

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Беляева Сергея Николаевича «Структура и свойства субнаномеровых кластеров магния и их реакционная способность в синтезе Гриньера», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия (химические науки)»

Нанокластеры магния потенциально могут иметь достаточно широкий спектр применения: в различных химических процессах, как материал для хранения водорода, в качестве подложки для формирования наноразмерного бездендритного натрия и др. Однако препятствием на пути практического использования нанокластеров магния, как и других подобных объектов, является неопределенность их характеристик. Действительно, физико-химические свойства нанокластеров и наночастиц слишком сильно отличаются от свойств как молекул, так и от кристаллов и во многом определяются их атомным строением. В этой связи остро стоит вопрос об определении характеристик наноразмерных объектов. Для решения этой задачи используются разнообразные методики как экспериментальные, так и расчетные. При этом расчетные методики могут позволить получить характеристики быстропротекающих процессов с участием нанокластеров, либо выявить такие параметры, измерение которых невозможно экспериментальными методами.

В диссертации С.Н.Беляева методами квантово-химического моделирования с использованием функционала электронной плотности определены особенности атомной структуры, электронного строения, термодинамические и спектральные характеристики свободных кластеров Mg_n , $n = 2-80$. Кроме того, установлены структура адсорбционных комплексов алкилгалогенидов на кластерах Mg_n и некоторые параметры адсорбции, а также термодинамические и кинетические параметры элементарных стадий образования реактива Гриньера из этилбромида на тех же кластерах и влияние на них растворителей. На мой взгляд, наиболее интересным и важным результатом диссертации С.Н.Беляева является установление влияния растворителя на кинетику образования реактива Гриньера на кластерах магния. Как правило, такие эффекты исследуются экспериментально, но в данной работе задача успешно решается численными методами.

Актуальность, новизна, научная и практическая значимость работы С.Н. Беляева не вызывают сомнений. Достоверность полученных данных обоснована использованием современных расчетных методов и согласием результатов расчетов, выполненных разными методами. Полученные данные достаточно полно обсуждены, а выводы - корректно сформулированы. Положения, выносимые на защиту, убедительно доказаны.

Следует отметить некоторые недостатки работы и изложения материала:

1. На стр. 11 авторефера приведен Рис. 2. В тексте сказано, что на нем «проводится сравнение межатомных расстояний в оптимизированных синглетных кластерах Mg_2-Mg_{32} с распределением межатомных расстояний в кластерах со структурой идеального кристалла и

Mg₂₇₉.» Однако в действительности приведены только гистограммы распределения межатомных связей для кластеров Mg₂₋₃₂, рассчитанных различными методами. Так как же соотносятся распределения связей Mg-Mg в кластерах и идеальном кристалле?

2. Насколько уместно вводить понятие «запрещенная зона» для малоатомных кластеров?

3. На стр. 12 написано, что на Рис.5 представлены графики ИК-спектров. В действительности на этом рисунке приведены колебательные спектры для ряда кластеров Mg.

4. На стр.17 на Рис.11 приведена немонотонная зависимость изменения общей энергии для реакции EtMg_nBr → EtMgBr + Mg_{n-1} от n – числа атомов в кластере. Можно ли говорить о какой-либо квазипериодичности этого процесса? Если ответ положительный, то с чем это может быть связано?

Вышесказанные замечания и вопросы не ставят под сомнение основные научные и практические результаты докторской работы. По своей актуальности, научной новизне объему и практической значимости проведенные исследования соответствуют требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, отраженным в пп. 9-11, 13, 14, «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в редакции от 01.10.2018 г., а ее автор - Беляев Сергей Николаевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (химические науки).

Даю согласие на обработку моих персональных данных, связанных с защитой докторской диссертации и оформлением докторского дела С.Н.Беляева.

Д.Ф.-м.н., специальность 01.04.17 –
химическая физика, горение и взрывы,
физика экстремальных состояний вещества,
заведующий лабораторией химической
физики наноструктур ФГБУН
Федерального исследовательского центра
химической физики им. Н.Н.Семёнова
Российской академии наук
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.4
тел. +7 499 137-29-51
факс +7 495 651-21-91
www.chph.ras.ru

Гришин Максим Вячеславович
grishin@chph.ras.ru

03 июня 2021 года

Подпись Гришина М.В. заверяю
Ученый секретарь ФИЦХФ РАН, к.ф.-м.н.

Ларичев М.Н.

