

ОТЗЫВ официального оппонента
профессора, д.ф.-м.н. Эварестова Роберта Александровича
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»

Диссертация И. В. Ананьева посвящена весьма актуальной для современной теоретической химии проблеме – разработке нового подхода к анализу распределения электронной плотности, позволяющего не только выявить межатомные связывающие взаимодействия, но и определить вклады этих взаимодействий в устойчивость широкого класса систем – молекул, супрамолекулярных систем и кристаллов. Трудно переоценить значимость решения такой задачи, которое связано прежде всего с применением физико-математического подхода к проблеме, а также с проведением достаточно сложных неэмпирических расчетов широкого класса конкретных систем.

Остановимся кратко на основных новых результатах, полученных автором. Автор отказывается от традиционной для квантовой химии орбитальной парадигмы при оценке связывающих вкладов в энергию и подвижность многоатомных систем и предлагает использование для такой оценки орбитально-независимых дескрипторов с использованием функции электронной плотности. Такой подход может применяться как на основе имеющихся экспериментальных данных по электронной плотности, так и для предварительной теоретической оценки связывающих вкладов для широкого класса химических соединений.

Особый интерес представляет применение развитого автором подхода к кристаллическим системам, широко используемым при создании новых

материалов. Для таких систем практически неприменимы высокоуровневые методы учета электронной корреляции и приходится использовать метод функционала плотности с его зависимостью от выбора обменно-корреляционного потенциала. Вместе с тем, работоспособность и точность предлагаемых автором дескрипторов, в своей основе опирающихся на теорию функционала плотности, воспроизводится и на пост-Хартри-Фоковских методах. Это позволяет получать надежные оценки прочности связывающих взаимодействий между атомами в молекулах и молекулами в кристаллах без привлечения ресурсозатратных расчетов.

Например, на основании анализа экспериментальных данных о распределении электронной плотности и с применением расчетов методом функционала плотности автором продемонстрировано, что разработанный им подход не только позволяет надежно ранжировать прочность связывающих межмолекулярных взаимодействий по их вкладу в энергию кристаллической решетки, но и определять подверженность геометрии таких взаимодействий тепловому расширению кристаллов, что особенно важно при исследовании структурных фазовых переходов в твердом теле.

Особую роль в диссертации занимает взаимосвязь топологических дескрипторов прочности межатомных взаимодействий и классических геометрических характеристик. Так, автору удастся обосновать применимость анализа объема атомов / функциональных групп / молекул в кристаллах, определяемого из топологии электронной плотности, для кристаллохимических исследований высокоэнергетических соединений и, в частности, для объяснения феномена чувствительности таких соединений к удару. Более того, в работе получен и ряд корреляционных зависимостей между энергией межатомных взаимодействий определенного типа и соответствующим межъядерным расстоянием, что важно для экспрессного определения устойчивости таких интересных в практическом плане систем, как соединения лантанидов и поздних переходных металлов.

Все результаты, изложенные в диссертации, являются новыми и оригинальными. Выводы и рекомендации основываются на сочетании 1) теоретического рассмотрения явления связывания между топологическими атомами как бассейнами электронной плотности, 2) применения высокоуровневых методов квантовой химии для верификации предлагаемых дескрипторов и 3) систематического анализа межатомных взаимодействий в молекулах и кристаллах при использовании методов статистической обработки данных, теории функционала плотности и современного рентгенодифракционного оборудования. Таким образом, достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций не вызывает сомнений. Отметим, что автореферат полностью соответствует диссертации.

Перечень публикаций по результатам диссертации включает 62 публикации в ведущих российских и международных научных изданиях, что, несомненно, подтверждает высокий научный уровень диссертации и ее автора.

По содержанию диссертации имеются следующие замечания и вопросы.

1. Было бы целесообразно более подробно осветить отличие предлагаемого автором диссертации подхода к анализу электронной плотности от широко известного подхода Р. Бейдера.

2. Возникает вопрос о применимости разработанного автором подхода к построению дескрипторов для возбужденных электронных состояний.

3. При оценке эффективных силовых постоянных автор ограничивается гармоническим приближением. Насколько это оправдано для оценки прочности связывающих взаимодействий?

4. В части работы, при описании межатомных взаимодействий в комплексах переходных металлов и лантанидов, автор использует корреляции между энергией взаимодействия и межъядерным расстоянием. Несмотря на наличие в работе обоснования этих зависимостей при помощи анализа

топологических дескрипторов, нигде явно не очерчиваются пределы их применимости.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация 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,
Заведующий Кафедрой квантовой химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

Эварестов Роберт Александрович

« 27 » июня 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7 _____ 1 , e-mail: r _____ 1

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.02 – «Теоретическая и математическая физика»

Адрес места работы:

198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26

Институт химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

тел.: +7 _____ , e-mail: r _____ 1

Подпись профессора Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет» Р.А. Эварестова удостоверяю:



Должность

