

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
Фёдорова Игоря Александровича

«Проявление межмолекулярных взаимодействий в структурных, электронных и механических свойствах молекулярных кристаллов полициклических ароматических углеводородов, энергетических материалов и аминокислот»,
представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук
по специальности 1.3.8 –Физика конденсированного состояния

Актуальность темы. Диссертационная работа Фёдорова Игоря Александровича посвящена исследованию влияния давления на структурные, механические и электронные свойства ряда молекулярных кристаллов посредством корректного описания ван-дер-ваальсового взаимодействия атомов. В последнее время к данным силам стали проявлять повышенный интерес, так как они ответственны за взаимодействие между собой нанотрубок, листов графена, а также наномашин. Данные силы также вносят вклад во взаимодействие между белками. Таким образом, в настоящее время системы, в которых ван-дер-ваальсовое взаимодействие играет ключевую роль, представляют большой фундаментальный и практический интерес.

Методы исследования. В настоящей диссертации для решения поставленных задач использовались вычислительные методы, основанные на теории функционала электронной плотности. Равновесные состояния молекулярных кристаллов рассчитаны программой Quantum ESPRESSO с использованием ультрамягких псевдопотенциалов Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) в базисе плоских волн. Программа CRYSTAL, применялась для расчетов электронного строения молекулярных кристаллов с использованием полноэлектронных базисных наборов гауссова типа. Структурные и электронные свойства димеров полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) исследовались с использованием программы CRYSTAL. Для учета ван-дер-ваальсового взаимодействия использовалась схема DFT-D3(BJ).

Научная новизна и практическая значимость исследования.

1. Вычислительная схема DFT-D3(BJ), на примере кристалла коронена, была впервые использована для определения структурных параметров органических молекулярных кристаллов. Данная схема впервые применена для исследования влияния давления на структурные свойства энергетического материала триаминотринитробензола (ТАТБ). Показано хорошее согласие с экспериментальными данными. Это продемонстрировало применение данной схемы для исследования свойств кристаллов, состоящих из крупных органических молекул, в том числе и с учетом высокого давления.

2. Впервые в рамках схемы DFT-D3(BJ) выполнен расчет равновесных конфигураций кристаллов ПАУ и исследовано влияние давления на их структурные параметры данных кристаллов.
3. Впервые в рамках DFT-D3(BJ) выполнено систематическое исследование электронного строения молекулярных кристаллов ПАУ, энергетических материалов и аминокислот под давлением.
4. Вычислены полные наборы упругих постоянных молекулярных кристаллов ПАУ, энергетических материалов, аминокислот и систематически исследована их анизотропия сжимаемости в рамках использования схемы DFT-D3(BJ).
5. Впервые в рамках схемы DFT-D3(BJ) вычислены скорости и давления детонации энергетических материалов.
6. Впервые с использованием схемы DFT-B3(BJ) определены фононные спектры нафталина под давлением.

Полученные результаты представляют самостоятельный интерес, а также могут использоваться для создания различных моделей, описывающих структурные, механические и электронные свойства молекулярных кристаллов. Закономерности, полученные при исследовании упругих характеристик углеводородов, энергетических материалов и аминокислот, представляют интерес для более глубокого понимания роли межмолекулярного взаимодействия в механических свойствах и могут быть обобщены на более широкий спектр молекулярных кристаллов. В силу того, что ван-дер-ваальсовое взаимодействие играет ключевую роль в наноструктурах, полученные результаты имеют большое значение при конструировании материалов с заданными характеристиками.

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается внутренней непротиворечивостью полученных результатов и их согласием с экспериментальными данными.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, в котором приведены основные результаты и выводы. Она изложена на 314 страницах машинописного текста, включая 109 рисунков и 82 таблицы. Библиография включает 378 наименований.

Во **введении** излагается суть проблемы, связанной с исследованием структурных, механических и электронных свойств молекулярных кристаллов, представлено ее современное состояние, сформулированы цели и задачи работы, новизна и практическая значимость, защищаемые положения, апробация, личный вклад автора.

В **первой главе** выполнен анализ имеющейся литературы, посвящённой методам учета ван-дер-ваальсового взаимодействия в рамках первопринципных вычислений, структур кристаллов и димеров. Кратко изложены основные теоретические и экспериментальные результаты, выполненные к настоящему времени для молекулярных кристаллов углеводородов, энергетических материалов и аминокислот. Описаны экспериментальные данные, полученные при исследовании влияния давления

на структурные параметры. Изучены экспериментальные данные об упругих свойствах молекулярных кристаллов.

Вторая глава посвящена современному состоянию возможностей компьютерного моделирования в физике твердого тела и современного материаловедения. Представлены основные положения теории функционала плотности.

В третьей главе определены равновесные конфигурации для димеров полициклических углеводородов, и влияние этих конфигураций на энергию взаимодействия и распределение плотности электронов между димерами. Рассмотрены характерные представители полициклических углеводородов: нафталин ($C_{10}H_8$), антрацен ($C_{14}H_{10}$), тетрацен ($C_{18}H_{12}$), пентацен ($C_{22}H_{14}$), пирен ($C_{16}H_{10}$), перилен ($C_{20}H_{12}$) и коронен ($C_{24}H_{12}$).

В четвертой главе приведены результаты исследования моноклинных фаз молекулярных кристаллов нафталина и антрацена, являющимися типичными линейными углеводородами. Давление представляет собой мощный инструмент исследования внутреннего строения кристаллов. Исследование отклика кристалла на механические деформации помогает лучше понять связь между его структурой и свойствами. Изучается влияние гидростатического давления на параметры решеток, а полученные данные используются для определения упругих свойств кристаллов. Также анализируется энергетическое и пространственное распределение электронов.

В пятой главе приведены результаты исследования структурных и электронных свойств кристаллических энергетических материалов. Исследовано влияние давления на структурные параметры, энергетическое и пространственное распределение электронов энергетических материалов. Выполнен анализ сжимаемости данных соединений. Так как молекулы энергетических материалов имеют как планарную, так и непланарную структуру, то это представляет дополнительный интерес для понимания роли сил Ван-дер-Ваальса в молекулярных кристаллах.

В шестой главе приведены результаты исследования влияния гидростатического давления на структурные и электронные свойства кристаллов аминокислот. Определены полные наборы упругих постоянных, что позволило вычислить основные упругие свойства данных кристаллов.

В целом диссертация И.А. Фёдорова является законченным исследованием, представляет собой решение актуальных задач, объединённых общим подходом, обеспечивающим возможность преодоления сложностей расчёта сил ван-дер-ваальсового взаимодействия атомов.

Замечания по работе

В тексте диссертации встречаются опечатки и неточности.

- На стр. 8, в пункте 6 написано DFT-**V**3(BJ) вместо DFT-**D**3(BJ);

- на стр. 93 в первой строке «Выводов к Главе 3» опечатка в слове «единого»;

- на стр. 43 во втором абзаце, незаконченное предложение.

- на стр. 246, подпись под таблицей 69 «Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных...». В указанной таблице нет экспериментально полученных значений упругих постоянных, есть только постоянные, вычисленные двумя различными методами.

Есть вопросы к интерпретации некоторых вещей. Так в 1 главе на стр. 37 наталкиваешься на фразу: «...молекулярные кристаллы имеют много дефектов, а так как для точного определения упругих постоянных необходимо использовать крупные образцы, то, следовательно, это приводит к увеличению количества дефектов и ухудшению точности».

По поводу этого утверждения следует заметить, что упругие постоянные зависят не от общего количества дефектов, а от их концентрации в кристалле. Насколько сильно влияние дефектов на упругие постоянные рассматриваемых кристаллов об этом в диссертации не написано. В то же время проводится сравнение экспериментально полученных упругих постоянных для *реальных* кристаллов с дефектами, и вычисленных автором для *идеальных* кристаллов без дефектов. При этом различия между величинами некоторых упругих постоянных полученных экспериментально и теоретическими рассчитанными, в некоторых таблицах достигают 38% (см. в таблице 5.14 на стр. 205, значения постоянной C_{44}) и даже 500% с противоположным знаком (см. таблицу 5.17 на стр. 208 значения постоянной C_{46}). Справедливости ради следует заметить, что в этой таблице величины указанной постоянной полученные экспериментально у различных авторов отличаются более чем на порядок.

Общее заключение.

По теме диссертации опубликовано 23 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации или приравненных к ним (из них 13 статей в зарубежных научных журналах, индексируемых в «Web of Science» первого и второго квартала, и 2 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются в «Web of Science», 1 статья в сборнике трудов международной конференции, включенная в библиографическую базу данных цитирования «Scopus»).

Результаты диссертационного исследования прошли удовлетворительную апробацию на конференциях разного уровня.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации и результаты проведённого исследования.

Уровень решённых задач соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора физико-математических наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационное исследование Фёдорова Игоря Александровича «Проявления межмолекулярных взаимодействий в структурных, электронных и механических свойствах молекулярных кристаллов полициклических

ароматических углеводов, энергетических материалов и аминокислот» является завершённой научно-квалификационной работой, которая по критериям актуальности, научной новизны, обоснованности и достоверности выводов соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней». Диссертант, Фёдоров Игорь Александрович, заслуживает присуждения ему учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент



Медведев Николай Николаевич

Доктор ф.м.-н. (01.04.07 – физика конденсированного состояния),
Доцент.

Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», кафедра Естественных наук, заведующий кафедрой, профессор.

659305, Сибирский федеральный округ, Алтайский край, г. Бийск, улица имени Героя Советского Союза Трофимова, 27

Телефон (8-963-502-58-06)

nm42@rambler.ru

