

**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 диссертационной работы Ковтуна Д. М. связана с тем, что исследования структуры и динамики свободных молекул, включающих и тяжёлые атомы, экспериментальными методами в сочетании с расчетными необходимы для тестирования методов квантовой химии, разработки базисов, параметризации функционалов электронной плотности и комбинированных методов квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ), а также для пополнения баз данных молекулярными постоянными и термодинамическими функциями.

Целью диссертационной работы являлось определение параметров внутримолекулярной динамики и  $r_e$ -структуры двух жёстких и трех нежёстких молекул с использованием методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач с данными электронной дифракции, молекулярной спектроскопии и квантовой химии; развитию и апробации этой методики для молекул с несколькими координатами движений большой амплитуды на многомерных поверхностях потенциальной энергии.

Глава 1 посвящена критическому анализу литературы по применению квантово-химических методов различного уровня для моделирования равновесной геометрии и внутримолекулярной динамики, а также уточнению молекулярных параметров методами решения некорректных обратных задач с привлечением комбинированных

экспериментальных данных. Обзор написан на высоком уровне, достаточно полно охватывает необходимые литературные источники и дает хорошее представление о современном состоянии рассматриваемых проблем. На основании всего изложенного автор делает следующие выводы. Из рассмотренных в главе теоретических и экспериментальных подходов сложилась последовательная и конструктивная методика на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач, которая совместно использует экспериментальные данные электронной дифракции и молекулярной спектроскопии, дополненные расчётами квантовой химии, и рассчитанные теоретические молекулярные интенсивности рассеяния и спектральные параметры жёстких и нежёстких молекул (для равновесных и неравновесных ансамблей) с самыми разнообразными молекулярными гамильтонианами. Подход основан на использовании квантово-механического гамильтониана молекулы и поверхности потенциальной энергии и с единых позиций описывает имеющиеся экспериментальные (молекулярная спектроскопия и электронная дифракция) и теоретические (расчетные квантово-химические) данные.

Глава 2 посвящена экспериментальным и расчетным исследованиям равновесной структуры и внутримолекулярной динамики жёстких молекул, описываемых ангармонической моделью движений малой амплитуды. Главным результатом подробного исследования 1,2-тиаарсола является получение равновесных геометрических параметров для кольца из атомов 2–4 периода таблицы Менделеева, хорошо рассеивающих электроны, что приводит к умеренным ошибкам в значениях экспериментальных  $r_e$ -параметров. Параметры кольца уточнялись на основе зарегистрированных интенсивностей рассеяния без наложенных ограничений из квантово-химических расчетов, что позволяет сделать

вывод о том, что экспериментальная  $r_e$ -геометрия кольца молекулы 1,2-тиаарсола практически не зависит от уровня квантово-химического метода, использованного для начального приближения. Результаты исследования 1,2-тиаарсола и других жёстких молекул позволяют рекомендовать эту методику (ангармоническая модель движений малой амплитуды на основе поверхности потенциальной энергии в методе электронной дифракции) для определения  $r_e$ -геометрии жёстких многоатомных молекул.

В работе также впервые определена равновесная структура молекулы уротропина с использованием современной последовательной теоретической ангармонической модели движений малой амплитуды. Значение невязки в минимуме ( $R_f$ ) при уточнении структурных параметров уротропина ( $T_d$ ) в обратной задаче понизилось до 1.5% (длинное расстояние) и 3.0% (короткое расстояние), что свидетельствует в пользу успешности и надежности её решения. Параметры с участием «тяжёлых» атомов уточнялись без наложения ограничений, и поэтому их значения определяются экспериментальными интенсивностями электронной дифракции. Расчёты молекулы уротропина с использованием ресурсоёмкого метода квантовой химии высокого уровня на основе волновой функции CCSD(T)(full)/cc-pVTZ очень хорошо предсказывают значения экспериментально определённых параметров внутреннего жёсткого каркаса из «тяжёлых» атомов C и N.

Глава 3 посвящена исследованию нежёстких молекул с одной координатой движений большой амплитуды на примере моделирования динамики и равновесной структуры некоторых нитроалканов с привлечением экспериментальных и расчетных методов. Впервые определена равновесная геометрия 2-метил-2-нитропропана в газовой фазе с использованием вновь полученных данных электронной дифракции. Параметры жёсткого каркаса 2-метил-2-нитропропана хорошо согласуются

с квантово-химическим расчётом на уровне MP2(FC)/cc-pVTZ, результаты которого не использовались в структурном анализе; расхождения теоретических и экспериментальных расстояний и углов не превышают 0.003 Å и 0.6° соответственно.

Динамическая модель движения большой амплитуды, используемая для описания вращения нитрогруппы относительно связи C–N, позволила согласовать теорию и эксперимент для барьера внутреннего вращения. Показано, что хотя имеющиеся на сегодня данные электронной дифракции и микроволновой спектроскопии не позволяют точно определить высоту и положение барьера внутреннего вращения, но можно сделать вывод, что если барьер существует и его величина 202.5 кал/моль (70.8 см<sup>-1</sup>) (данные микроволновой спектроскопии), он однозначно соответствует ортогональной конформации, а минимум – заслоненной. Этот вывод согласуется с квантово-химическими расчетами разного уровня, что подтверждает взаимную дополнительность перечисленных выше методов.

Глава 4 посвящена обсуждению исследований динамики и структуры молекул с несколькими координатами движения большой амплитуды.

В работе впервые представлено теоретическое и практическое применение в научной практике в области электронной дифракции динамической модели с двумя и более координатами движения большой амплитуды для решения обратной задачи в рамках методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач. Впервые исследована методом электронной дифракции молекула 3-нитростирола и получены для неё равновесные структурные параметры. Несмотря на то, что получены всего 7 структурных параметров и много зависимостей между параметрами взято из квантово-химических расчетов, результаты оптимизации не показывают заметной зависимости от выбора начальных квантово-химических данных. В рамках

эксперимента методом электронной дифракции можно заключить, что квантово-химические расчеты достаточно хороши, нужны всего лишь небольшие уточнения структурных параметров для получения соответствия экспериментальным значениям.

Результаты исследования подтверждают присутствие движений большой амплитуды (заметного внутреннего вращения обоих волчков) в молекуле 3-нитростирола. Этот факт не удалось обнаружить в более ранних спектроскопических исследованиях. Это ещё раз подтверждает чрезвычайную полезность метода электронной дифракции для обнаружения движений большой амплитуды в самых разных, предполагающихся нежёсткими, молекулах среднего размера.

Кроме этого, в решении обратной задачи сделана попытка учёта всех возможных эффектов внутримолекулярной динамики в молекуле  $\text{AsF}_5$  с использованием как можно более высокого уровня данных спектроскопии и квантовой химии. Одним из важных достижений диссертационной работы является теоретически строгое исследование впервые в рамках метода электронной дифракции динамической системы с дважды вырожденной нежёсткой координатой (деформационное колебание) с построением для этой системы 2D поверхности потенциальной энергии и решением на ней динамической задачи. Предложение, введение и алгоритмическая реализация такой координаты является важным новшеством. Данное исследование позволило теоретически и методически продвинуться в исследовании структуры и внутримолекулярной динамики молекулы  $\text{AsF}_5$  (и в целом пентафторидов V группы), рассмотреть имеющиеся на данный момент экспериментальные данные и внести определенный вклад в исследование молекул с несколькими координатами движений большой амплитуды.

Таким образом, автором успешно применена в работе комбинация различных методов при исследовании строения и динамики молекул: квантово-химические методы среднего и высокого уровня для решения электронной задачи, адиабатическая теория возмущений для решения ядерной задачи, уточнение величин теоретической модели в обратной задаче с использованием экспериментальных данных электронной дифракции и спектроскопии, и, наконец, методами квантовой химии высокого уровня были протестированы полученные экспериментальные результаты (равновесные структуры и динамические параметры), и одновременно возможности самих методов квантовой химии для описания свойств молекул, состоящих из атомов 1–4 периода.

Следует отметить, что как положения, выносимые на защиту, так и научные выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, достоверны и отличаются новизной.

По работе могут быть сделаны следующие замечания и заданы вопросы:

1. Автор использует много введенных им сокращений, что иногда затрудняет чтение текста.
2. В диссертации имеется небольшое количество опечаток, которые не отражаются на смысловом содержании текста.
3. Энергия колебания  $200 \text{ см}^{-1}$  соответствует частоте  $6 \times 10^{12}$  Гц, а не ГГц (стр. 37).
4. Хорошо бы рассмотреть ароматичность 1,2-тиаарсола, используя не только найденные величины длин связей, но и другие параметры, вычисляемые на основе результатов квантово-химических расчетов.
5. В таблице 2.1 приведены лишь три из пяти эндоциклических валентных углов для молекулы 1,2-тиаарсола (стр. 61). А остальные?

- б. Автор с соавторами исследовал молекулы, удовлетворяющие приближению Борна-Оппенгеймера, с помощью методики на основе адиабатической теории возмущений. А как быть с молекулами, которые не удовлетворяют приближению Борна-Оппенгеймера?

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 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: «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-свойство», 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:**

кандидат химических наук, доцент,  
ведущий научный сотрудник кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза  
Химического факультета  
ФГБОУ ВО «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова»

**ПАЛЮЛИН Владимир Александрович**



19.02.2024

Контактные данные:

тел.: 7(495)9393969, e-mail: var@qsar.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,  
МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет  
Тел.: 7(495)9393969, e-mail: var@qsar.chem.msu.ru

Подпись сотрудника к.х.н., в.н.с. кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова В.А. Палюлина удостоверяю:

