

ОТЗЫВ

официального оппонента Карташинской Елены Сергеевны на диссертационную работу Белова Александра Николаевича «Применение базиса функций Матье в конформационном анализе органических соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертация А. Н. Белова является весьма оригинальным исследованием, которое посвящено разработке эффективного метода квантово-механических расчетов торсионных состояний в рамках базиса функций Матье (ФМ) и его применению для конформационного анализа и расчетов термодинамических характеристик органических соединений. **Актуальность работы** заключается в необходимости разработки теоретических моделей, которые позволяют эффективно рассчитывать термодинамические параметры для конформеров внутреннего вращения (КВВ) ряда органических веществ, получение которых экспериментальным путем затруднительно. В то же время закономерности «строение-свойство» являются ключевыми во многих областях, таких как, например, медицина, когда конформационные особенности молекулы представляются краеугольными.

В работе Белова А.Н. получены следующие основные результаты, составляющие **научную новизну** диссертационной работы:

- предложена методика расчета функций торсионного состояния и энергетических уровней внутреннего вращения молекул, а также получения распределения торсионных состояний при решении одномерного торсионного уравнения Шредингера (ТУ) в базисе функций Матье;
- обоснованы критерии эффективности предлагаемого подхода и способ оценки погрешностей при вычислении элементов матрицы гамильтониана, уровней внутреннего вращения, мольных долей КВВ и вкладов внутреннего вращения в термодинамические характеристики;
- выявлена необходимость расчета вероятностей состояний энергетических уровней для определения энергий переходов в молекулах с различающимися КВВ.

Поставленная цель по разработке эффективной методики квантово-механических расчетов торсионных состояний в базисе ФМ и ее применение для расчетов конформационных и термодинамических характеристик органических соединений в целом достигнута.

Теоретическая и практическая значимость заключается в развитии автором научных положений, совокупность которых позволяет получить соотношения, устанавливающие распределение торсионных уровней по КВВ; выявить закономерность достижения вариационного предела численного решения одномерного ТУ в матричном виде в базисе ФМ; оценить погрешности расчета, получаемых в матрице гамильтониана интегралов. Полученные в рамках предлагаемой методики термодинамические параметры могут использоваться в качестве справочных, ввиду неполноты последних.

Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключений диссертационного исследования. Научные положения и выводы диссертации Белова А.Н. основаны на использовании уравнений квантовой механики без внесения дополнительных допущений. Полученные расчетные данные по энергиям торсионных переходов хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Достоверность полученных результатов подкрепляется апробацией выводов работы на международных конференциях и публикацией в журналах, индексируемых в WoS/Scopus и/или входящих в список ВАК, что позволяет считать научные положения, выводы и заключения диссертационного исследования вполне обоснованными.

Структура и общая характеристика работы. Диссертация Белова Александра Николаевича построена традиционно: структура и содержание полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Она изложена на 126 страницах машинописного текста, включая титульный лист, содержание, 37 таблиц, 29 рисунков, приложений А и Б, а также перечень использованных литературных источников, содержащий 78 работ.

Во *введении* диссертантом обоснована актуальность темы исследования, поставлены цель и задачи работы, указана научная новизна и практическая значимость работы. *Первая глава* посвящена анализу возможностей использования базиса функций Матье при решении торсионного уравнения Шредингера для дальнейшей оценки уровней энергии одномерного внутреннего вращения, что впоследствии позволит оценить мольные доли КВВ и вклады внутреннего вращения в термодинамические характеристики.

Во *второй главе* проведено исследование возможностей и особенностей использования базиса функций Матье в численных решениях торсионного уравнения Шрёдингера. Валидация предлагаемого подхода производится на основе экспериментальных данных хорошо изученных методом ИК-спектроскопии соединений: этанола, 2,2,2-трифторэтанола и его изотопированных аналогов, метакролеина.

Целью *третьей главы* является установление вида и параметров зависимости количества уровней, достигших вариационного предела (m_{\max}), от размера базиса $2N+1$ при численном решении уравнения Шредингера. Вначале автор рассматривает зависимости индекса вариационного предела от размера базиса для модельных потенциалов. Затем приводятся расчеты энергий переходов, как в областях низких уровней, так и в областях высоких уровней энергии для хорошо экспериментально изученных соединений. Представленные расчеты выполнены в базисе плоских волн с целью дальнейшего сравнения достижения вариационного предела при вычислении торсионных уровней в базисе ФМ. Это сравнение (*четвертая глава*) выполнено на примере молекул с несимметричными потенциалами внутреннего вращения, поскольку отсутствие симметрии при расчетах сказывается на их сложности и длительности.

Пятая глава посвящена непосредственному применению развиваемого подхода к оценке теплового эффекта конформационных превращений для

молекул с несимметричным потенциалом внутреннего вращения. Особое внимание уделено вопросу учета вероятностной составляющей нахождения конформера на рассматриваемых уровнях торсионной энергии при анализе возможности осуществления перехода между той или иной конформацией.

Общее впечатление от диссертации. При прочтении первой главы диссертации, выполняющей роль литературного обзора, создается впечатление логичности и последовательности излагаемого материала. Все же, на мой взгляд, обзор мог бы содержать несколько более обширное обозрение исторического аспекта рассматриваемого вопроса как в плане пионерских работ, так и современного освещения поднимаемой проблематики в литературе. В частности, к пионерам можно отнести J. V. Howard, *The Rotation-Vibration Spectrum of C₂H₆ and the Question of Free Internal Rotation*, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 451-459; R.M. Hainer, P.C. Cross, G.W. King. *The asymmetric rotor: Extension of the calculation of energy levels*, *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 826-836. Понятно, что развиваемая тематика по применению базиса из функций Матье к решению одномерного торсионного уравнения Шредингера довольно нова ввиду развития мощностей ПК и расчетных алгоритмов, несмотря на то, что определенные попытки были предприняты ранее. Тем интереснее было бы узнать состояние проработанности этой темы за последние, скажем, 10 лет. В представленной же работе из 78 литературных источников 15 относятся к «свежим», но 13 из них принадлежат одному авторскому коллективу, в который входит также и диссертант. Хотелось бы видеть работы и других авторов в этой области. В целом предлагаемый диссертантом подход хорошо обоснован, его апробация на модельных и хорошо изученных экспериментальных системах достаточна. В общем положительное впечатление от работы внедряются многочисленные досадные опечатки, пунктуационные оплошности.

По тексту диссертационной работы можно сформулировать следующие **вопросы и замечания:**

1. Было бы интересно сравнить результаты расчетов автора в базисе ФМ с результатами работы K. N. Kirschner, W. Heiden, D. Reith. *Small Alcohols Revisited: CCSD(T) Relative Potential Energies for the Minima, First- and Second-Order Saddle Points, and Torsion-Coupled Surfaces*, *ACS Omega*, 2018, 3, 419–432. Имеющиеся в этой работе данные по изучению вращения в молекуле пропанола и пропан-2-ола в рамках метода CCSD(T) также могли быть использованы для валидации развиваемого подхода. Имеющиеся в этой работе литературные источники, отсутствующие в списке литературы диссертации могли бы также быть полезными.
2. В продолжение предыдущего замечания: диссертант напрасно теряет возможность подтвердить адекватность своих расчетов с результатами расчетов других авторских коллективов, проведенных в рамках различных методов:
 - a) K. Sunanda, A. K. Das, B. N. Rajasekhar. *Electronic spectroscopy of ethanol: An experimental and theoretical study*. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2019, 237, 106609;

- b) J. C. Pearson, C. S. Brauer, B. J. Drouin. The asymmetric top–asymmetric frame internal rotation spectrum of ethyl alcohol. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2008, 251, 394–409;
- c) E. A. Gardner, A. Nevarez, M.I Garbalena, W. C. Herndon Infrared spectra and conformational analysis of anti and gauche deuterated ethanol isotopomers. *Journal of Molecular Structure*, 2006, 784, 249–253.
3. В табл. 2.8 диссертант приводит данные с точностью до второго знака после запятой, за исключением последней строчки для результатов расчетов в базисе ФМ. В табл. 2.10, наоборот, одно из чисел дано с двумя значащими цифрами после запятой на фоне остальных данных, приведенных с одной значащей цифрой в дробной части. То же замечание касается табл. 2.12.
4. На рис. 3.7 автор приводит зависимости энергии перехода между различными уровнями от количества базисных функций для рассматриваемого потенциала. Если для более низких уровней немонотонность энергии перехода характерна для случаев с малым базисом ($M \sim 10-12$), то для случая энергии перехода $21 \rightarrow 20$ одна «выпадающая» точка (при $M=27$), на мой взгляд, не является основанием для вывода о нетипичности поведения вариационного предела в данном случае. Здесь же автор обращает внимание на наличие «плато» (рис. 3.7, а) при $\epsilon=0,1 \text{ см}^{-1}$ и шаг $k=5$. В то время как в следующем разделе 3.4 при проведении расчетов для уже реальных систем (например, этанола, рис. 3.9) были взяты $\epsilon=0,1 \text{ см}^{-1}$ и шаг $k=1$. При этом на результирующем рисунке нет и никаких признаков «плато». Может быть, полученную картину обуславливает параметр добавочных функций k ? Почему для одних случаев он выбран равным единице, а для других – 5? Далее, в главе 4 для несимметричных волчков шаг наращивания вообще становится равным 10.
5. На с. 64 сказано, что «вариационные пределы переходов в областях высоких уровней достигаются быстрее, чем в областях низких». Однако анализ величин M для переходов в областях низких и высоких уровней говорит о прямо противоположном.

Этанол		Метакролеин		Радикал	
Переход	M	Переход	M	Переход	M
1→0	11	1→0	27	1→0	37
25→24	29	25→24	63	25→24	56

6. На мой взгляд, ударение на существенно большую эффективность предлагаемого подхода к описанию торсионных уровней для волчка $\text{FC}^*\text{H}-(\text{C})$ в радикале $\text{FC}^*\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ по сравнению с аналогичной молекулой 1-монофторалкана преувеличено. Ведь разница 1,17 и 1,20 в соотношениях элементов в матрицах в базисах ПВ и ФМ соответственно не является разительной.
7. Не вижу смысла в повторении одной и той же информации в двух предложениях, идущих практически одно за другим: «Линейная регрессия (3.13) дает следующие результаты: $m_{\max}=0.9237M - 6.6212$ для

этанол, $m_{\max}=0.9906M - 26.581$ – для метаклореина, $m_{\max}=0.9592M - 29.525$ – для молекулы $FC^{\bullet}H-C_3H_7$. Очень важно, что зависимости для симметричных и несимметричных молекул характеризуется примерно одинаковым угловым коэффициентом α . Так для этанола α составляет 0.9237, для метакролеина 0.9906 и для случая несимметричного вращения 0.9592».

8. В многочисленных таблицах, содержащих цифровой материал, автор использует как запятую, так и точку в качестве разделения целой и дробной части чисел. Как правило, а в англоязычных работах авторы используют точку в качестве разделителя, а в отечественной литературе эту функцию выполняет запятая.
9. Литературные ссылки 14-16, 64 и 77 не отформатированы должным образом (нет года издания).
10. В конце названия п.п. 4.1.2 точка не нужна.
11. Формат табл. 5.1-5.5 отличается от такового для других таблиц по тексту диссертации.
12. Чем объяснить выбор различных значений q при расчетах данных табл. 5.1 ($q=1$) и данных табл. 5.2-5.5, где $q=5$ и $q=3$ для молекулы и радикала монофторалкана?
13. Не избежал автор многочисленных опечаток, пунктуационных огрехов, как то:

Страница и строка	Написано	Должно быть
С. 8, стр. 6	Как правило, решение ТУ ищут в базисе	Как правило, решение ТУ ищут в базисе
С. 13, стр. 17	Как правило при решении	Как правило, при решении
С. 14, стр. 20	При этом, структурную функцию F считается константой	При этом, структурная функция F считается константой
С. 15, стр. 2	где удерживаются конечное количество слагаемых	где удерживается конечное количество слагаемых
С. 16, стр. 9	получают как правило при помощи	получают, как правило, при помощи
С. 16, стр. 23	Очевидно, что при $q = 0$ (1.15) сводится к уравнению	Очевидно, что при $q = 0$ (1.14) сводится к уравнению
С. 17, стр. 14	Общая методика численного решения в матричном виде торсионного уравнения Шрёдингера (1.10) в базисе плоских волн представлено в [28].	Общая методика численного решения в матричном виде торсионного уравнения Шрёдингера (1.10) в базисе плоских волн представлена в [28].

С. 20, стр. 14	Непропечатанный символ в формуле (1.17)	
С. 21, рис. 1.1	Пропущена размерность торсионного угла в подписи оси абсцисс	
С. 32, стр. 21	На рис. 1.2 в качестве примера изображено схематично представлена	На рис. 1.2 в качестве примера схематично представлена
С. 36, стр. 12	Тогда, энергией активации можно считать равной	Тогда, энергию активации можно считать равной
С. 39, стр. 20	вращательных спектров Соответствующие результаты	вращательных спектров. Соответствующие результаты
С. 41, табл. 2.3	для решений в функций Матье с данными спектроскопии	для решений в базисе функций Матье с данными спектроскопии
С. 50, стр. 10	Для сравнения результатов расчета с данными эксперимента достаточно	Для сравнения результатов расчета с данными эксперимента достаточно
С. 51, стр. 1	Таким образом, открывается возможность использования m_{\max} как	Таким образом, открывается возможность использования m_{\max} как
С. 51, стр. 21	Упоминание рисунков 3.1а-3.4а в тексте работы отличается от такового для последующих аналогов 3.1(b)-3.4(b)	
С. 57, стр. 12	Молекула метакролеина – пример более сложной молекулы достаточно хорошо исследованной теоретически и экспериментально [64].	Молекула метакролеина – пример более сложной молекулы, достаточно хорошо исследованной теоретически и экспериментально [64].
С. 67, стр. 12	В целом, для значения энергий переходов, между соседними уровнями, полученные в разных базисах достаточно близки друг к другу.	В целом, для значения энергий переходов между соседними уровнями, полученные в разных базисах, достаточно близки друг к другу.
С. 73, стр. 2	ямах вычислены в различных базисах	ямах вычислены в различных базисах
С. 73, рис. 4.6	В подписи к рисунку написано, что вычисления выполнены в базисах плоских волн и функций Матье при различных значениях параметра q . По факту же приведены зависимости для одного $q=2$.	
С. 81, стр. 21	Как и указано в 1.4.3 для вычисления	Как и указано в 1.4.3, для вычисления

С. 90, стр. 3	(локального максимума – точки перевала на срезе ППЭ)	(локального максимума – точки «перевала» на срезе ППЭ)
С. 102, ссылка 30	J. Chem. Phys. – 1980, V. 72, P. 4300-4307	J. Chem. Phys. – 2008, V. 72, P. 4300-4307

Высказанные замечания не влияют на главные теоретические результаты работы и не снижают положительную оценку диссертации.

Заключение. Автореферат и публикации автора, в том числе 1 свидетельство о государственной регистрации программного комплекса и 6 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК и/или индексируемых в WoS и/или Scopus, полностью соответствуют основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа Белова Александра Николаевича «Применение базиса функций Матье в конформационном анализе органических соединений» выполнена в рамках паспорта научной специальности 1.4.4 – физическая химия. С точки зрения актуальности, объема проведенных исследований, научной новизны и практической значимости диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции Постановлений Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335, от 01 октября 2018 г. №1168), и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
н.с. Федерального государственного
бюджетного научного учреждения
«Институт физико-органической химии
и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
+7(949)3885657 (моб.)
E-mail: elenafoмина-ne@yandex.ru

Елена Сергеевна Карташинская

2023

Подпись Е.С. Карташинской удостоверяю:
Начальник отдела кадров

Ю.А. Коваль

Почтовый адрес:

283050, Российская Федерация, Донецкая Народная Республика, г.о. Донецкий, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д. 70. Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», тел., факс: +7(856)311-68-30.