ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.012.01

НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения

науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело №\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 26.10.2016 № 16

О присуждении Папуловскому Евгению Сергеевичу, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «93Nb ЯМР кристаллография как метод исследования строения Nb-центров в оксидных Nb-катализаторах» по специальностям 02.00.04 «физическая химия» и 02.00.15 «кинетика и катализ», принята к защите 29.06.2016, протокол № 8, диссертационным советом Д 003.012.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, приказ о создании диссертационного совета от 02.11.2012 №714/нк.

Соискатель Папуловский Евгений Сергеевич, 1989 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет. В 2016 году соискатель окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), ведомственная принадлежность ФАНО России.

Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Диссертация выполнена в группе твердотельной ЯМР спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Научные руководители ― кандидат физико-математических наук, Шубин Александр Аркадьевич, старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, и доктор химических наук, Лапина Ольга Борисовна, ведущий научный сотрудник группы твердотельной ЯМР спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Марьясов Александр Георгиевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии и физики свободных радикалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН);

2. Зырянов Владимир Васильевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории интеркаляционных и механохимических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ― Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского Отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), г. Екатеринбург, в своём положительном заключении, подписанном Кузнецовым Михаилом Владимировичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией квантовой химии и спектроскопии, Зуевым Михаилом Георгиевичем, доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником лаборатории оксидных систем, и Медведевой Надеждой Ивановной, доктором физико-математических наук, главным научным сотрудником лаборатории квантовой химии и спектроскопии, указала, что диссертация «93Nb ЯМР кристаллография как метод исследования строения Nb-центров в оксидных Nb-катализаторах» полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям, а её автор, Папуловский Евгений Сергеевич, заслуживает присвоения искомой степени.

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 13, из них 9 тезисов докладов на конференциях, работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях - 4. Общий объём публикаций соискателя составляет приблизительно 4 печатных листа. Авторский вклад в опубликованных работах составил 70%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1) Evgeniy Papulovskiy, Alexandre A. Shubin, Victor V. Terskikh, C. Pickard, and O. Lapina. Theoretical and experimental insights into applicability of solid-state 93Nb NMR in catalysis // Physical Chemistry and Chemical Physics. ― 2013. ― V. 15. ― pp. 5115-5131.

2) Evgeniy Papulovskiy, Dzhalil F. Khabibulin, Victor V. Terskikh, Eugene A. Paukshtis, Valentina M. Bondareva, Aleksandr A. Shubin, Andrey S. Andreev, and Olga Lapina. Effect of Impregnation on the Structure of Niobium Oxide/Alumina Catalysts Studied by Multinuclear Solid-State NMR, FTIR, and Quantum Chemical Calculations // J. Phys. Chem. C. ― 2015. ― V. 119 (19). ― pp 10400-10411.

3) О.Б. Лапина, Д.Ф. Хабибулин, Е.С. Папуловский, А.А. Шубин, Ю.К. Гуляева. Строение цирконий-силикатных стекловолокон и Pt-катализаторов на их основе по данным ЯМР спектроскопии твердого тела // Журнал структурной химии. ― 2013. ― Т. 54. ― стр. 152-166.

4) Папуловский Е.С., Шубин А.А., Лапина О.Б. Расчет стыковки нанокристаллических блоков по грани (111) в низкотемпературных метастабильных оксидах алюминия // Журнал структурной химии. ― 2016. ― Т. 57. ― стр. 321-327.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, от д.ф.-м.н. Козловой С.Г., содержит следующие замечания:

1) Cтр. 23. Написано: «..также прослеживается корреляция между анизотропией и асимметрией тензора химического сдвига 93Nb для рассчитанных частиц». По определению: корреляция – это есть взаимосвязь двух (или более) случайных (независимо измеренных) величин, и изменения значений одной (или нескольких) из этих величин приводит к систематическому изменению значений другой величины (или других величин). Анизотропия химического сдвига и параметр асимметрии тензора химического сдвига – это величины, которые определяются одним и тем же взаимодействием, и одним и тем же окружением резонирующего ядра. Можно ли анизотропию химического сдвига и параметр асимметрии тензора химического сдвига, которые определяются из одного и того же спектра, рассматривать как случайные и независимо измеренные величины?

2. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», от проф. по кафедре радиофизики, д.ф.-м.н. В.И. Чижика, содержит следующие замечания:

1) Диссертационная работа не имеет существенных недостатков, однако можно отметить, что некоторые положения, выносимые на защиту (особенно первое, третье и пятое), сформулированы неудачно (они не носят дискуссионного характера, то есть не имеют признака «положения»). Частично этот недостаток компенсируется в выводах.

2) Автореферат оформлен в соответствии с требованиями ВАК, однако, объём его несколько завышен. В автореферате отсутствуют ссылки на публикацию тезисов докладов.

3. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», от доцента кафедры ядерно-физических методов исследования, к.ф.-м.н. М.Г. Шеляпиной, содержит следующие замечания:

1) В автореферате никак не прокомментирован тот факт, что все расчёты велись без учёта спин-орбитального взаимодействия, однако для тяжёлых ядер релятивистские эффекты могут внести заметную поправку в величину химического сдвига. И хотя из представленной на Рис. 2 корреляции между вычисленными и экспериментальными параметрами спектра 93Nb ЯМР для серии ниобиевых соединений можно сделать вывод, что для 93Nb данный вклад не является существенным, в самом тексте автореферата это не отражено.

4. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук, от заведующего лабораторией ядерного магнитного резонанса, д.ф.-м.н. Волкова В.И. (без замечаний).

5. Из Иркутского национального исследовательского технического университета, от проф., заслуженного деятеля науки РФ, д.х.н. Воронова В.К. (без замечаний).

6. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, от д.ф.-м.н. Лукзена Н.Н. (без замечаний).

7. Из Института исследования твёрдого тела им. Макса Планка, от к.х.н. Мудраковского И. (без замечаний).

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обоснован одним из профильных направлений института, соответствующим теме диссертации; официальных оппонентов ― их высокой квалификацией и значительным опытом работы в области магнитного резонанса, материаловедения и механосинтеза сложных оксидных соединений, включая катализаторы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложен способ определения параметров ЯМР сложных экспериментальных 93Nb ЯМР спектров, использующий в качестве одного из этапов их теоретический расчёт методом GIPAW;

доказана перспективность использования метода GIPAW для расчётов параметров спектров ЯМР ядра ниобий-93, определена его точность;

уточнены экспериментальные корреляции между ЯМР параметрами ядра 93Nb и строением его локального окружения в оксидных ниобиевых соединениях;

предложено строение NbOx центров при разных концентрациях ниобия на гранях (110) и (100) на поверхности γ-Al2O3; представлены корреляции между 93Nb ЯМР параметрами и локальным строением поверхностных центров, найденные при моделировании частиц NbOx на поверхности γ-Al2O3.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

проведены расчёты магнитного отклика оксидных соединений ниобия методом GIPAW и выполнено сопоставление с экспериментальными результатами;

изучено влияние термически активированной подвижности окружающих атомов на усреднение параметров спин-гамильтониана ядра 93Nb поверхностных ниобиевых центров.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определена точность вычисления параметров ЯМР 93Nb методом GIPAW на примере соединений с известной структурой;

проведена калибровка метода GIPAW на основе сопоставления экспериментальных данных по химическим сдвигам и теоретических результатов вычисления параметров тензора магнитного экранирования ядра 93Nb;

уточнены и расширены экспериментальные корреляции между ЯМР параметрами ядра 93Nb и строением его локального окружения в оксидных ниобиевых соединениях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

теоретические результаты сопоставлялись с экспериментальными на каждом этапе исследования, рассчитывались параметры ЯМР соединений от простых структур до сложных соединений, в работе предлагаются структуры, вычисляются их ЯМР параметры и сопоставляются с экспериментальными данными;

использованы данные и выводы, полученные ранее другими авторами по данной тематике;

уточнены имеющиеся в литературе интерпретации экспериментальных данных и выводы, допущенные ранее другими авторами в близких по тематике работах.

Личный вклад соискателя состоит в: участии в постановке задач, анализе имеющихся литературных данных, обработке и интерпретации спектров, проведении квантовохимических расчётов, обработке и обобщении полученных данных, а также в апробации результатов и подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация Е.С. Папуловского полностью соответствует требованиям к диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении учёных степеней.

На заседании 26.10.2016 диссертационный совет принял решение присудить Папуловскому Евгению Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 «физическая химия» и 02.00.15 «кинетика и катализ».

При проведении тайного голосования, диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 8 докторов наук по специальности 02.00.04 «физическая химия» и 9 докторов наук по специальности 02.00.15 «кинетика и катализ» рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за ― 17, против ― 0, недействительных бюллетеней ― 0.

|  |  |
| --- | --- |
| Заместитель председателя  диссертационного совета, д.х.н. | Б.С. Бальжинимаев |
|  |  |
| Учёный секретарь  диссертационного совета,  д.х.н., профессор РАН | О.Н. Мартьянов |

26.10.2016