

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

Туровцева Владимира Владимировича

«Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур», представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа Туровцева В.В. посвящена *актуальной* проблеме – созданию квантовомеханического подхода к определению термодинамических параметров молекул, выходящего за рамки гармонического приближения, и расчету термодинамических свойств *n*-алканов и *n*-алкильных радикалов в широком интервале температур. Особое внимание уделено адекватному описанию явления внутреннего вращения, которое трактуется как существенно ангармоническое колебание. Детальное изучение электронной плотности в *n*-алкильных радикалах проведено при использовании квантовой теории атомов и молекул (*QTAIM*), при этом строение радикалов рассчитывалось в приближении B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Совместное использование разнообразных теоретических подходов (расчеты методами теории функционала плотности, вычисление частот колебаний в ангармоническом приближении, изучение распределения электронной плотности в рамках метода *QTAIM*, корреляционное и регрессионное исчисление) позволило проанализировать феноменологические аддитивные модели расчета термодинамических свойств молекул, выявить причины появления методических ошибок и найти процедуры исключения или минимизации этих ошибок.

Научная новизна и практическая значимость результатов работы заключается в следующем.

(1) Предложена модель расчета термодинамических свойств многоатомных веществ в широком температурном интервале в ангармоническом приближении.

(2) С позиций квантовой механики и статистической физики проанализированы феноменологические аддитивные модели расчета термодинамических свойств молекул, показано происхождение методических ошибок и даны рекомендации по их минимизации.

(3) Проведен сравнительный анализ точности наборов «метод/базис», используемых при квантовохимических расчетах, применительно к определению структурных, электронных, энергетических, спектроскопических и термодинамических свойств веществ.

4) Найдено общее решение торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида в базисе плоских волн.

5) 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 вычислена впервые). Найдены температурные зависимости энтальпии разрыва связи C-H в интервале 298-1500 К.

6) Разработанные подходы и алгоритмы реализованы в оригинальных компьютерных программах.

Диссертационная работа построена традиционно. Она состоит из введения, шести глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 514 источников. Она изложена на 373 страницах, содержит 28 рисунков и 208 таблиц.

Во введении сформулированы задачи диссертационной работы, определены методология и методы исследования.

В первой главе кратко излагаются основные методы исследования, использованные в работе, базирующиеся на квантовой теории электронной

плотности. Обсуждаются различные подходы решения электронного уравнения Шредингера. Излагаются основные идеи метода *QTAIM*.

Вторая глава состоит из 4 разделов. В ней описано электронное строение *n*-алканов, *n*-нитроалканов, *n*-алкильных и *n*-нитроалкильных радикалов, так называемых «реперных молекул», обоснована фрагментация соединений, введены понятия переносимых, частично непереносимых и уникальных групп, приведены выражения для расчета экстенсивных свойств в аддитивных моделях с наименьшей ошибкой. Особого внимания заслуживает раздел 2.4, в котором излагаются результаты изучения электронного строения нитроалкильных радикалов. Следует отметить, что органические свободные радикалы, в частности, и нитроалкильные радикалы $C^{\bullet}H_2(CH_2)_nNO_2$, - это молекулы, свойства которых недостаточно охарактеризованы физико-химическими методами.

Третья глава посвящена детализации понятия «неспаренный электрон» и исследованию его свойств в рамках подхода *QTAIM*. Этот подход позволяет конкретизировать понятия «неспаренный электрон» и «свободная валентность» посредством выделения в бассейнах фрагментов *R* рассматриваемых радикалов электронной плотности неспаренного электрона. Наиболее важным результатом этой части работы является обоснование взаимосвязи свойствами фрагмента *P(R)* исследуемого радикала с дескрипторами этого фрагмента, используемыми при определении свойств радикалов в моделях *QSAR* и *QSPR*. Введенные в третьей главе количественные меры и соотношения, вытекающие из *QTAIM* анализа электронного строения, являются теоретической основой корреляций «строение-свойство».

В четвертой главе изложены основные идеи квантовомеханического подхода к определению термодинамических параметров молекул, выходящего за рамки гармонического приближения. Эта глава составляет основное ядро работы. В ней проведена оценка погрешностей расчета геометрического

строения, частот колебаний и вкладов различных движений. При этом использовались квантовохимические расчеты различных уровней. Развита ангармоническая модель определения термодинамических свойств, которая позволяет избежать серьезных ошибок, характерных для гармонического приближения. Найдены закономерности между параметрами модели и видом фрагмента. Проведены расчеты гармонических и ангармонических частот, потенциальных и структурных функций и, на их основе, вкладов в термодинамические свойства большого числа *n*-алканов и нитроалканов.

В пятой главе приведены значения термодинамических параметров нитроалканов, алкильных и нитроалкильных радикалов, рассчитанные с помощью предложенной модели. Проведено сопоставление с известными расчетными и экспериментальными данными для этана и нитрометана, этильного и нитрометильного радикалов.

В шестой главе с позиций квантовой механики и статистической физики проанализированы феноменологические аддитивные модели расчета термодинамических свойств молекул, показано происхождение методических ошибок и даны рекомендации по их минимизации. Указано два пути улучшения прогностической возможности теоретических построений, использующих основные идеи классической теории строения молекул.

В заключении изложены выводы ко всей работе.

Существенные достижения работы заключаются в следующем:

- (1) Разработка модели «жесткий ротатор-ангармонический осциллятор», позволяющей рассчитывать термодинамические параметры многоатомных молекул с явным учетом ангармонизма колебательных уровней и вклада внутреннего вращения, в интервале $T = 298 \div 1500$ К.
- (2) Детальный анализ феноменологических аддитивных моделей, применяемых в литературе при расчетах термодинамических свойств молекул. Выявление источников происхождения методических ошибок и выработка рекомендаций по их минимизации.

(3) Реализация развитых подходов в оригинальных компьютерных программах.

В диссертационной работе В.В. Туровцева развито *новое научное направление*, позволяющее рассчитывать термодинамические параметры молекул и радикалов в широком диапазоне температур в приближении «жесткий ротатор – ангармонический осциллятор», посредством совместного использования методов теории функционала плотности, *QTAIM* анализа электронной плотности и решения торсионного уравнения Шредингера.

В диссертационной работе, однако, имеются некоторые недостатки, которые необходимо отметить.

(1) Одной из задач, поставленных в данной работе, см. стр. 5, была следующая: «Выбрать оптимальный квантовохимический набор «метод/базис» на основании сравнения экспериментальных и расчетных параметров реперных соединений так, чтобы обеспечить наилучшее соотношение «точность/ресурсоемкость». В выводах об оптимальном наборе «метод/базис» ничего не сказано. В тексте диссертации, см. стр. 95, упоминается, что «оптимальным набором метод/базис следует считать B3LYP/6-311++G(3df,3pd)».

(2) В диссертации не упоминаются программы, позволяющие рассчитывать термодинамические параметры в гармоническом приближении, типа программы «Moltran».

(3) Автор использует так называемые «неуравновешенные» наборы метод/базис, например, HF/aug-cc-pV5Z (стр. 94) и B3LYP/STO-3G (стр. 112).

(4) Неоднократно приводятся ссылки на формулы, номера которых отсутствуют в диссертации, а именно: «Выражения в прямоугольных скобках в (V.3.40) и (V.3.41)» на стр. 118, «Вклады гармонических частот рассчитаны по уравнениям (V.5.3) – (V.5.10) ...» на стр. 178 и т.д.

(4) Текст диссертации содержит несколько опечаток (стр. 103, 110, 117, 180 и 372).

Указанные недостатки не снижают общей высокой оценки работы, которая по своему уровню, актуальности, достоверности и обоснованности выводов соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", а ее автор Туровцев В.В. заслуживает присуждения степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. По теме диссертации опубликована 41 статья в журналах из списка ВАК. Получено 9 свидетельств государственной регистрации на компьютерные программы. Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертации.

Область исследований, результаты которых систематизированы в диссертационной работе В. В. Туровцева, соответствуют паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в части 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов». Работа выполнена в соответствии с требованиями, предъявляемыми в рамках специальности 02.00.04 – Физическая химия к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук.

Разработанный в работе В.В. Туровцева метод расчета колебательных вкладов в термодинамические свойства *n*-нитроалканов и их радикалов в ангармоническом приближении может быть использован в курсе «Химическая термодинамика» при изложении вычислительных схем, используемых в расчетах термодинамических характеристик молекул в широком температурном интервале.

Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы к использованию в научных коллективах МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Воронежского Государственного Университета и ИОФХ им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

На основании анализа работы считаю, что диссертация В. В. Туровцева «Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, по своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению соответствующую требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842). Автор диссертационной работы – Владимир Владимирович Туровцев – заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры квантовой химии
РХТУ им. Д.И. Менделеева
125047 Россия, Москва Миусская пл., 9
тел. +(7) 499-978-9584
e-mail: mikhail.vener@gmail.com

М.В. Венер

**Подпись М.В. Венера
удостоверяю**



29.05.2014