

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Шугурова Сергея Михайловича** «Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Рукопись изложена на 305 страницах, включая 40 рисунков, 99 таблиц и списка цитируемой литературы из 454 наименований.

Содержание работы представлено в форме: введение, обзор литературы (первая глава), экспериментальная часть и собственные результаты исследований (вторая глава), обсуждение результатов (третья глава), концепция термической устойчивости газообразных ассоциатов (четвертая глава), выводы.

Изучение термодинамических и структурных характеристик неорганических соединений принадлежит к числу фундаментальных задач химии, решение которых является главным условием развития теории химической связи. В то же самое время термодинамические и молекулярные константы необходимы при решении практически всех вопросов, связанных с технологией получения и эксплуатацией функциональных материалов, работающих в экстремальных условиях. В связи с этим особое значение приобретают высокотемпературные масс-спектральные исследования, позволяющие получать наиболее полный объем термодинамической информации, без которой становятся бессмысленными точные расчеты химических равновесий многокомпонентных систем, особенно, с участием газовой фазы, необходимые при разработке современных технологических процессов.

Рассматриваемая диссертационная работа связана, главным образом, с синтезом газовой фазы с определенным молекулярным составом в процессе парообразования различных многокомпонентных оксидных, галогенидных, карбидных, сульфидных систем и определением стандартных энталпий образования сложных свободных молекул (по терминологии диссертанта газообразных «неорганических ассоциатов») для решения фундаментальной задачи - поиска эмпирических закономерностей в изменении термодинамических характеристик этих молекул от их состава. В химии термодинамические и структурные данные играют ключевую роль при описании свойств индивидуальных соединений и являются незаменимыми при моделировании химических процессов с их участием. Геометрические и термодинамические параметры свободных молекул составляют фундамент

современной химии, а накопление и систематизация этой информации открывает возможность для поиска новых веществ с определенным набором полезных свойств – химических, физических, биологических и т.д. В связи с этим, цель диссертационной работы С.М. Шугурова «Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе» представляется **актуальной, своевременной и научно-практически значимой**.

Диссертационная работа может быть охарактеризована как экспериментально-расчетная, так как для решения поставленных задач автором выбраны методы масс-спектрометрии и квантовохимического расчета.

Во **введении** говорится, что первостепенным условием термодинамического моделирования высокотемпературных процессов является знание состава газовой фазы исследуемой системы и термодинамических характеристик ее компонентов. Однако решить, с достаточной степенью точности, эти две задачи из-за отсутствия необходимой информации не всегда удается даже с привлечением современных экспериментальных методов исследования и теоретических кванто-химических расчетов. В связи с этим возникает необходимость в разработке новых сравнительных методов расчета неорганических соединений, основанных на использовании экспериментальных данных для других веществ и реакций, которые по своему составу и строению сходны с рассматриваемыми. Но для решения этой задачи нужен большой объем экспериментальных данных по термодинамическим характеристикам индивидуальных веществ. Анализ всех этих проблем позволил С.М. Шугурову сформулировать этапы своей работы – экспериментально найти термодинамические характеристики большого числа неорганических веществ в газовой фазе и совместно с известными литературными данными выявить общие закономерности в изменении их значений. Эти задачи, безусловно, **сложные, но важные, своевременные и интересные**.

Первая глава диссертации посвящена анализу известных работ по исследованию парообразования различных классов химических соединений. Здесь основное внимание уделяется составу газовой фазы, строению и термодинамическим характеристикам сложных молекул, которые присутствуют в насыщенном паре. Сложным молекулам, которые в нашей и зарубежной литературе часто называют комплексными, С.М. Шугуров дал собственное название – газообразный неорганический ассоциат, и который должен соответствовать определенным требованиям. Например, ассоциат должен

состоять не менее чем их трех атомов и один из атомов должен быть более электроотрицательным по отношению к двум другим. Диссертантом рассмотрено порядка четырехсот работ по исследованию термодинамических и структурных характеристик «газообразных неорганических ассоциатов» с координационными числами 2, 3, 4. Методика масс-спектрального исследования и собственные экспериментальные данные приведены **во второй главе диссертации**. Здесь же сообщается о программных комплексах, которые использовались в квантовохимических расчетах структур и молекулярных параметров экспериментально полученных молекул. Необходимо отметить, что многие квантовохимические расчеты выполнялись на достаточно высоком уровне с использованием современного варианта метода функционала плотности DFT M06 и MP2.

Научная новизна диссертационной работы не вызывает сомнений. Шугуров С.М. впервые экспериментально определил стандартные термодинамические характеристики более 50 сложных молекул в газовой фазе. Для получения такого объема научной информации диссертанту пришлось количественно исследовать порядка двадцати двух- и трехкомпонентных систем в широком интервале температур. Необходимо отметить, что определение состава газовой фазы и абсолютных величин парциальных давлений представляет собой очень сложную экспериментальную задачу. Например, в масс-спектре газовой фазы, одной из изученных диссидентом систем $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Mo}$ зафиксировано более 14 ионов, пики которых налагаются друг на друга, что делает расшифровку масс-спектра и определение 9 молекулярных форм насыщенного пара казалось бы, на первый взгляд, практически невозможной. Однако, диссидент решает стоящую перед ним проблему достаточно успешно благодаря использованию методики снижения энергии ионизирующих электронов и прекрасной юстировки масс-спектрометра. Можно отметить простой, но достаточно эффективный методический прием увеличения парциального давления кислорода в эффузионной камере, который связан с добавлением в исследуемую оксидную систему диоксида кремния. Данный методический подход позволил в газовой фазе систем $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{Mo(W)}$ синтезировать значительные количества сложных оксидов и определить их термодинамические характеристики. Следует отметить, что этот прием эффективен, когда речь не идет об исследовании термодинамических характеристик конденсированной фазы. Большую часть стандартных энталпий

газовых реакций, в силу ряда причин, диссертант рассчитывал по третьему закону термодинамики, но для подобного расчета необходимы знания структур и молекулярных констант свободных комплексных молекул («газообразных неорганических ассоциатов»). Однако эти данные для многих ассоциатов отсутствовали, в связи с этим диссертантом были выполнены необходимые квантовохимические расчеты и впервые получены молекулярные и структурные параметры всех сложных молекул. Причем все структуры, синтезированных в газовой фазе свободных молекул, были оптимизированы для нахождения равновесных геометрий с последующим расчетом колебательных спектров. Этот большой объем расчетной работы слабо отражен в диссертационном исследовании. Например, для молекул $TiMoO_3$ ($TiWO_3$), $TiMoO_4$ ($TiWO_4$) термодинамические функции были вычислены для двух структур в разных спиновых состояниях. Эта часть исследований интересна и с чисто научной точки зрения, она расширяет наши знания в области теории химической связи и строения неорганических свободных молекул.

Большой объем экспериментальных данных по стандартным энталпиям образования сложных молекул в газовой фазе позволил диссертанту не только дополнить известные линейные зависимости энталпий атомизации «кислородных ассоциатов» от энталпий атомизации анионобразующих оксидов (Лопатин С.И. Журнал общей химии. 2007. 77. 11 С. 1761), но и построить подобные зависимости для изокационных рядов ванадия, титана, церия и показать, что подобные линейные зависимости характерны и для комплексных галогенидов и сложных карбидов. Особого внимание заслуживает предложенное диссертантом объединение термохимических данных для сложных оксидов в газовой фазе в зависимость - **энталпия атомизации «кислородного ассоциата» от энталпий атомизации катион и анионобразующих оксидов.** Значение этой зависимости трудно переоценить, так как она дает возможность с хорошей точностью оценивать энталпии атомизации еще экспериментально не исследованных кислородных соединений. В работе показано, что подобная зависимость может быть построена и для хлоридных комплексных молекул.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обусловлена большим объемом исследований и применением комплексного подхода – экспериментального метода высокотемпературной масс-спектрометрии и квантовохимических расчетов достаточно высокого уровня. В диссертационной

работе С.М. Шугурова получили дальнейшее развитие неорганическая химия, химия парообразного состояния и метод масс-спектрометрии.

Работа в целом производит впечатление **законченного, фундаментального исследования**, выполненного на современном научном уровне и, несомненно, имеет хорошие теоретические и прикладные перспективы. Следует подчеркнуть и высокий quartile и импакт фактор журналов, в которых опубликованы основные результаты исследований.

Несмотря на очевидные достоинства, работа и статьи, опубликованные автором по теме исследования, вызывают ряд вопросов и замечаний.

1. Рукопись диссертационной работы оформлена, не достаточно аккуратно, часто встречаются опечатки (например, стр. 18; в ссылке [60] половина авторов представлена с инициалами, а половина без; на стр.96 опечатка в размерности теплоемкости; на стр.101 в реакции 2.23 не указан стехиометрический коэффициент). На стр. 148 есть ссылка на уравнение 2.2, но такого уравнения в тексте нет. Непонятно, что это за ссылка [405] (стр.174) и какое отношение она имеет к процессу ионизации оксидных молекул, на стр.139 приведен ион V_4O^+ действительно ли такой ион был зарегистрирован в системе оксид олова, оксид германия и V_2O_5 ? Непонятно, что изображено или напечатано на стр.193 рукописи. В ссылке [240] фамилия официального оппонента написана с ошибкой. Часто названия таблиц и подписи к рисункам находятся на разных страницах с самими таблицами и рисунками. В своей работе диссертант много внимания уделяет анализу строения свободных молекул, но изображения структур «слепые» на них трудно рассмотреть символы химических элементов. Подписи к рисункам 3.14 и 3.15 не соответствуют самим рисункам. Отмеченная небрежность в оформлении рукописи затрудняет, в некоторой степени, чтение этой интересной работы.
2. В диссертационной работе С.М. Шугуров свободные молекулы практически всегда называет газообразными, безусловно, это жаргон. Нет газообразных молекул, как нет и жидкогообразных и твердообразных, а есть молекулы в газовой фазе. В газовой электронографии есть удачный термин – свободные молекулы, который используется и в масс-спектрометрии. Называть температуру 298,15 К стандартной это неточность, которая, к сожалению, встречается довольно часто даже в серьезных изданиях. Есть стандартное состояние, когда термодинамические величины отнесены

только к давлению 1 атм и данной температуре, есть еще нормальные условия. Температуры 298,15 К и 0 К это **базисные температуры** или условно выбранные температуры.

Текст диссертационной работы перегружен большим количеством таблиц, которые, по мнению оппонента, без ущерба его содержанию можно было разместить в приложении. Вместо этих таблиц, которые по своему объему занимают 3-4 страницы, следовало бы привести первичный экспериментальный материал: масс-спектры газовой фазы, их изменение в зависимости от времени и состава, кривые эффективности ионизации и т.д. и т.п.

3. Практически все экспериментальные данные получены С.М. Шугуровым исследованием состава газовой фазы над двух- или трехкомпонентными системами, однако ни разу в тексте не упоминается состав конденсированной фазы, от которого целиком и полностью зависит молекулярный состав газовой фазы. Правда, иногда есть упоминание, что с течением времени меняется масс-спектр насыщенного пара, то есть состав газовой фазы, за счет преимущественного испарения, какого либо летучего компонента. В связи с этим возникают два вопроса: сохраняется ли равновесие в газовой фазе при изменении состава конденсированной фазы, и соответствуют ли измеряемые интенсивности ионных токов (парциальные давления) одному и тому же составу конденсированной фазы. Но самое главное, отсутствие данных по составу конденсированной фазы делает невозможным повторение аналогичных экспериментов другими исследователями.
4. Почему диссертант стандартные энталпии газофазных реакций рассчитывал практически только по третьему закону термодинамики, полностью игнорируя второй закон, несмотря на большой температурный интервал исследований, который иногда доходил до 350 К (система $V_2O_3 - SiO_2 - W$). Вопрос этот достаточно серьезный, так как сходимость расчетов по второму и третьему законам термодинамики служит, в такого рода работах, основным критерием точности получаемых термодинамических характеристик. Жаль, что диссертант в своей работе не привел рассчитанные им значения энтропий газофазных реакций, анализ которых мог бы лишний раз убедить оппонента в достоверности и точности квантовохимических исследований выполненных С.М. Шугуровым.

Большинство отмеченных замечаний носит рекомендательный характер, не ставит под сомнение достоверность результатов и корректность выводов и не снижает **общей высокой оценки** работы. Диссертационная работа демонстрирует высокую квалификацию и научный профессионализм автора. Опубликованные автором работы по теме диссертации и автореферат правильно и достаточно полно передают ее содержание. Результаты исследований прошли апробацию на научных форумах Российского и международного уровня. Работы Шугурова С.М. хорошо известны специалистам и высоко оцениваются.

В целом, по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости результатов, диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями от 21. 04.2016 г. №335) предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор Шугуров Сергей Михайлович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Алиханян Андрей Сосович
доктор химических наук (02.00.04-физическая химия),
профессор

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Российской Академии Наук

Заведующий лабораторией физических методов
исследования строения и термодинамики
неорганических соединений
Тел. 8 495 952 07 87, 8 495 955 48 18
Эл. почта info@igic.ras.ru aikhhan@igic.ras.ru

Подпись руки тов. Алиханяна АС

УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. канцелярией ИОНХ РАН

