«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научной работе ФГБОУ ВПО
Башкирский государственный университет
д.х.н., проф. _____ Захаров В.П.
«26» мая 2014 г.

О Т З Ы В

ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет как ведущей организации по диссертационной работе 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

Актуальность диссертационной работы. Термодинамические свойства химических соединений представляют фундаментальную ценность для естествознания, поскольку напрямую или опосредованно характеризуют «универсальный движитель» окружающего нас мира – энергию вещества. Знание этих свойств позволяет решать самые разнообразные научные и прикладные задачи химии: от установления механизма химической реакции до расчетов сложных промышленных химических процессов. Понимание необходимости надежного определения термодинамических свойств химических соединений, установления строгой количественной связи между ними привело к появлению ряда научных направлений, составляющих фундамент термодинамики, в том числе статистической, термохимии, кинетики, спектроскопии атомов и молекул. Но, «нельзя объять необъятное», – объем доступной и надежной информации о термодинамических свойствах веществ явно недостаточен, а в приложении к свойствам высокоактивных частиц – радикалов, ионов, электронно-возбужденных состояний – исчезающее мал в сравнении с практическими нуждами. В этой связи естественным ресурсом по-

полнений наших знаний о термодинамических свойствах вещества являются теоретические методы исследования, поскольку имеющийся экспериментальный задел позволяет установить обоснованные количественные взаимосвязи между строением химических соединений и их тепловыми свойствами. В этом отношении следует признать безусловно актуальной диссертационную работу В.В Туровцева, в которой автор попытался создать модель расчета термодинамических свойств химических соединений на базе современных методов квантовой химии, статистической термодинамики и эмпирических аддитивных гипотез.

Научная новизна. Автором диссертации проделана огромная фактическая работа, результаты которой скрупулезно представлены в диссертации в более чем двухстах таблицах. Из основных достижений автора отметим анализ электронной плотности в алканах, мононитроалканах и производных из них алкильных радикалах, выполненный методом AIM. Причем научная новизна состоит не столько в самом анализе, сколько в подходе автора, опирающегося на электронные свойства молекул как на объект и способ разложения их термодинамических свойств на аддитивные составляющие.

Для исследованных классов соединений выполнен исчерпывающий анализ колебательных и вращательных вкладов в термодинамические параметры молекул и радикалов. Колебательные вклады вычислены с учетом ангармонизма колебаний, для описания внутреннего вращения решено одномерное торсионное уравнение Шредингера для периодического потенциала общего вида в базисе плоских волн. На этой основе описаны конформационные потенциалы ряда реперных соединений и указаны критерии переносимости величин конформационных потенциалов $V(\varphi)$ и $F(\varphi)$ к виду фрагмента.

В целом, автором создана стройная система представлений и приемов для расчета термодинамических свойств химических соединений в широком диапазоне температур.

Достоверность полученных данных. Надежности полученных данных, достоверности результатов автор диссертации уделяет первостепенное

внимание, и это – безусловный положительный момент работы В.В. Туровцева. Автор анализирует ряд квантово-химических приближений для выбора оптимального метода, сочетающего высокую точность и приемлемые затраты компьютерных ресурсов. В качестве такового автор предлагает приближение B3LYP/6-311++G(3df,3pd), хотя, на наш взгляд, базис АО, используемый автором, излишне перегружен наборами поляризационных функций. Применение аддитивных методов расчета свойств молекул неизбежно ставит вопрос о надежности величин вкладов и переносимости их с обучающего массива на исследуемое соединение. В своей работе В.В. Туровцев анализирует происхождение методических ошибок аддитивных методов и дает рекомендации по их устранению или учету.

Количественные данные, используемые для развития основных положений диссертации, автор получает на строгой теоретической основе с помощью проверенных и надежных алгоритмов и программ, демонстрируя при этом глубокие, фундаментальные знания в области квантовой механики и химии, статистической термодинамики. Все это в совокупности позволяет утверждать о достоверности результатов и выводов диссертационной работы В.В. Туровцева.

Ценность работы для науки и практики. Широко известная максима «Нет ничего практичнее хорошей теории», авторство которой приписывают многим великим ученым и мыслителям, начиная с Иммануила Канта и Роберта Кирхгоффа, как нельзя лучше подходит для рецензируемой работы. Важность знаний о термодинамических свойствах вещества, отмеченная выше, диктует ясную научно-практическую цель: создание теории расчета таких свойств. В.В. Туровцев предлагает свою модель, не лишенную недостатков. Но, что важнее, эта модель имеет очевидные точки роста и возможности улучшения. Также отметим, что в ходе реализации основной цели диссертационного исследования автор получил массив термохимических данных, оформленный в виде доступной базы данных, создал ряд компьютерных программ, реализующих авторский алгоритм, для расчета колебательных и вра-

щательных вкладов в термодинамические параметры молекул и радикалов. Эти программы могут быть использованы и в практических расчетах, и, что не менее важно, в образовательных целях. Отметим, что в Башкирском госуниверситете в течение многих лет студентам химического факультета читается специальный курс «Основы теоретической термохимии», в котором теоретические положения, развиваемые автором и его научными руководителями – Ю.Д. Орловым и Ю.А. Лебедевым, составляют существенную часть программы спецкурса. Необходимо отметить также, что указанная авторская группа является одной из лидирующих научных групп в мире в области теоретической термохимии свободных радикалов.

Личное участие автора. Выступление В.В. Туровцева на научном семинаре в Башкирском госуниверситете, список работ автора свидетельствуют, что все основные результаты диссертационной работы получены автором лично или в сотрудничестве с коллегами своей научной группы. У нас нет сомнений, что проведение вычислений, анализ и трактовка результатов, выводы и заключения диссертационной работы содержат определяющий вклад В.В. Туровцева.

Апробация результатов диссертационной работы. Основные результаты диссертации В.В. Туровцева опубликованы в 59 работах, из которых 41 статья представлена в журналах из известного списка ВАК. Также широко результаты диссертационной работы представлялись на различных международных и российских конференциях (всего указаны тезисы 93 докладов). Созданы 9 программных продуктов, на которые получены свидетельства государственной регистрации.

Соответствие автореферата диссертации. Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы В.В. Туровцева. По своей структуре он полностью соответствует диссертации. Выводы отражают существо проведенных исследований.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Работа представляет несомненный интерес для специа-

листов, работающих в области химической термодинамики, физической химии свободных радикалов, квантовой химии, поэтому результаты диссертации могут быть использованы в практике научных исследований следующих организаций: ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет.

Замечания.

1. В названии диссертации заявляется «создание модели расчета термодинамических свойств веществ», что создает иллюзию общности предлагаемого подхода для органических соединений различных классов и разнообразного строения. В действительности, методика применена для ограниченного числа веществ очень узких классов, а именно: н-алканы, терминальные н-алкилы, терминальные мононитроалканы нормального строения и генерируемые из них первичные алкильные радикалы. Учитывая многообразие строения органических веществ, наличие во многих из них близко расположенных атомов и групп с различающимися электронными эффектами (и не только индуктивными), переносимость предлагаемой модели на такие соединения не очевидна.

2. В разделах 4.5 – 4.8 диссертации встречается чрезмерное количество ошибок и опечаток:

а. Число значащих цифр в коэффициентах регрессии (см. табл. 4.21 – 4.24, 4.26 – 4.30) вызывает недоумение (например, 5 знаков после запятой в величине свободного члена b, см$^{-1}$ при том, что абсолютная погрешность расчета Δ справедливо выражена целым числом! Погрешности коэффициентов регрессии вообще не приводятся.

b. В таблицах 4.41 – 4.57, 4.59 – 4.68, 4.71 – 4.76 нитро-производные автор упорно путает с нитрозо-соединениями.

c. В разделе 4.6 все подразделы имеют неправильную нумерацию (то же касается и раздела 6.1).

d. На стр. 178 и 188 даются ссылки на несуществующие уравнения, а таблица 4.77, напротив, присутствует в двух версиях – с совершенно одинаковым заголовком и совершенно разным содержанием.

e. Размерности энтропии и изобарной теплоемкости в табл. 4.78 – 4.88 и 4.130 – 4.141, судя по приведенным величинам, должна быть Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$, а не кДж моль$^{-1}$ К$^{-1}$.

3. На стр. 95 при выборе метода расчета автор сравнивает приближения теории возмущений и B3LYP и делает вывод, что поскольку «B3LYP дает более низкую полную энергию, чем MPn … (это) говорит в пользу широко применяемого функционала». Такой критерий негоден, поскольку бессмысленно сравнивать полные энергии этих методов: MP2 и MP4, применяемые в работе, не являются вариационными, а функционал B3LYP содержит эмпирические параметры и его теоретический предел B3LYP/CBS не сводится к точному значению E_{TOTAL}.

4. Следует признать крайне неудачной, если не сказать негодной, попытку автора рассчитать из полной энергии энтальпию образования соединений с помощью реакции атомизации (стр. 118 – 119, 277 и далее). Для соответствия эксперименту даже при расчете н-алканов в приближении B3LYP/6-311++G(3df,3dp) необходимы эмпирические поправки к E_{TOTAL}, равные -31.1 кДж моль$^{-1}$ для каждого атома углерода и +9.3 кДж моль$^{-1}$ для каждого атома водорода н-алкана. Переносимость этих поправок на другие классы соединений не следует ни из чего. Кроме того, для нитросоединений нужны поправки для атомов N и O, которые в работе не приведены, а использование другого приближения требует поправок другой величины. Методическая ошибка автора, опирающегося на аддитивно-групповой метод расчета термодинамических свойств, состоит в том, что использование реакции ато-

мизации в качестве реакции сравнения формально соответствует аддитивному методу, в котором носителем энтальпийного вклада является атом. В некоторых источниках такой подход называют методом атомных эквивалентов. Гораздо более естественным в данной работе было бы использование в качестве реакции сравнения изодесмической реакции с групповым балансом, что формально соответствовало бы так называемому методу групповых эквивалентов или, что то же самое, аддитивно-групповому методу. Ведь именно этот метод является объектом разработки в диссертации. Заметим, что автор сам неявно пришел к такому выводу. Он справедливо отмечает, что макроинкрементирование является надежным методом расчета термодинамических свойств соединений. Однако, макроинкрементирование – это один из формальных приемов для подбора изодесмической реакции с групповым балансом.

Впрочем, мы склонны рассматривать неудачное, на наш взгляд, использование реакции атомизации как методический просчет, не влияющий на жизнеспособность метода в целом, поскольку замена реакции сравнения на более корректную не требует пересмотра остальных положений предлагаемой модели.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к докторской диссертации (п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, № 842). Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой разработана и апробирована квантово-химическая модель определения свойств органических молекул и радикалов в широком температурном интервале. Совокупность научных положений диссертации можно квалифицировать как новый крупный вклад в развитие актуального научного направления физической химии – применение квантовой механики в химической термодинамике.

Заключение. Оценивая диссертацию Туровцева Владимира Владимировича в целом, следует отметить, что она актуальна, логически завершена, выполнена на современном научном уровне. Диссертационная работа В.В. Туровцева является крупным достижением в развитии теоретических методов определения термодинамических свойств химических соединений, результаты работы имеют большое значение для химической технологии, лабораторной практики научных исследований, представляют фундаментальный интерес. По своей научной новизне, объему полученных результатов диссертационная работа Туровцева Владимира Владимировича удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – В.В. Туровцев заслуживает присвоения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационный доклад В.В. Туровцева заслушан и обсужден на расширенном заседании кафедры физической химии и химической экологии Башкирского государственного университета с участием членов диссертационного совета Д 212.013.10 по специальности 02.00.04 – Физическая химия (физико-математические и химические науки), протокол № 8 от 29 апреля 2014 г.

Зав. кафедрой математического моделирования, д.ф.-м.н, профессор (Спивак С.И.)

Профессор кафедры физической химии и химической экологии, д.х.н, профессор (Хурсан С.Л.)

ул. Заки Валиди, 32, Уфа, Башкортостан, 450074

23 мая 2014 г.