

**Отзыв официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Ковтуна Дмитрия Михайловича
на тему: «Внутримолекулярная динамика и равновесная структура
многоатомных молекул на основе адиабатической теории возмущений
и методов решения некорректных обратных задач»
по специальности 1.4.4. Физическая химия**

Актуальность темы и степень её разработанности. Определение строения свободных молекул на основе строгого учёта движений малой и большой амплитуды (ДМА и ДБА) – сложная научная задача. КХ расчеты структуры молекул большого размера и/или включения в них тяжёлых атомов пока не достигают необходимой точности и требуют больших затрат времени. Кроме того, адекватная интерпретация данных экспериментальных методов, дифракционных и спектроскопических, требует активного привлечения теоретических данных, без которых в случае сложных молекул определение их структуры практически невозможно. Применение «**Методики** на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач» позволяет во многом повысить надежность получаемых структурных данных. **Целью работы** явилось определение параметров внутримолекулярной динамики и r_e -структуры 2 жёстких и 3 нежёстких молекул с использованием современной «**Методики**», с получением уточнённых поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и r_e -структуры этих молекул; реализация возможности учёта многомерных ДБА при интерпретации данных газовой электронографии.

Усовершенствованы и апробированы процедуры для многомерных ППЭ, впервые получены экспериментальные равновесные структуры нескольких молекул с применением строгих динамических моделей: 1D ДБА в 2-метил-2-нитропропане и 2D модели ДБА в 3-нитростироле и в пентафториде мышьяка (AsF_5), что определяют явную **научную новизну**.

Выносимые на защиту положения четко обоснованы и подтверждены внутренней логикой обсуждений и выводов всей представленной работы.

Представленные в работе **научные выводы** не вызывают сомнений, поскольку базируются на тщательном выборе подходов и методик, их критическим анализом, а также всесторонним анализом получаемых результатов.

Достоверность представленных результатов обеспечивается использованием протестированных теоретических и экспериментальных методов исследования структуры и внутримолекулярной динамики молекул, хорошим согласием рассчитанных и экспериментальных результатов. Новые теоретико-методические разработки соответствуют фундаментальным представлениям и известным научным фактам. Результаты апробированы на различных международных конференциях и симпозиумах, и опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах.

Следует отметить, что автором достаточно хорошо и подробно прописана вводная теоретическая часть (**глава 1**), обсуждены основы экспериментальных (прежде всего, газовой электронографии) и теоретических подходов к исследованию молекулярной структуры.

Автором делается акцент на том, что метод CCSD(T) с достаточно широкими базисами дает хорошее согласование с экспериментальными данными. Конечно, это так. Но для молекул, содержащих большое количество атомов и при этом не обладающих высокой симметрией, расчеты такого уровня могут оказаться не совсем реальными в силу немислимых временных затрат, равно как и мощностей расчетных станций на сегодняшний день. Даже с учетом необычайно быстрого прогресса в разработке современных суперкомпьютеров.

В **главе 2** рассмотрена общая теоретическая ангармоническая модель ДМА в газовой электронографии для исследования так называемых «жёстких» молекул. В рамках этого подхода изучена структура молекул 1,2-тиаарсола и уротропина с привлечением высокоуровневых расчетов вплоть до комбинации метод/базис CCSD(T)/cc-pwCVQZ-PP.

Результаты исследования молекул с одной координатой ДБА (нитроэтан, 2-метил-2-нитропропан) и с несколькими координатами ДБА с исполь-

зованием многомерных поверхностей ППЭ (3-нитростирол, пентафторид мышьяка AsF_5) представлены в главах 3 и 4, соответственно.

В результате интерпретации дифракционной картины для молекулы 1,2-тиаарсола автором сделано интересное заключение (стр. 69) «*Позитивные результаты и выводы для жёстких молекул важны для уточнения параметров жёстких фрагментов в молекулах с ДБА (нежёстких), т.к. вклад «жёстких» термов в $M(s)$ ((2.2)) существенно больше, чем термов «нежёстких»*». Действительно, из-за больших амплитуд колебаний т.н. нежестких фрагментов надежность определения структурных параметров (межъядерных расстояний, валентных и торсионных углов, равно как и самих среднеквадратичных амплитуд колебаний) существенно ниже, вследствие уширения соответствующих пиков на кривой радиального распределения.

Для апробации и развития **Методики** подобраны адекватные для этой цели объекты. Так, например, молекула уротропина (раздел 2.4) обладает высокой симметрией (T_d), значит, с высокой кратностью и малым количеством уникальных термов. Это позволяет утверждать, что значения параметров определяются именно экспериментальными интенсивностями рассеяния и в целом не зависят от используемого метода КХ. А это, в свою очередь, позволило соискателю результативно тестировать на этой молекуле различные КХ подходы и, следовательно, давать надежные рекомендации по их применимости.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертационной работы.

В работе представлен детальный исторический обзор развития подходов к описанию систем, для которых классическое описание в рамках малых амплитуд колебаний неприменимо. Отмечены наши отечественные ученые, такие как, например, Виктор Павлович Спиридонов, Александр Гершиков в МГУ, Нина Ивановна Гиричева в Иванове и другие, внесшие значительный вклад в развитие этих подходов, действительно позволивших перейти от рассмотрения амплитуд колебаний, определяемых из интенсивностей рассеяния

быстрых электронов, как каких-то согласующих поправок к полноценному параметру молекулярной структуры.

С точки зрения научной специальности, представленную Д.М. Ковтуном работу можно рассматривать как, несомненно, по физической химии, при этом в плане искомой степени, кандидата химических наук, она перекликается с критериями, относящимися к физико-математическим наукам.

Серьезных претензий к представленной работе нет, но имеются некоторые неточности, замечания и вопросы.

Замечания.

1. Вместо общепринятого в русском языке названия метода «газовая электронография» диссертант использует «электронная дифракция», что не полностью характеризует применение метода к изучению структуры молекул именно в газовой фазе.

2. Во Введении на стр. 7 первый раз упомянута Методика на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач, при этом указано: (далее везде как «Методика»). Но при этом далее во многих местах в тексте, даже в каждом из пунктов Основных результатов и выводов, дается полная версия.

3. Стр. 22. Не очень понятен смысл предложения «Т.о., r_e -величины на языке приближения БО самые простые по физическому смыслу и сравнимы с КХ r_e -величинами, хотя и требуют для определения из эксперимента знания параметров ППЭ.» В чем смысловая разница между БО r_e -величинами и КХ r_e -величинами?

4. В тексте диссертации попадаются опечатки, несогласованные падежные окончания и неудачные фразы, например:

а. Стр. 13. «..в квантово-химического моделировании...»; стр. 95, нижняя строка: «стальные внутренние координаты».

б. Стр. 17, последнее предложение. Приведена цитата без указания того, из какого источника цитируется.

с. Не хватает одной запятой в первом предложении раздела *1.1.2.1*, стр. 25.

d. Стр. 26, Последнее предложение второго абзаца – падежно несогласованный последний причастный оборот.

e. Стр. 37, последний абзац. В предложении «Колебательный квант 200 см^{-1} соответствует частоте 6×10^{12} ГГц, тогда время одного колебания $\sim 10^{-13}$ с,...» должны быть не гигагерцы, а герцы.

f. Стр. 40, заголовок: «Сектор-фотометрическая схема в изложении для пешеходов» представляется не совсем понятным.

g. В разделе «Список литературы» в некоторых ссылках, например 15,19,24 и др., в химических формулах не применены нижние индексы при указании стехиометрии в молекулах: HgI_2 , PF_5 , ...

5. Стр. 169, Приложение А. Несколькостораживают величины времен экспозиции в электронографическом эксперименте для пентафторида мышьяка AsF_5 : 2 секунды и 0,5 секунды, которые представляются чрезмерно заниженными.

6. Насколько строгим и общепринятыми являются критерии понятия движения малой амплитуды (ДМА), представленные в первом абзаце раздела 1.2.1 на стр. 31?

7. Не очень удобным для чтения является то, что диссертант дает ссылки на рисунки, которые находятся далеко впереди по тексту, например, в главе 1 читатель отсылается к рисункам из глав 3 и 4.

8. Стр. 62, Таблица 2.4. По какой причине автором не приводятся величины валентного угла As-S-C5 в терминах r_a и r_g ?

9. Чем обосновано использование функции приведенной молекулярной составляющей рассеяния электронов $M(s)$ вместо более общепринятой функции $sM(s)$?

10. Трудно согласиться с применяемыми терминами, такими как «бесструктурные эмпирические параметры» по отношению к традицион-

ным подходам в обработке электронографических данных, например стр. 91, нижний абзац.

11. Стр. 101, нижний абзац, и табл. 3.3 на стр. 102. Фактор рассогласования R_f возрастает, причем заметно (до полутора раз), при подключении данных МВС, но предпочтение всё же отдается этой совместной схеме оптимизации структурных параметров.

12. На ППЭ 3-нитростирола (рис. 4.4, стр. 117), AsF_5 (рис. 4.9, стр. 134) отсутствие цветовой или иной шкалы энергий несколько затрудняет восприятие картины.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Ковтуна Д.М. по своему содержанию, объему выполненных исследований, новизне, научной и практической значимости результатов несомненно отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода.

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (по химическим наукам), а именно следующим её направлениям: «1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях»; «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства»,

а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени

М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ковтун Дмитрий Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.


Официальный оппонент:

Доктор химических наук, доцент,
ЗАВЕДУЮЩИЙ кафедрой физической и коллоидной химии
ФГБОУ ВО «Ивановский государственных химико-технологический университет»

ШЛЫКОВ Сергей Александрович

19 февраля 2024 года

Контактные данные:

Тел.: +7 , e-mail: shlykov@isuct.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

153000, город Иваново, Шереметевский проспект, д. 7.
ФГБОУ ВО «Ивановский государственных химико-технологический университет», кафедра физической и коллоидной химии
Тел.: +7 (4932) 329241; e-mail: rector@isuct.ru

Подпись сотрудника
ФГБОУ ВО ИГХТУ С.А. Шлыкова удостоверяю:

Учёный секретарь 

 19.02.2024