

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Анисимова Алексея Альбертовича

«АНАЛИЗ ПРОЧНОСТИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ ВКЛАДОВ В ЭНЕРГИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КВАНТОВЫХ АТОМОВ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Вычислительная квантовая химия играет важнейшую роль в развитии современной физической химии, как в смысле концепций и теоретико-химических моделей, так и в смысле исследований взаимосвязи электронной структуры химических соединений и их превращений и макроскопических характеристик. При этом согласно общепринятым представлениям об атомно-молекулярной структуре веществ, большинство физико-химических свойств так или иначе связаны с изменениями в природе и прочности межатомных взаимодействий, объединяемых в классической химии под общим термином «химические связи». Как следствие, изучение явления химического связывания и его характеристик с опорой на аппарат квантовой механики позволяет достичь лучшего понимания химических процессов и выявить закономерности и правила, которые затем могут быть использованы при решении широкого ряда практически значимых задач.

Тем не менее, специфика описания системы посредством единой и неделимой функции состояния в многомерном Гильбертовом пространстве значительно затрудняет обнаружение объектов, сопоставимых с классической моделью химической связи. По этой причине проблемы выявления связывающих межатомных взаимодействий и нахождения соответствующих им энергетических характеристик являются **актуальными** в современной квантовой и физической химии.

Особую роль в этом смысле играет теория «Атомы в молекулах», позволяющая на основе топологии различных скалярных и векторных полей выделить в координатном пространстве не только атомы как бассейны электронной плотности, но и связывающие взаимодействия между ними.

Одним из достижений теории «Атомы в молекулах» является значительный вклад в понимание природы экстремальных случаев химической связи, включая и важные для стабилизации структур молекулярных соединений невалентные взаимодействия, характеристики которых нередко находятся на границе вычислительной точности квантовой химии и чрезвычайно сложны для моделирования классическими методами. При этом чаще всего аппарат теории «Атомы в молекулах» подразумевает использование исключительно для описательных целей, что не позволяет однозначно оценить роль образования связывающего взаимодействия между т.н. топологическими атомами («топологическое связывание») в изменении энергетических характеристик многоэлектронной системы, а, значит, и в реализации ее свойств. Одно из возможных решений этой **актуальной** проблемы просматривается последние 20 лет и основывается на сравнении характеристик топологического связывания с вкладами в энергию системы от атомов, определенных в координатном пространстве при помощи подхода взаимодействующих квантовых атомов (IQA). Однако до недавнего времени в литературе отсутствовали подобные систематические исследования.

В связи с этим, целью диссертационной работы Анисимова Алексея Альбертовича являлось развитие представлений о закономерностях между явлением топологического связывания и соответствующими вкладами в энергию межатомного взаимодействия. Достижение поставленной цели предполагало решение ряда взаимосвязанных задач, в том числе:

1. Изучение явления топологического связывания с точки зрения внутренней структуры квантовых атомов;
2. Определение метрики прочности топологического связывания для сравнения с определёнными в рамках IQA компонентами энергии межатомного взаимодействия;
3. Разработка метода, позволяющего получать компоненты межатомной энергии взаимодействия, определенные в рамках IQA для межмолекулярных взаимодействий, минуя основные вычислительные проблемы оригинального подхода;

4. Разработка нового алгоритма генерации межатомных поверхностей, позволяющего корректно определить топологический атом даже в сложных случаях с пологим распределением электронной плотности.

Диссертация построена классическим образом: состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, раздела с деталями квантово-химических расчетов, выводов и библиографии, содержащей 204 источника. В конце диссертации также приводится список сокращений и обозначений, а также присутствует приложение, содержащее дополнительный табличный и графический материал по представляемым результатам. Общий объем диссертации составляет 160 страниц.

В литературном обзоре (глава 2) автор сначала последовательно сравнивает различные модели химической связи, демонстрируя их преимущества и недостатки. Затем в обзоре рассматриваются наиболее широко применимые квантово-химические методы анализа энергии химических связей. Отдельный подраздел посвящен обзору проблематики модели связывающего взаимодействия в теории «Атомы в молекулах». Обзор завершается формальной постановкой задач и формулировкой цели исследования на основании проведенного анализа литературных данных.

В обсуждении результатов (глава 3) автор излагает решение задач исследования, последовательно переходя от теоретических выкладок к их верификации при помощи квантово-химического моделирования.

В разделе 3.1 обсуждается роль межатомной поверхности нулевого потока в определении открытой квантовой подсистемы и связывания между бассейнами электронной плотности: на основании теоремы гипервириала и рассмотрения интегральных уравнений непрерывности для тока плотности вероятности автор предлагает новую интегральную метрику прочности связывающего взаимодействия в топологическом смысле – поверхностный интеграл электронной плотности, взвешенной кривизной межатомной поверхности относительно межъядерного вектора.

В разделе 3.2 полученные интегральные выражения сравниваются с таковыми для делокализации электронов в терминах двухчастичной

бесспиновой матрицы плотности. Это позволяет перейти к локальной скалярной величине, названной автором «делокализационной плотностью». Обсуждается поведение этого нового одночастичного поля в атомах и малых молекулах, причем показана работоспособность нового подхода к анализу электронной структуры для выделения неподеленных электронных пар и связывающих взаимодействий.

Раздел 3.3. посвящен обоснованию взаимосвязи предложенной интегральной метрики прочности связывающего взаимодействия и обменно-корреляционной энергии. Для этого автор, с одной стороны, использует известное разложение точной обменно-корреляционной энергии взаимодействия двух атомов в ряд по степеням межъядерного расстояния, а с другой – демонстрирует работоспособность предложенной в разделе 3.1 метрики для приближенного обменного потенциала Дирака. В конце этого раздела автором определяются пути верификации предлагаемой зависимости методами квантовой химии и явно прописываются наборы модельных химических соединений.

В разделе 3.4 обсуждаются корреляционные зависимости между предложенной моделью оценки обменно-корреляционного вклада в энергию межатомных взаимодействий и результатами квантово-химических расчетов. В частности, демонстрируется работоспособность модели для случая бинарного разделения системы связанных бассейнов электронной плотности на два фрагмента - двухатомные молекулы / ионы, а также многоатомные молекулы при рассмотрении прочности взаимодействия «концевого» атома с остальной частью молекулы. На основании этих результатов автором в конце раздела предлагается использовать модель для исследования межмолекулярных взаимодействий.

Раздел 3.5. до некоторой степени нарушает стройную логику изложения, однако посвящен важной проблеме алгоритмизации поиска поверхностей нулевого потока в области пологой электронной плотности. Решение данной задачи требовалось автору для перехода к межмолекулярным взаимодействиям и фрагментам кристаллов.

Наконец, в заключительном разделе 3.6 автором демонстрируется работоспособность интегральной метрики прочности межатомного связывания для вычисления обменно-корреляционного вклада в энергию межмолекулярных взаимодействий. Причем для этих невалентных взаимодействий удастся провести оценку и других вкладов в энергию взаимодействия на основании только функции электронной плотности – энергии деформации и электростатического вклада.

В расчетной части (глава 4) автором 1) приводятся наборы модельных соединений, для которых проводились квантово-химические расчеты, и аргументируется их выбор, 2) описываются методы квантовой химии, использованные для расчета геометрии, электронной энергии и матриц плотности, 3) подробно обсуждаются методы расчета вкладов в энергию на основании подхода взаимодействующих квантовых атомов, 4) излагается методика проведения топологического анализа и решения оптимизационной задачи по поиску наилучших корреляционных зависимостей

Совокупность полученных автором результатов определяет **научную новизну**, а также **теоретическую и практическую значимость** работы. Автором сформулированы **выводы**, обобщающие полученные результаты, а также обозначаются **перспективы дальнейшей разработки темы** диссертационного исследования.

Достоверность результатов, полученных в работе, не вызывает сомнений. Исследование проведено на высоком теоретическом уровне с использованием современных методов квантовой химии и актуальных подходов по анализу электронной структуры молекул и ассоциатов. **Основные результаты работы в полной мере изложены** в 4 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых базой данных Web of Science. **Работа апробирована** в том числе и на всероссийской конференции.

Работа полностью **соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия** по пунктам 1 и 12 в части компьютерного моделирования характеристик электронной структуры.

Диссертация, как и ее **автореферат, полностью отражающий содержание** основного труда, написаны грамотным языком. При прочтении диссертации не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую работы. Замечания, которые есть к данной работе, носят исключительно стилистических или дискуссионный характер:

1. В работе встречаются англицизмы и неудачные выражения, например: «честная E_{bind} », имеется в виду, рассчитанная явно; “post-HF методы” и др.
2. Рисунки с полученными линейными зависимостями трудно читаются (неудачно оформлены), однако это частично компенсируется таблицами, в которых представлены результаты линейного регрессионного анализа.
3. Автору работы было бы правильно предложить компактное название величины, которая на многих рисунках фигурирует как «Integral», что улучшило бы восприятие данных, которые составляют важную часть результатов работы.
4. Для верификации в диссертационной работе автором рассматривались системы исключительно с равновесными геометриями. Сохраняется ли работоспособность предложенной модели для неравновесных геометрических конфигураций?
5. Автор заключает, что использование параметрического подхода для оценки внутримолекулярных взаимодействий предположительно затруднено из-за дополнительного перераспределения электронной плотности на оставшихся внутримолекулярных поверхностях. Пробовал ли автор для оценки этого перераспределения рассматривать внутримолекулярные поверхности для изолированного фрагмента, воспользовавшись разностным подходом по аналогии с вычислением энергии деформации?

Все сделанные замечания не имеют принципиального характера и не умаляют достоинств проведенного исследования.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости, объему выполненных исследований диссертационная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в

пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 в текущей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Анисимов Алексей Альбертович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

профессор кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доктор физико-математических наук (специальность 02.00.17 – математическая и квантовая химия), профессор РАН
Хренова Мария Григорьевна

Адрес: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.

Тел.: +74959394840

e-mail: khrenovamg@my.msu.ru

9 февраля 2024 г.

