

ОТЗЫВ официального оппонента

д.ф.-м.н., профессора РАН Оганова Артема Ромаевича

на диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук Ананьева Ивана Вячеславовича на тему:

“Устойчивость молекул, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов и прочность межатомных взаимодействий в теории «Атомы в Молекулах»” по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Данная диссертация посвящена развитию бейдеровской теории химической связи, которая из полного распределения электронной плотности (РЭП) получает граф связности и особое значение придает различным критическим точкам РЭП (в особенности точкам $(3, -1)$, из характеристик которых можно получить описание химической связи). На основании рассмотрения механики атомов, задаваемых топологически как бассейны электронной плотности, и с привлечением систематического анализа различных топологических дескрипторов автор диссертации показывает, что локальные одноэлектронные свойства в точках $(3, -1)$ являются отражением свойств межатомной поверхности, из которых можно извлечь не только энергию химической связи, но и ценную информацию о силовых постоянных, тепловом расширении и т.д.

Автором получен и проанализирован очень большой фактический материал на разных классах соединений и установлены убедительные корреляции топологических индексов с физическими параметрами связи. Фактически, работа состоит в переводе строгих результатов квантовой механики на язык интуитивных химических понятий – эта задача является одной из центральных в теоретической химии, что определяет актуальность избранной темы исследования. Отметим, что особую роль в диссертации занимают объекты, стабилизированные нековалентными взаимодействиями. Автором получены надежные данные о характеристиках таких

взаимодействий и их взаимосвязи с различными практически значимыми свойствами, что также говорит об актуальности исследования.

В диссертации сформулированы выводы и рекомендации по применимости разработанных автором методов и, в целом, теории «Атомы в Молекулах» для изучения различных свойств межатомных взаимодействий. С учетом аккуратности теоретического базиса работы, опирающегося на актуальные представления об описании электронной структуры молекул и кристаллов в терминах одно- и двухэлектронных приведенных матриц плотности, и большого количества экспериментальных данных, обработанных современными методами квантовой химии, степень обоснованности сформулированных автором научных выводов и рекомендаций, равно как и выносимых на защиту положений, безусловно, высока, а их достоверность не вызывает сомнений.

Выводы и положения диссертации впервые раскрывают потенциал применения межатомных поверхностей, определяемых в рамках теории «Атомы в Молекулах», для описания связывающих взаимодействий и опираются на большой объем нового материала о взаимосвязи дескрипторов межатомного связывания со структурой и свойствами молекул, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов. Новизна выводов и положений диссертации подтверждается значительным числом публикаций в международных научных журналах хорошего уровня. Работа апробирована на Всероссийских и Международных конференциях. Автореферат полностью раскрывает диссертацию.

К работе имеются следующие замечания:

1. В работе фигурирует устаревший термин «лантаниды» – по решению IUPAC теперь эта группа элементов называется лантаноидами.
2. Говоря о силовых постоянных, надо иметь в виду, что силовая постоянная для данной связи это не скаляр, а матрица 3×3 (можно

сказать, что это тензор второго ранга): $\partial^2 U / \partial x_i \partial x_j$. Какому одному числу соответствует полученная автором из его корреляции величина?

3. Тепловое расширение это еще более сложное свойство, связанное с ангармонизмом колебаний решетки. Содержится ли информация об ангармонизме в рассматриваемых топологических свойствах? Я думаю, что нет.
4. Вообще, представление полной энергии как суммы энергий связей очень грубое – Dolgirev et al. (AIP Advances, 2016) показали, что для элементарного углерода лишь около 50% вариации энергии объясняется двухчастичными взаимодействиями C-C. Pozdnyakov et al. (Phys. Rev. B., 2023) подтвердили этот вывод, и обосновали существенное улучшение описания при включении трехчастичных взаимодействий.
5. Поскольку точной и физически обоснованной замкнутой аналитической формы для поверхности потенциальной энергии до сих пор нет (и не будет), разумным подходом представляется создание машинно-обучаемых потенциалов межатомного взаимодействия с учетом всех многочастичных эффектов. Такие потенциалы можно создать в интуитивно-интерпретируемой форме (см. Dolgirev et al., 2016; Pozdnyakov et al., 2023), из которой бы следовала и энергия каждого взаимодействия, и его жесткость и степень ангармоничности. Возможно, сочетание таких подходов с изучением топологии РЭП имеет будущее.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация “Устойчивость молекул, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов и прочность межатомных взаимодействий в теории «Атомы в Молекулах»” Ананьева Ивана

Вячеславовича отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 – Физическая химия (по физико-математическим наукам), а именно следующим ее направлениям: «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия», «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», «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении», 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, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ананьев Иван Вячеславович заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, профессор РАН,
Руководитель лаборатории Дизайна Материалов Автономной
некоммерческой образовательной организации высшего образования
«Сколковский институт науки и технологий»

Оганов Артем Ромаевич

8 июля 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7 _____ l , e-mail: a _____ u

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

25.00.05 – «Минералогия, кристаллография»

Адрес места работы:

121205, Россия, г. Москва, Территория Инновационного Центра
«Сколково», Большой бульвар, д.30, стр.1

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего
образования «Сколковский институт науки и технологий»

тел.: +7 _____ l , e-mail: a _____ u

Подпись сотрудника Автономной некоммерческой образовательной
организации высшего образования «Сколковский институт науки и
технологий» А.Р. Оганова удостоверяю: