

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Туровцева Владимира Владимировича** на тему “*Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур*”, представленную к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 — “Физическая химия”.

Актуальность темы исследований.

Для оптимизации химических процессов и поиска новых эффективных технологий требуется достаточно точная информация о свойствах веществ от геометрических характеристик до энергетических и термодинамических параметров в широком диапазоне температур и давлений. Исходя из указанных требований, необходимая информация о свойствах в полном объеме может быть получена на основании комбинации эффективных расчетных методик, использующих реперные данные. В связи с вышесказанным, разработка надежных моделей и методов прогнозирования характеристик соединений, их реализация в программных комплексах, определение надежных значений свойств еще не изученных веществ являются актуальными задачами научного поиска.

Структура диссертации.

Диссертация содержит введение, шесть глав, заключение и выводы. и приложения. Библиографический список содержит 514 наименований. Общий объем диссертации составляет 373 страницы.

Введение содержит обоснование актуальности темы, формулировки цели, научной новизны и практической значимости диссертационного исследования.

В главе 1 содержится обзор литературы по методам теоретического исследования. Особое внимание в обзоре уделено теории функционала плотности (DFT) и квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) Бейдера – методах, на которых основаны основные результаты, содержащиеся в диссертации.

Глава 2 "Анализ топологии электронной плотности молекул и радикалов в рамках «квантовой теории атомов в молекуле»" содержит исследование электронного строения “реперных” молекул, каковыми являются *n*-алканы, *n*-нитроалканы, и “реперных” *n*-алкильных и *n*-нитроалкильных радикалов. В этой главе исследована дальность распространения индуктивных эффектов, обоснована фрагментация молекул и радикалов, введены и обоснованы понятия переносимых, частично непереносимых и уникальных

групп. Приведены выражения для расчёта экстенсивных свойств в аддитивных моделях с минимальной ошибкой.

Глава 3 "Понятие «неспаренный электрон», свойства «неспаренного электрона», «радикального центра» и «свободной валентности» в рамках модели QTAIM" содержит введение количественных мер понятий «неспаренный электрон» и «свободная валентность». В этой главе исследовано влияние электронной плотности неспаренного электрона на энергию фрагментов и полную энергию радикального центра. Показано, что электронная плотность неспаренного электрона оказывает дестабилизирующее воздействие на все атомные группировки, включающие “часть неспаренного электрона”.

Глава 4. "Развитие квантовомеханического подхода к определению термодинамических свойств" содержит оценку погрешностей расчета геометрического строения, частот колебаний и анализ разных степеней свободы. Предложена модель определения термодинамических свойств с учётом ангармонизма. Исследованы связи между параметрами модели и видом фрагмента. Проведены массовые расчеты гармонических и ангармонических частот, потенциальных и структурных функций и их вкладов в термодинамические свойства.

Глава 5. "Определение термодинамических свойств веществ в рамках предложенной квантовомеханической ангармонической модели" содержит итоговые значения термодинамических свойств для нитроалканов, алкильных и нитроалкильных радикалов, найденные в рамках предложенной модели. Выполнено сопоставление результатов диссертанта с известными расчетными и экспериментальными данными.

Глава 6. "Развитие феноменологического подхода к определению термодинамических свойств с квантовых позиций. Принципы построения феноменологических моделей" содержит исследование методологии и прогностических возможностей аддитивных моделей. Автором изучены возможные пути повышения точности прогноза экстенсивных свойств и дан пример компенсации систематической ошибки. Рассмотрение ограничено примером стандартной энтальпии образования.

Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций.

1. Изучено распределение электронной плотности *n*-нитроалканов, *n*-алкильных и *n*-нитроалкильных радикалов в рамках QTAIM и детализировано деление атомных групп на переносимые, частично переносимые и уникальные группы. Указаны соответствующие количественные меры, позволяющих классифицировать группы и моделировать из них новые соединения;
2. Выполнен анализ феноменологических аддитивных моделей расчета свойств, показано происхождение методических ошибок и даны рекомендации по устранению (или минимизации) этих ошибок. Обоснованы схемы фрагментации и расчёта экстенсивных свойств соединений.

3. Введены количественные меры, соответствующие понятиям «неспаренный электрон», «свободная валентность», «радикальный центр». Впервые неспаренному электрону и свободной валентности поставлены в соответствие доли электронной плотности атомного бассейна и отнесены физические свойства, связанные с этой долей;
4. Проведен сравнительный анализ точности наборов «метод/базис», используемых при квантовохимических расчетах, применительно к определению структурных, электронных, энергетических, спектроскопических и термодинамических свойств веществ. Показано происхождение ограничений этих моделей;
5. Предложена модель расчета термодинамических свойств многоатомных веществ в широком температурном интервале с учётом ангармонизмов. Теоретически обоснован метод расчета геометрических, спектроскопических и электронных свойств соединений.
6. Выполнены расчеты термодинамических свойств выбранных реперных соединений, $C^{\bullet}H_2(CH_2)_nCH_3$, $CH_3(CH_2)_nNO_2$ и $C^{\bullet}H_2(CH_2)_nNO_2$, большая часть свойств получена впервые. Впервые найдены температурные зависимости энталпии разрыва связи C-H в интервале 298-1500 K;
7. Найдено общее решение торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида в плоских волнах; определены 224 потенциальные и 91 структурная функция внутреннего вращения выбранных реперных соединений. Найдены переносимые обобщенные параметры и указана привязка этих параметров к виду фрагмента.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Научные положения и выводы диссертанта получены на основе корректного использования методов квантовой теории, статистической физики и вычислительной математики. Результаты диссертанта в разумной мере согласуются с имеющимися в текущей литературе данными, полученными другими исследователями другими методами.

Значимость для науки и производства результатов, полученных автором диссертации.

Результаты работы могут быть использованы для решения обширного класса актуальных проблем, таких как прогнозирование термодинамических свойств и реакционной способности веществ с учётом внутренних степеней свободы, согласование и экспертиза экспериментальных данных, полученных разными исследователями.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.

Полученные в диссертации результаты целесообразно использовать в

учебном процессе по специальным курсам типа “Квантовая химия”, “Физическая химия”, “Математическое моделирование” для студентов старших курсов университетов, обучающихся по направлениям “Физика”, “Химия”, “Прикладная математика”. Кроме того, результаты диссертации могут быть использованы в исследованиях веществ, находящихся под воздействием экстремальных температур, давлений в проектных организациях и институтах РАН (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН и др.).

Замечания по работе

1. В работах И.Г. Каплана (International Journal of Quantum Chemistry, 2007, **107**, 2595–2603) и М.Ф. Сарры (Физика твердого тела, 2012, **54**, 1237–1243) содержится существенная критика теории функционала плотности. В обзоре литературы диссертанта не содержатся ссылки на указанные работы и, соответственно, нет ответа на вопрос о том, в какой степени указанная критика может отразиться на результатах диссертанта.
2. При расчёте термодинамических свойств веществ в рамках предложенной диссидентом модели корректно учитываются вклады внутренних степеней свободы, однако помимо внутренних степеней свободы имеются и межмолекулярные взаимодействия, которые могут давать существенный вклад в конденсированном состоянии вещества. К сожалению, диссидентом не рассмотрен вклад межмолекулярных взаимодействий в термодинамические свойства исследованных веществ.
3. Имеются также некоторые погрешности в оформлении работы (в основном, в библиографии), в терминологии (к примеру, термин “ангармоническое приближение” неоднозначен) и др.

Отмеченные недостатки не затрагивают основных результатов работы и не изменяют общей положительной её оценки. Автореферат полно и точно отражает содержание диссертации. В целом, диссидентская работа В.В. Туровцева выполнена на высоком научном уровне, содержит решение важных и трудных поставленных задач. При их решении диссидент продемонстрировал должную квалификацию.

Содержание работы соответствует специальности 02.00.04 “Физическая химия”. Основные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах и докладывались на российских и международных научных конференциях.

Оценивая работу В.В. Туровцева “Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в

широком интервале температур" в целом, считаю, что по уровню проведённых исследований, новизне полученных результатов и их значимости представленная диссертация полностью соответствует требованиям ВАК. Более того, совокупность результатов диссертанта открывает принципиально новые возможности в прогнозировании термодинамических свойств вещества. Соответственно, автор диссертации – Владимир Владимирович Туровцев – заслуживает присуждения ему учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 "Физическая химия".

Официальный оппонент
доктор физико-математических наук,
профессор Новгородского государственного
университета им. Ярослава Мудрого

А.Ю. Захаров

А.Ю. Захаров.

25 мая 2014 г.

173003, Великий Новгород,
ул. Большая Санкт-Петербургская, д. 41.

