссертант просто приводит две ссылки на используемые наборы силовых полей, однако не дает никакой информации об особенностях этих моделей и качестве воспроизводства кристаллических структур этими наборами.

В Главе 3 (обсуждение результатов) приводится основной анализ полученных автором результатов, что позволяет сформулировать 5 основных выводов диссертационного исследования. В частности, проведена апробация расчета пористости для 70 структур металлорганических координационных полимеров и продемонстрировано, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными величинами, полученные методом газосорбционной порометрии и более ранними теоретическими оценками. Проведенный

анализ геометрических характеристик свободного пространства среди представительной выборки металлоорганических координационных полимеров позволил разделить эти соединения на три большие группы: плотноупакованные, клатратные и пористые. Проведена топологическая систематика систем каналов различной размерности, также установлена взаимосвязь сорбционных и геометрико-топологических характеристик полостей и каналов. Диссертант выделил 8187 уникальных строительных единиц в структурах металлоорганических координационных полимеров. Сформулированы рекомендации для направленного дизайна новых структур микропористых сорбентов. Эти рекомендации были практически реализованы при тестовом проектировании трех новых гипотетических структур (на основе всего лишь одной сетки и 4-ех строительных единиц). Выделено 44 потенциальных микропористых сорбента среди 522 гипотетических структур аллотропов углерода. Проведен анализ топологии пространства и каналов цеолитов, на примере цеолита ISC-2 продемонстрирована методика поиска структуронаправляющего агента для его синтеза. Показана принципиальная возможность использования авторских методик для предварительных экспрессных расчетов энергетических барьеров и карт катионной миграции в калий – ионных проводниках.

Таким образом, можно отметить, что содержание реферируемой диссертации изложено в логически последовательной форме. Стиль изложения в целом четкий и ясный, хотя, как было отмечено выше, часто страдает излишним лаконизмом. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ.

Тем не менее, в ходе обсуждения и анализа диссертации Голова А.А. у рецензентов возникли следующие замечания по существу работы:

1. Замечание, касающееся используемых двух наборов потенциалов межатомного взаимодействия (раздел 2.2.4). Диссертант никак не комментирует выбор именно этих, причем совершенно не похожих друг на друга наборов. Если набор работы [213], очевидно использует высоко-ионное приближение, то набор [214] должен оперировать зарядами на атомах, существенно меньшими их валентностей. Как тогда во втором случае соблюдается баланс зарядов для разных стехиометрических соотношений в конкретных соединениях? Сравнивались ли результаты расчета одного соединения с помощью разных наборов? Какова точность предсказания известных кристаллических структур при использовании этих наборов? К сожалению, обо всех этих особенностях используемых расчетных моделей приходится догадываться буквально «между строк» лаконичного авторского текста, что вызывает определенное огорчение.

2. Диссертант не приводит ни гиперссылки на созданные с его участием программные продукты ChannelAnalyser и MORsDEcomposer, ни описаний работы этих программ. Между тем, развернутая инструкция по использованию этих, очевидно, исключительно полезных для анализа кристаллических структур программных продуктов, украсили бы диссертационную работу. То же самое касается утверждения автора (стр. 59) о преимуществе предлагаемой им методики оценки геометрических характеристик свободного пространства над альтернативными подходами. Эти преимущества желательно было бы отразить в главе 2 несколькими тестовыми примерами.

3. В выводе 3 (стр. 89) утверждается, что карты катионной миграции были рассчитаны для 18 структур К-ионных кристаллических проводников, однако никаких карт в работе не представлено.

4. В таблице 3 (страница 47) в качестве источников структурных данных для 522 гипотетических 3-х мерных периодических аллотропных модификаций углерода упомянуто 422 литературных источника. Очевидно, их можно было бы привести (если не в списке литературы, то в виде отдельного приложения или, хотя бы, гиперссылки на соответствующий электронный документ). В противном случае эту информацию невозможно использовать.

Из замечаний по оформлению работы выделим следующее:

- 1) Диссертант никак не расшифровывает многочисленные сокращения в тексте (например, каркасов цеолитов, либо тайлингов), считая это само собой разумеющимся. Тем не менее, классификационные таблицы этих сокращений, безусловно, позволили бы читателям лучше ориентироваться в материале автора.
- 2) Не всегда ясно авторство иллюстраций (например, рис. 14, 17, 31, 34 и т.д.). Это оригинальные рисунки диссертанта или они заимствованы из цитируемых в тексте работ?
- 3) В символах пространственных групп (см. таблицы в приложениях) курсивом принято выделять только буквы, но не цифры; обозначение инверсионных осей следует записывать с чертой над цифрой, а не сбоку. Знак ангстрема (Å) также не принято выделять курсивом.
- 4) Диссертант не указывает, какие именно программы для визуализации кристаллических структур он использовал при оформлении многих своих структурных иллюстраций.
- 5) Определенное недоумение вызывает рисунок 50. Во-первых, из подрисуночной подписи следует, что сравнение данных, полученных по методике диссертанта, идет с результатами работы *Ongari et al* (2017); вместе с тем в легенде ссылка идет на совершенно другую работу (*Eremin et al*, 2018). Непонятна и размерность оси абсцисс на рис. 50б. Обозначение $\text{см}^3/\text{см}^3$ является не совсем корректным с точки зрения размерности (вероятно, проценты были бы более правильными).

Сделанные замечания в основном носят рекомендательный характер, касаются стиля и некоторых неточностей изложения материала и не снижают общей положительной оценки, как самой диссертации, так и ее научной и практической значимости. Таким образом, проведенный анализ диссертационной работы Голова Андрея Анатольевича, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – «физическая химия» показал следующее:

1) Диссертационная работа Голова А.А., посвященная исследованию обширного класса кристаллических структур органических, неорганических и гибридных соединений, вносит существенный вклад в материаловедение, структурную кристаллографию, а также химию и физику твердого тела. Работа выполнена автором самостоятельно, актуальна, полученные результаты отличаются научной новизной и практической ценностью, достоверностью и обоснованностью.

2) В работе создана наиболее полная в мире база данных, содержащая информацию по структуре и свойствам аллотропов углерода; предсказаны потенциально новые сорбенты; создана методика направленного поиска структуронаправляющих агентов с целью синтеза цеолитов с заданной топологией каркасов; предложен метод декомпозиции структур координационных полимеров на строительные единицы, что позволило выполнить пробный дизайн трех новых гипотетических структур.

3) Полученные результаты могут быть использованы в учебном процессе, в частности в курсах лекций для кристаллографов, материаловедов, химиков и физиков, занимающихся твердым телом.

4) Все выводы, сделанные в работе, четко сформулированы и доказаны. Защищаемые положения в диссертации не вызывают сомнений.

5) Результаты работы опубликованы в 7-ми статьях в рецензируемых журналах и доложены на 6-ти конференциях российского и международного уровня. Автором получено 3 свидетельства о государственной регистрации баз данных.


6) Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы. Основные материалы диссертации, аргументация защищаемых положений и выводы в полной мере отражены в автореферате.

Доклад Голова А.А. по материалам диссертационной работы был заслушан и обсужден 28 марта 2019 года на расширенном заседании кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова (протокол № 02/19 от 28/03/2019).


Таким образом, диссертация Голова А.А. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, соответствующую всем критериям и требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года. Автор диссертации, Голов Андрей Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – физическая химия.

Даем согласие на обработку персональных данных.


Заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук, профессор РАН

 Н.Н. Еремин

Профессор кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук, профессор

 Е.Л. Белоконева

Заместитель декана Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе, доктор геолого-минералогических наук, профессор

 Е.А. Вознесенский

15 августа 2019 года.