

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Голова Андрея Анатольевича на тему:

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 Андрея Анатольевича посвящена поиску взаимосвязи между топологическими и физико-химическими (главным образом, сорбционными и ион-проводящими) свойствами таких групп веществ, как цеолиты, металл-органические координационные полимеры, аллотропные модификации углерода и калий-ионные проводники. Путем топологического анализа автор анализировал геометрию и свойства этих материалов. Объектом исследования являлись пустоты в этих объектах. Задача, сформулированная в диссертации, относится к области исследований, лежащих на стыке кристаллографии, топологического анализа, физической химии и материаловедения. Ее актуальность определяется тем, что в последние годы топологический подход к решению многих кристаллохимических проблем, в том числе дизайна новых кристаллических структур, помог найти их прорывные решения.

Одной из фундаментальных проблем стала проблема создания функциональных материалов с комбинированными свойствами.

Особо стоит отметить, что помимо топологического анализа автор выполнил ряд задач по программированию и составлению баз данных. Им были составлены базы данных SACADA, CaCh и DSBU. На сегодняшний день умение решать кристаллохимические задачи и при этом работать с программным кодом, как известно, делает специалиста-материаловеда поистине бесценным. Необходимо отметить, что результаты работы представлены в 8 статьях, часть из которых опубликованы в престижнейших международных журналах с высоким импакт-фактором.

В **первой главе** автор проводит обзор исследуемых материалов, дает информацию о методах экспериментального определения пористости и численных методах изучения пористых структур. Описываются методы топологического описания структур с позиции теории графов, с использованием тайлинга, а также с использованием разбиения Вороного.

Во **второй главе** автор описывает объекты исследования, описывает выбор системы каналов, приводит источники данных – международные базы данных. В этой главе даются разработанные автором численные алгоритмы классификаций структур по системам каналов и их кластеризация.

В **третьей главе** автор сопоставляет полученные значения пористости металл-органических координационных полимеров с экспериментальными значениями, анализирует каркасы МОКП по объемной доле свободного пространства, выполняет топологический анализ систем каналов МОКП, проводит декомпозицию структур МОКП

на каркасные единицы. Также в этой главе автора систематизирует данные о пористости всех известных аллотропов углерода, рассматривая в качестве строительных единиц тайлы.

Отдельным пунктом работы стоит топологический анализ цеолита ISC-2 и выбор структуронаправляющего агента для синтез этого цеолита исходя и анализа полости каркаса этого цеолита.

Последний пункт работы посвящен изучению калий-ионных проводников. Методом анализа сетки Вороного автор определяет возможные пути миграции катионов калия, и сравнивает их с результатами, полученными другими методами.

Конечно, как всякая работа, диссертация А.А. Голова не лишена отдельных недостатков.

1. Представляется, что часть работы, посвященная калий-ионным проводникам могла бы быть раскрыта в работе полнее. В части 1.2 «Кристаллические ионные проводники» автор явно недостаточно описывает эту широчайшую группу материалов. В теоретических методах анализа карт миграции автор не упоминает о таком методе их анализа как построение карт сумм баланса валентностей. Часть 3.6 также вызывает некоторые вопросы. Рис. 87 не содержит кристаллографических осей и для восприятия очень труден. В подписи к рисунку написано, что это карта электронной миграции, однако не ясно, где проходят пути миграции, кроме того, что обозначают черные шары на рисунке? В целом, рисунок выглядит просто как изображение структуры. Не совсем ясно также как автор рассчитывал энергию барьеров. Кроме того, хотелось бы получить пояснение по табл. Пб – не ясно, где здесь данные автора, а где литературные данные.

Вопрос по поводу кристаллографических осей является общим ко многим рисункам – автор во многих местах их не приводит, что делает их трудными для восприятия.

2. Неплохо было бы дать формулы, по которым автор рассчитывал второй момент инерции и главные моменты инерции полости.

3. На рис. 71a автор утверждает, что около одной трети аллотропов углерода кристаллизуются в тетрагональной пространственной сингонии. Между тем, на рис. 71b тетрагональные пространственные группы отсутствуют. Просьба дать пояснение.

4. В работе автор говорит о проведенных вычислениях оптимизации геометрии и расчете энергии структур цеолитов и МОКП в рамках метода молекулярной механики, однако в тексте диссертации не удалось найти результатов этих вычислений.

5. Крайне важным для методов топологического анализа является проблема учета структурного беспорядка. К примеру, при подборе молекул, стабилизирующих каркасы МОКП, стабилизация может быть достигнута путем различных ориентировок этой молекулы в разных ячейках. Хочется узнать мнение автора по этому вопросу.

6. По прочтению диссертации от меня ускользнул метод определения объема порового пространства. Не ясно, каким образом автор определял размер внутрискелетной полости и каким образом строился тайлинг, например на рис.34б.

Все сделанные замечания не затрагивают существа диссертационной работы А.А. Голова, которая представляет собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Результаты работы являются новыми, оригинальными, не имеют аналогов и своевременно опубликованы в рецензируемых журналах. Анализ диссертации и опубликованных работ А.А. Голова свидетельствует о высокой актуальности темы исследования, обоснованности научных положений и выводов.

В заключении надо отметить, что диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 ("Физическая химия") и удовлетворяет требованиям ВАК РФ п. 9 нового положения "О порядке присуждения ученых степеней", установленного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Работа актуальна и перспективна в полученных результатах, которые опубликованы в 8-ти статьях, трех свидетельствах о государственной регистрации баз данных и шести тезисах докладов, есть новизна, практическая и научная значимость, и ее автор Голова А.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - «Физическая химия».

Волков Сергей Николаевич,
Кандидат химических наук,
специальность 02.00.04 – физическая химия,
Старший научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов
им.И.В. Гребенщикова Российской академии наук
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Тел. +7(812)328-07-02, e-mail: s.n.volkov@inbox.ru

Я, Волков Сергей Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

14.08.2019

Подлинность подписи Волкова С.Н.

удостоверяю.

ВРИО

Зм. директор

Т.А. Здравко

