

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке и инновациям

Федерального государственного автономное образовательное  
учреждения высшего образования "Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

Грязнов Михаил Юрьевич

\_\_ 2023 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертацию Белова Александра Николаевича по теме: «Применение базиса функций Матье в конформационном анализе органических соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Белова Александра Николаевича посвящена решению актуальной задачи физической химии - разработке теоретических методов для конформационного анализа органических соединений. Постановка указанной задачи актуальна и своевременна, поскольку применение существующих методов квантовой химии при решении этой задачи требует значительных затрат компьютерного времени, и в общем случае требует построения точного гессиана изучаемой системы при помощи численных методов, поскольку производные энергии системы по двугранным углам в большинстве квантово-химических методов отсутствует. Успешное решение поставленной соискателем проблемы позволило существенно увеличить эффективность квантово-химических расчетов конформационных превращений. Кроме того, результаты диссертационной работы Белова А.Н. позволят увеличить эффективность и уменьшить ошибки, возникающие при расчете термодинамических свойств молекулярных систем, микроволновых спектров, а также длинно-волновых инфракрасных спектров.

Диссертация состоит из Введения, пяти глав, заключения, приложений А, Б, библиографического списка, включающего 78 источника. Материал изложен на 126 страницах, иллюстрирован 29 рисунками, 37 таблицами.

Целью диссертационной работы является разработка эффективной методики квантовомеханических расчетов торсионных состояний в базисе функций Матье и ее применение для расчетов конформационных и термодинамических характеристик органических соединений. В соответствии с обозначенной целью были поставлены и решены следующие задачи:

1. Получение соотношений для вычисления элементов матрицы гамильтониана одномерного торсионного уравнения Шредингера в базисе функций Матье.
2. Апробирование метода вычисления торсионных уровней в базисе функций Матье на основании сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, а также

сравнение результатов расчетов в базисах плоских волн и функций Матье для молекул с несимметричными потенциалами внутреннего вращения.

. Оценка погрешностей расчета элементов матрицы гамильтониана в базисе функций Матье.

4. Получение соотношений в базисе функций Матье для распределения торсионных состояний и нахождения мольных долей соответствующих конформеров.

5. Вычисление величин конформационных и термодинамических характеристик из полученного в базисе функций Матье торсионного спектра с учетом распределения торсионных состояний.

6. Исследование достижения вариационного предела для оценки эффективности базиса в численном решении одномерного торсионного уравнения Шредингера.

Научная новизна данной работы состоит в том, что в ней:

1. Разработана методика вычисления функций торсионных состояний и энергетических уровней одномерного внутреннего вращения молекул, основанная на решении торсионного уравнения Шредингера в базисе функций Матье.

2. Предложен способ получения распределения торсионных состояний, рассчитанных в базисе функций Матье.

3. Предложены и обоснованы критерии эффективности использования базисов плоских волн и функций Матье при численном решении торсионного уравнения Шредингера.

4. Получен способ оценки погрешностей вычисления элементов матрицы гамильтониана в численном решении торсионного уравнения Шредингера в базисе функций Матье при вычислениях уровней внутреннего вращения и вкладов внутреннего вращения в термодинамические характеристики.

5. Показана необходимость расчета вероятностей состояний энергетических уровней для определения энергий переходов в молекулах.

Содержание работы соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по пунктам 1, 10 и 11.

К несомненным достижениям диссертанта следует отнести следующее.

1. Глубокая математическая проработка особенностей использования функций Матье при решении торсионного уравнения Шредингера. При этом отдельное исследование посвящено изучению возможного накопления ошибок при вычислении элементов матрицы гамильтониана в базисе функций Матье.

2. Выполнен переход от характеристик, получаемых на основании квантовых расчетов – потенциальной функции, структурной функции, энергетических уровней и волновых функций для описания внутреннего вращения, к наблюдаемым микро- и макро-характеристикам: частотам спектра внутреннего вращения, энергетическим характеристикам конформационных превращений, вкладам внутренних вращений в термодинамические характеристики, мольным долям конформеров в смеси.

3. Выявлена роль вероятности состояния при расчете энергии активации мономолекулярной реакции конформационного перехода, которая при этом может заметно превышать высоту потенциального барьера.

4. Изучена особенность достижения вариационного предела, т.е. оценка минимального размера базиса необходимого для расчета нужного числа уровней с заданной точностью. Установлено, что вид этой закономерности носит линейный характер не зависит от вида



потенциала внутреннего вращения и строения молекул и определяется только видом базисной функции. Эту зависимость можно использовать в качестве оценки эффективности базиса.

5. В отличие от расчетов спектральных характеристик, выполненных в гармоническом приближении, расчеты частот в предлагаемом диссертантом подходе выполняются в ангармоническом приближении, ибо задача внутреннего вращения является ангармонической по определению.

Основные положения, выносимые диссертантом на защиту:

1. Использование базиса функций Матье в качестве альтернативы базиса поверхностных волн для численного решения торсионного уравнения Шредингера позволяет повысить эффективность расчета торсионных состояний и энергетических уровней.
2. Аналитические соотношения, позволяющие определять вероятность локализации торсионных состояний / торсионных уровней молекул по конформерам внутреннего вращения (по потенциальным ямам) в базисе функций Матье.
3. Достижение вариационного предела, указывающего на количество торсионных уровней с устойчивыми значениями энергий, линейно зависит от количества базисных функций и не зависит от вида торсионного потенциала. Эта закономерность показана на примерах внутреннего вращения молекул различного строения и ряда модельных потенциалов.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, сформулированы основные положения, обладающие научной новизной и выносимые на защиту, отмечена практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В главе 1 описан квантово-механический подход в расчетах конформационных свойств соединений. Начинается глава с описания торсионного уравнения Шредингера, и кратко описаны его свойства и методы решения. Показана его связь с уравнением Матье. Показано, что периодическими решениями уравнения Матье являются функции Матье  $ce_n(q, \alpha)$  и  $se_n(q, \alpha)$ , где параметр  $q$  является постоянным действительным числом.

$$ce_n(q, \varphi) \approx \sum_n A_{r_n, n} \cdot \cos(r_n \cdot \varphi),$$
$$se_n(q, \varphi) \approx \sum_n B_{r_n, n} \cdot \sin(r_n \cdot \varphi)$$

причем  $r_n \in [r_{min}, r_{max}]$ , а индексы  $r_{min}$  и  $r_{max}$  определяются обрывом цепных дробей.

Для аппроксимации торсионных потенциалов и для численного решения торсионного уравнения Шредингера диссертант использовал предложенный ранее комплекснозначный базисный набор функций Матье

$$U_n = ce_n(q, \alpha) + i \cdot se_n(q, \alpha),$$

$$U_0 = ce_0.$$

В отличие от большинства работ, где решение представляется в виде набора поверхностных волн, диссертант для решения торсионного уравнения Шредингера использовал функции Матье в комплекснозначном базисе. Им получено следующее выражение для плотности вероятности соответствующего торсионного состояния

$$\rho(\varphi) = \frac{\sum_l \sum_m \left( (a_l a_m - b_l b_m) (c e_j(q, \varphi) c e_{\bar{m}}(q, \varphi) + \text{sgn}(l_m) s e_j(q, \varphi) s e_{\bar{m}}(q, \varphi)) - \right. \\ \left. - (a_l b_m - b_l a_m) (\text{sgn}(m) c e_j(q, \varphi) s e_{\bar{m}}(q, \varphi) - \text{sgn}(l) s e_j(q, \varphi) c e_{\bar{m}}(q, \varphi)) \right)}{2\pi \sum (a_l^2 - b_l^2)},$$

Из этой формулы легко получить значение вероятности нахождения молекулы в соответствующем конформационном состоянии в диапазоне торсионного угла

$$p_{12} = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \rho(\varphi) d\varphi.$$

Во второй главе диссертации рассмотрена проверка адекватности использования базиса функций Матье для численного решения торсионного уравнения Шредингера. В качестве критерия диссертант использовал сравнение экспериментальных спектров вращения с энергиями переходов между торсионными уровнями, полученными в ходе численного решения в комплекснозначном базисном наборе функций Матье. На основании указанных сравнений диссертант делает вывод о правильности метода базисных функций Матье и его применимости для расчета торсионных уровней и переходов.

В третьей главе диссертант рассматривает вопрос о необходимом минимальном размере базиса (количества базисных функций  $M$ ) для вычисления заданного торсионного уровня с заданной точностью  $\epsilon_0$ .

В четвертой главе диссертант попытался применить метод базисных функций Матье к расчетам молекул со сложным внутренним строением, в том числе с несимметричными торсионными потенциалами.

В пятой главе диссертации в базисе функций Матье был проведен анализ конформаций для волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-}(\text{C})$  в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$  и волчка  $\text{FC}\cdot\text{H}\text{-}(\text{C})$  в радикале  $\text{FC}\cdot\text{H}\text{-C}_3\text{H}_7$ .

В главе Заключение диссертант привел основные выводы к своей диссертации.

Содержание диссертации изложено в логически последовательной форме. Стиль изложения в целом четкий и ясный. Диссертация изложена в соответствии с требованиями ВАК.

Диссертация вносит определенный вклад не только в развитие математической науки, но и обладает в высокой степени прикладной значимостью. Основные положения и выводы диссертации Белова Александра Николаевича могут быть использованы в исследованиях, посвященных роли вращательных степеней свободы в физической химии, плазмохимии, микроволновой химии, спектроскопии, а также в преподавании ряда физических и химических дисциплин, таких как физическая химия, спектральный анализ, квантовая химия, органическая химия, плазмохимия, фотохимия.



Автореферат и публикации соискателя в полной степени отражают ее наиболее существенные положения, выводы и рекомендации.

В целом диссертация Белова Александра Николаевича заслуживает высокой оценки. Однако, она не свободна от недостатков, к числу которых относятся следующие.

1. Краткость литературного обзора к диссертационной работе, посвященного описанию физико-химических и математических моделей конформационных превращений и существующих подходов к их формулировке.
2. Одним из основных приближений, использованных в диссертационной работе, является утверждение «Дальнее влияние в молекулах является пренебрежимо малым» (с. 13 Диссертации). Однако, понятие «критерия дальности» четко не определено.
3. На с. 17 диссертации введен параметр  $q$ , как « $q$  - действительное положительное число, называемое параметром функции Матье». Однако, физико-химический смысл этого параметра в диссертации не раскрыт. Это желательно бы сделать, ибо  $q$  является важным параметром диссертации, входящим в большое число формул, и его варьирование позволяет менять амплитуду и ширину.
4. Предложенный в главе 3 «вычислительный» способ определения размера базиса, необходимого для проведения расчетов с заданной точностью, не является достаточным. Хорошо бы получить соответствующие оценки из «более математического» анализа размеров базиса.
5. Имеется ряд замечаний по поводу оформления автореферата и самой диссертации (например, странная таблица 5 автореферата и т. п.)

Вывод: Диссертационное исследование Белова Александра Николаевича по теме: «Применение базиса функций Матье в конформационном анализе органических соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнено на высоком уровне, оно соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация и автореферат рассмотрены, а отзыв утвержден на заседании кафедры физической химии от «28» апреля 2023 года, протокол заседания № 8.

Профессор кафедры физической химии, д.х.н.

\_\_\_\_\_ Зеленцов Сергей Васильевич/

Подпись Зеленцова С.В. заверяю  
ученый секретарь Ученого Совета



\_\_\_\_\_ Черноморская Л.Ю.