Отзыв официального оппонента

на диссертацию Туровцева Владимира Владимировича на тему «*Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур*», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02. 00. 04 – Физическая химия

Данная диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 514 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 373 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков и 208 таблиц.

Материал диссертации изложен в 164 публикациях, включая 59 статей, из них 41 в журналах, рекомендуемых списком ВАК, 93 тезиса докладов на российских и международных конференциях, а также представлен в виде 9 программных продуктов, на которые получены свидетельства государственной регистрации.

Настоящая работа выполнена на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Охарактеризуем кратко содержание диссертации Туровцева В. В.

Во введении обосновывается актуальность постановки задачи диссертационного исследования, сформулированы цели, определены методология и методы исследования.

В главе 1 дан краткий обзор современной квантовой теории молекул в одноэлектронной парадигме и обсуждаются основные методы исследования. Подробно рассматривается квантовое представление атомов в молекулах, конструктивно вводится понятие атома в молекуле и определяются параметры «эффективных атомов». С помощью представления Бейдера для лапласиана электронной плотности автор проводит содержательную классификацию химических связей атомов в молекулах с целью

последующего использования в описании валентности атомов в молекуле, в том числе в радикалах.

Глава 2 содержит анализ и характеризацию топологии электронной плотности молекул и радикалов в рамках «квантовой теории атомов в молекуле».

В главе 3 конкретизируются понятие «неспаренный электрон», свойства «неспаренного электрона», «радикального центра» и «свободной валентности» в рамках модели QTAIM.

Центральной главой исследования является глава 4, в которой автором предлагается развитие квантовомеханического подхода к определению термодинамических свойств, обстоятельно обсуждается выбор оптимального набора «метод/базис» при определении равновесного строения свободных молекул.

Глава 5 демонстрирует определение термодинамических свойств веществ в рамках предложенной квантовомеханической ангармонической модели на классе органических соединений *н*-алканов. Широко используемая для оценки термодинамических свойств модель разделения движений приводит к тому, что полные термодинамические свойства представимы в виде суммы вкладов каждого вида движений. Вклады в свойства для реперных веществ были найдены в предыдущих разделах.

Глава 6 обобщает развитие феноменологического подхода к определению термодинамических свойств с квантовых позиций, значительное место в этой главе уделено принципам построения феноменологических моделей, поскольку значительная часть известных химических соединений не охарактеризована ни энергетическими, ни термодинамическими свойствами. Среди них основную долю представляют вещества, для которых осуществление эксперимента крайне затруднено, а молекулярное строение позволяет проводить теоретические расчеты только в рамках полуэмпирических и феноменологических подходов.

Диссертация завершается подводящим итоги диссертационной работы заключением и акцентированными 11-ю выводами, позволяющими еще раз убедиться в содержательной значимости проделанной диссертантом работы.

Список цитируемой литературы весьма внушителен и явно характеризует обширную эрудицию диссертанта по избранной теме исследования.

По прочтении работы Туровцева Владимира Владимировича создается весьма внушительное впечатление достижений автора. Им впервые найдены структурные, спектроскопические, электронные, энергетические и термодинамические свойства *н*-нитроалканов, *н*-алкильных и *н*-нитроалкильных радикалов, что представляет значительную научную новизну.

Актуальность постановки задачи в диссертации существенно опирается на необходимость установления базы данных и базы знаний по термодинамическим свойствам молекул, не поддающихся исключительно экспериментальным методам исследования, но являющихся крайне важными объектами технологического использования. К таким объектам в значительной мере относятся радикалы и неустойчивые молекулярные образования.

В связи с этим мы отмечаем, что работа Туровцева В. В. может быть отнесена к работам метрологического характера, что особенно повышает ее научную ценность в теплофизике и физической химии, где наблюдается дефицит эталонов по ряду химических соединений, в том числе по вышеперечисленным классам соединений.

Необходимым элементом современных исследований в физической химии служит квантовая теория молекулярных систем. Понимание структуры и строения молекул основывается на анализе расчетов спектров и электронно-ядерной структуры молекулярных систем. Как хорошо известно, квантовохимические расчеты носят

модельный характер, что связано в первую очередь со сложностью молекулярного потенциала в гамильтониане. Численный анализ решений модельных приближенных уравнений квантовой теории молекул позволяет установить качественные особенности строения молекул и оценить границы спектральных характеристик оптических спектров. Понятие строения следует соотносить с анализом локализации электронно-ядерной плотности, которая распределена в пространстве молекулы и не может быть однозначно охарактеризованной резкими границами или четкими геометрическими фигурами. Само понятие геометрической структуры молекулы не следует из многочастичного уравнения Шрёдингера, гамильтониан которого описывает электронно-ядерную плазму, состоящую из частиц, взаимодействующих по закону Кулона. Структуру молекулы приходится вводить в решение квантового уравнения, как вспомогательное условие поиска содержательного решения исходного уравнения. Это одна точка зрения, которую отстаивают специалисты (в частности, проф. Л.А. Грибов) в квантовой химии. Другая точка зрения относительно актуального появления понятия структуры, которой придерживаемся мы в наших исследованиях, основана на математическом анализе уравнения Шрёдингера. Гамильтониан молекулы содержит знакоопределенные операторы, среди которых кинетическая энергия электронов и ядер и потенциалы отталкивания частиц являются положительно определенными операторами, а потенциалы притяжения частиц – отрицательно определенными. Ясно, что положительно определенные операторы сами по себе не могут обеспечить устойчивую структуру молекулы. Притяжение частиц обусловливает возможность существования устойчивой структуры. Рассмотрение части гамильтониана молекулы без какого-либо положительно определенного оператора, например, кинетической энергии ядер, приводит к нижней оценке спектра молекулы, причем ядерная энергия оказывается параметрически зависимой от координат ядер и обнаруживает при отделении поступательной энергии системы зависимость в виде ряда мимнимумов, которые и относят к геометрическому

расположению ядер в молекуле. Последующий учет положительной части гамильтониана приводит к повышению оценки спектра. В этом смысле теоретический анализ строения молекулы на основе уравнения Шрёдингера для молекулярной плазмы связан с тщательным анализом решений вспомогательных задач, в которых гамильтониан берется как часть полного гамильтониана. Такая тактика парциального анализа сложных дифференциальных уравнений математической физики показала свою практическую пользу, примером которой является приближение Борна-Оппенгеймера в теории молекул.

Тем не менее поиск специфических характеристик молекулярного строения имеет благоприятную перспективу и применение метода Р. Бейдера для этой цели кажется вполне удачным в рамках той цели, которую поставил перед собой диссертант: получить наглядные и конкретные отображения локализации атомных электронов в молекулярных системах, включая сюда радикалы и системы с неспаренными электронами. Следует приветствовать такие исследования, которые позволяют с единой позиции математического анализа характеризовать состояния атомов в молекулах.

Практический смысл привлечения различных вариантов первопринципных методов расчета электронного строения молекулы обосновывается задачей оптимизации ядерной геометрии. Как показывает автор диссертации на огромном материале конкретных расчетов, критерии точности достижения правильной геометрии основного электронного состояния молекулы оказываются уязвимыми и приходится производить отбор методов на основании статистики расчетов, для которых получается наиболее удовлетворительное согласие с экспериментальными структурными данными, полученными на эталонных соединениях. Следует насторожить автора о смысле понятия «погрешность» в данных исследованиях. При четком определении математической погрешности решения дифференциального уравнения в модельной задаче, нельзя быть уверенным при интерпретации погрешности экспериментального исследования и проецирующейся на

него теоретической модели, которая всегда дает лишь наиболее значимые в рамках доверительного интервала физические взаимодействия, обслуживающие качественную картину природного явления. Однако, постановка вопроса о методических ошибках аддитивных моделей, как показал автор, вполне формализуема и оказывается конструктивной при стандартизации понятия «молекулярный фрагмент». Такая задача составляет один из разделов теоретической физической химии.

Теплофизические свойства молекулярных сред представляют значительный практический интерес в технологии горения топлив, нагрева технологических веществ в разнообразных устройствах и т.п. Составление таблиц термодинамических функций на основании квантовых расчетов актуально востребовано современной наукой о веществе. Особый раздел в этой проблеме составляет расчет статистической суммы внутренних вращений молекулярных фрагментов, которые определяют в значительной степени термодинамические функции молекул, поскольку эти виды движения в молекулах обладают низкими частотами. Общеизвестны трудности в решении этой задачи. Несмотря на анонсирование в литературе общих подходов для расчета крутильных колебаний-вращений функциональных групп, конкретное применение предложенных рекомендаций сталкивается с трудностями вычислений в многомерных пространствах. В этом отношении достижения автора диссертации являются крупным шагом вперед для решения задачи оценки термодинамических функций с учетом явления внутреннего вращения. Туровцевым В. В. дано решение торсионного уравнения Шрёдингера в базисе плоских волн с периодическим потенциалом общего вида путем определения выражения для матрицы гамильтониана в гейзенберговском представлении.

Особо следует отметить вклад диссертанта в создание программного обеспечения расчета термодинамических функций на основе предложенных в диссертации физических моделей, которое позволило автору провести обширные и содержательные расчеты

термодинамических свойств молекул классов *н*-алканов, *н*-нитроалканов (с учетом конформеров), *н*-алкильных радикалов и *н*-нитроалкильных радикалов (с учетом конформеров).

В целом диссертация Туровцева В. В. является обстоятельным научным исследованием, написана хорошим литературным языком и представляет уникальное исследование в области теплофизики и физической химии. Результаты этих исследований несомненно найдут свое место в справочниках по термодинамическим свойствам исследованных классов молекул и радикалов. Работа прошла многочисленную апробацию на конференциях высокого уровня с 2001 по 2013 гг.

В качестве неизбежного замечания по оформлению диссертации нами обнаружены некоторые типографские опечатки, которые не влияют на понимание сущности работы.

Диссертационная работа Туровцева В. В. «*Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур*» на соискание ученой степени доктора физико-математических наук выполнена с соблюдением требований ВАК РФ к докторским диссертациям (*п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» - Постановление Правительства Российской Федерации от 30 января 2002 года № 74 в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 20 июня 2011 года № 475, и п. 9 – Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842*).

Её автор Туровцев В. В. заслуживает присуждения ему искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 02. 00. 04 – Физическая химия.

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник Новосадов Б. К.
119991. Москва В-334, ул. Косыгина, д. 19

22 мая 2014 г.

Подпись руки Новосадова Б.К.
удостоверяю
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН