ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Туровцева Владимира Владимировича «Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Термодинамический анализ процессов и индивидуальных реакций в органическом и неорганическом синтезе, химической технологии, металлургии, экологии и других смежных отраслях давно стал классикой. Эффективность получаемых при таком анализе решений напрямую связана с достоверностью и достаточностью используемой термодинамической информации. При отсутствии необходимых экспериментальных данных особо остро встает вопрос о возможности и надежности предсказаний численных значений термодинамических функций с помощью расчетных методов. Таким образом, диссертационную работу В.В. Туровцева, посвященную развитию, применению и обобщению теоретических и феноменологических методов расчета термодинамических свойств устойчивых органических соединений и радикалов в газообразном состоянии, изучению закономерностей, связывающих эти свойства со строением молекул, следует считать актуальной и крайне своевременной.

В диссертационной работе изучено распределение электронной плотности н-нитроалканов, н-алкильных и н-нитроалкильных радикалов $C\bullet H_2(CH_2)nCH_3$, $CH_3(CH_2)nNO_2$ и $C\bullet H_2(CH_2)nNO_2$, при $n \leq 8$; детализировано деление атомных групп на переносимые, частично переносимые и уникальные с указанием соответствующих количественных мер, позволяющих классифицировать группы и моделировать из них новые соединения; найдены колебательные спектры 35 молекул н-алканов, н-нитроалканов, н-алкильных и н-нитроалкильных радикалов в рамках колебательной теории возмущения второго порядка; определены 224 потенциальных и 91 структурная функции внутреннего вращения выбранных реперных соединений, найдены переносимые (обобщенные) параметры $V(\varphi)$ и $F(\varphi)$ и указана привязка этих параметров к виду фрагмента (критерии переносимости); проведены массовые расчеты термодинамических свойств (энтальпия, энтропия, свободная энергия и теплоемкость) выбранных реперных соединений ($C\bullet H_2(CH_2)nCH_3$, $CH_3(CH_2)nNO_2$ и $C\bullet H_2(CH_2)nNO_2$, подавляющая часть свойств получена впервые). Впервые найдены температурные зависимости энтальпии разрыва связи С-Н в интервале 298-1500 К. Количество объектов и объем полученной информации весьма значительны.

Особую ценность представляют результаты методологического характера, касающиеся сравнительного анализа точности наборов «метод/базис», используемых при квантовохимических расчетах, применительно к определению структурных, электронных, энергетических, спектроскопических и термодинамических свойств веществ. Показано происхождение ограничений этих моделей.

Весьма существенным дополнением к имеющимся квантово-химическим методам, позволяющим принципиально повысить точность прогноза термодинамических функций, являются разработанные автором представления, уточняющие понятия «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.

Невозможно не отметить значительный вклад автора в разработку методологии кватовомеханического моделирования термодинамических свойств многоатомных веществ в широком температурном интервале в ангармоническом приближении, теоретического обоснования метода расчета геометрических, спектроскопических и электронных свойств соеди-

нений, общего решения торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида в плоских волнах, выразившееся в существенном повышении надежности получаемых значений термодинамических функций.

Значительная часть результатов и теоретических выводов получены автором впервые, что определяет их научную новизну и практическую ценность.

Использование современных методов расчета, известных программных продуктов, статистической обработки данных, широкое сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений свойств позволяют считать полученные Туровцевым В.В. результаты надежными, а сделанные на их основе заключения не вызывающими сомнений. Таким образом, весь комплекс проведенных исследований и разработанных теоретических положений можно квалифицировать как новое крупное достижение в развитии научного направления – химическая термодинамика устойчивых органических веществ и радикалов.

Опубликованные по теме диссертации работы Туровцева В.В. хорошо известны специалистам в области химической термодинамики и получили заслуженное признание.

Столь объемная и глубокая работа не может обойтись без недостатков.

К замечаниям по автореферату можно отнести отсутствие численных сопоставлений предложенных процедур расчета с методиками, широко использующимися для расчета молекулярных данных и термодинамических свойств соединений в сегодняшней практике, что помогло бы продемонстрировать преимущества новой методологии еще более наглядно. Высказанное замечание ни коим образом не снижает достоинств данной работы.

Наверное, можно найти и другие замечания, но они вместе с отмеченными ни в коей мере не умаляют достоинства, преимущества и важность работы. По научной значимости результатов и объему теоретических исследований диссертационная работа В.В. Туровцева является пионерской в области теории расчетов термодинамических свойств органических веществ и радикалов. Не побоюсь сказать, что именно такого уровня и должна быть квалификационная диссертационная работа на соискание степени доктора наук.

На основании анализа материалов, представленных в автореферате, считаю, что диссертационная работа «Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур» в полной мере соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а В.В. Туровцев заслуживает присуждения ему искомой степени – доктора физико-математических наук.

Первый проректор
Самарского государственного технического
университета, д.х.н., профессор А.А. Пимерзин

Главный корпус СамГТУ,
ул. Молодогвардейская д. 244,
г. Самара, 443100, РФ.