

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Морховой Елизаветы Александровны «Комбинированные кристаллохимические и квантово-химические методы прогнозирования новых суперионных проводников», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертация посвящена разработке и применению комбинированных кристаллохимических и квантово-химических методов для предсказания новых суперионных проводников с катионными одно- и двухзарядными носителями (Li^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) и анионными носителями заряда O^{2-} в проводниках со структурой перовскита, колумбита, а также в молибдатах редкоземельных элементов $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$.

Актуальность работы не вызывает сомнений в силу хорошо известной потребности в получении кристаллических материалов с высокой ионной проводимостью для создания новых аккумуляторов повышенной емкости и срока эксплуатации, а также твердооксидных топливных элементов.

Работа производит прекрасное впечатление в связи с использованием набора из трех теоретических «инструментов» разного уровня для исследования материалов с ионной проводимостью. Во-первых, это пакет TorosPro для кристаллохимического анализа, разрабатываемый руководителем соискателя. Во-вторых, зарубежный пакет softBV молекулярно-механического типа. И наконец, повсеместно используемый, популярный квантово-механический пакет VASP для исследования твердых тел. Первые два подхода успешно использованы для (1) предварительной оценки топологии (размерности) свободного пространства кристалла для определения возможной сети каналов миграции ионов, (2) оценки энергетики миграции. В «финале» используется VASP для прямого расчета энергии (активации) миграции иона. Наиболее ценно то, что предсказанные в таком подходе параметры транспорта ионов согласуются с экспериментальными данными.

Замечание 1. Предложенный в работе подход предполагает, что для успешной диффузии иона по материалу необходим достаточно «просторный» канал. Таким образом, мы заранее не предполагаем наличие эстафетного механизма ионного транспорта, тогда как, например, в случае аниона кислорода легко себе представить именно такой вариант. Возможно, в работе этот вариант и присутствует, особенно в расчетах по ТФП в пакете VASP, где можно учесть релаксацию решетки. Однако, в автореферете об этом ничего не сказано.

Замечание 2. Вызывает вопросы т.н. метод «валентных усилий связи» (ВУС). Само название метода вызывает недоумение из-за того, что (1) метод валентных связей - это хорошо известный, хотя и сейчас почти не используемый, классический квантово-механический подход в построении волновой функции и уравнений самосогласованного поля подобных уравнениям Хартри-Фока. Поэтому, пакет softBV крайне неудачно, как мне кажется, назван зарубежными авторами методом валентных связей. А в русском переводе добавление слова «усилие» усугубляет ситуацию. Что значит валентное усилие? А ведь на деле речь идет просто о молекулярной механике с одним из множества вариантов т.н. силового поля на основе двухцентровых эмпирических потенциалов

взаимодействия между атомами. Лучше было бы просто использовать без перевода название пакета.

Данные замечания, конечно, никак не умаляют результаты диссертационной работы, которая является завершённым исследованием, выполненным на высоком научном уровне. По научной новизне, теоретической и практической значимости представленная диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор, Морхова Елизавета Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

доктор химических наук
по специальности 1.4.4 – Физическая химия,
главный научный сотрудник,
руководитель группы теоретической
и вычислительной химии твердого тела,
ФГБУН «Институт химии твердого тела и
механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук».

Зильберберг Игорь Леонидович
21 октября 2022 г.

630090 г. Новосибирск,
ул. Кутателадзе 18
+7(383) 332-40-02*1169,
zilberberg@solid.nsc.ru

Подпись И.Л. Зильберберга заверяю
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН
Доктор химических наук



Т.П.Шахтшнейдер

Согласен на обработку персональных данных

И.Л. Зильберберг