

## О Т З Ы В

**официального оппонента на диссертационную работу Алексея Альбертовича Анисимова «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**

Не оставляет никаких сомнений, что представления о связанных атомах и химической связи, объединяющих эти атомы в многоядерные многоэлектронные системы, лежат в основе химической науки. Осмысление и понимание явления химического связывания являются чрезвычайно важной задачей для решения широкого круга химических проблем, включающих в себя направленный дизайн материалов с заданной структурой и свойствами, анализ кристаллических структур и строения биомакромолекул, прогнозирование результатов химических реакций, определение их механизмов и разработка новых синтетических подходов, включая каталитические методы. Однако отсутствие общепринятого мнения о явлении химического связывания послужило причиной развития различных моделей, в некоторой мере удовлетворяющих запросам химического сообщества, но при этом основанных на ряде дополнительных, зачастую нетривиальных, операций над результирующей функцией состояния системы или других производных от нее функций и полей. Поэтому выявление связывающих межатомных взаимодействий и определение их энергетических вкладов в образование и существование равновесной многоядерной многоэлектронной системы являются **актуальными** проблемами современной физической и квантовой химии, а также химической физики. Именно в этой актуальной области выполнена диссертационная работа Алексея Альбертовича Анисимова, в которой **целью** ставится обнаружение физически обоснованных, количественных закономерностей между явлением связывания в терминах топологии электронной плотности и отдельными вкладами, включая обменно-корреляционный электронный эффект, в энергию соответствующего межатомного взаимодействия.

Работа А.А. Анисимова изложена на 160 страницах и включает введение, 3 главы (литературный обзор, обсуждение результатов, расчетную часть), выводы,

список литературы из 204 ссылок, список сокращений, 2 приложения, а также список публикаций автора по теме квалификационной работы.

**Литературный обзор** посвящен обсуждению устоявшихся способов описания химической связи, физическому смыслу квантово-топологической теории связывания атомов и методам анализа энергии химической связи. В последнем случае А.А. Анисимов уделяет особое внимание подходу взаимодействующих квантовых атомов. Литературный обзор в целом хорошо написан и содержит необходимую информацию, предваряющую описание собственных исследований диссертанта. Анализ литературы позволяет автору сделать вывод о том, что совместное использование квантовой теории атомов в молекулах и родственного подхода взаимодействующих квантовых атомов является перспективным для понимания и исследования природы химической связи. При этом автор отмечает в качестве недостатка подхода взаимодействующих квантовых атомов, ограничивающего его широкую применимость, необходимость вычислений двуцентровых интегралов для получения энергий межатомных взаимодействий, которые, в свою очередь, осуществляются путем многократного шестимерного численного интегрирования. Более того, для получения энергии деформации требуются дополнительные квантово-химические расчеты для начальных систем, то есть до реализации исследуемого взаимодействия. Как следствие, разработка метода, который позволит выделить отдельные вклады, особенно обменно-корреляционный, в энергию взаимодействия между связанными атомами, и фрагментами, составленными из таких атомов, опирающийся только на след редуцированной матрицы плотности первого порядка действительно является обоснованной и своевременной **конкретной научной задачей**. Автор диссертации отдает себе отчет в необходимости проведения верификации такого метода в широком ряду систем с различными по природе и энергии межатомными взаимодействиями. Также автор ставит перед собой задачу описать закономерности в перестройке электронной структуры атомных бассейнов при их связывании.

В следующей третьей главе диссертации детально описываются **результаты собственных исследований** А.А. Анисимова. На первом этапе автор *обосновывает использование интеграла электронной плотности по межатомной поверхности нулевого потока, определенной в векторном поле градиента электронной плотности,*



для оценки перераспределения электронного заряда между атомным бассейном и его границей.

Затем автор резонно отмечает, что ненулевые значения поверхностного интеграла можно рассматривать как следствие «делокализации» электронов между связанными атомами. Эта идея позволяет записать выражение для скалярной функции, названной делокализационной плотностью электронов в бассейне, исходя из уравнения, связывающего электронную заселенность топологического атома, объемный интеграл градиента электронной плотности на радиус-вектор и соответствующий поверхностный интеграл. От диссертанта не ускользнул тот факт, что введенная им *функция демонстрирует субатомную структуру и позволяет локализовать концентрации электронного заряда в регионах, где обсуждаемая функция имеет положительные значения.* Для систем с несколькими атомами автор вводит кусочно-заданный вариант функции делокализационной плотности. Однако, на поверхностях нулевого потока (кроме критических точек в электронной плотности) она теряет свойство непрерывности.

Соответствие между делокализационным индексом (широко используемым дескриптором химической связи) и интегралом электронной плотности по межатомной поверхности нулевого потока позволяет А.А. Анисимову предположить способность последнего служить метрикой межатомной обменно-корреляционной энергии. Таким образом, диссертант выдвигает важную **научную гипотезу** о наличии связи между обменно-корреляционной частью межатомной энергии и индикаторами топологического связывания атомов, в частности поверхностью нулевого потока. По аналогии с уравнением, связывающим объемный интеграл градиента электронной плотности на радиус-вектор и соответствующий поверхностный интеграл, диссертант записывает выражение, описывающее искажение градиентного поля плотности обменной энергии в атомном бассейне. Исходя из этих математических выражений диссертант предлагает *параметрическую модель, демонстрирующую взаимосвязь между значениями обменно-корреляционной межатомной энергией и интегралом электронной плотности по межатомной поверхности.* Автор, подбирая параметры модели, строит *корреляции между интегралами электронной плотности по межмолекулярной поверхности и различными компонентами межмолекулярной*



*энергии связывания* (обменно-корреляционная энергия, энергия деформации) для внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Результаты, полученные А.А. Анисимовым при выполнении диссертационной работы, несомненно, обладают **научной новизной и практической и теоретической значимостью**. А именно, он разработал *новый метод, позволяющий получить компоненты межатомной энергии взаимодействия, определенные в рамках подхода взаимодействующих квантовых атомов, минуя основные вычислительные проблемы оригинального подхода*. Этот метод базируется на параметрической модели, позволяющей с высокой точностью и сравнительной простотой получать обменно-корреляционную компоненту в случае двухатомных систем, а также обменно-корреляционную компоненту и энергию деформации в случае межмолекулярных энергий взаимодействия в системах, демонстрирующих нековалентные взаимодействия. А для определения электростатического вклада в суммарную энергию межмолекулярного связывания предложено использование усеченного мультипольного разложения электростатического потенциала. Данные зависимости служат существенным вкладом в развитие теоретических представлений о природе взаимодействий между атомами в реальном пространстве. В дополнение, ввиду несовершенства доступных алгоритмов определения поверхностей нулевого потока, автором диссертации был *разработан и реализован алгоритм их построения и получения для них интегральных значений различных величин*. Диссертант подчеркивает, что в виду отсутствия необходимости в двухчастичной матрице плотности, становится возможным *применение разработанного им метода к экспериментальной электронной плотности, восстановленной по данным прецизионной рентгеновской дифракции высокого разрешения*.

Результаты диссертационной работы могут быть полезны для специалистов в области квантовой химии, структурной химии и химической кристаллографии, например, в следующих учреждениях и организациях: Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань), Казанский (Приволжский) федеральный университет (г. Казань), Казанский национальный исследовательский технологический университет (г. Казань), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (г.

Москва), Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (г. Москва), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), Новосибирский государственный университет (г. Новосибирск), Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева (г. Нижний Новгород).

А.А. Анисимовым выполнена **впечатляющая по объему, кропотливая и, несомненно, требующая глубоких теоретических знаний и навыков программирования работа**. Расчетная часть написана тщательно и подробно, содержит необходимые сведения о анализируемых системах, данные о параметрах расчетов электронной структуры и оптимизации геометрии, а также сведения о примененной процедуре топологического анализа.

А.А. Анисимов использовал при выполнении работы **современные методы и приемы теоретической химии**, что в сочетании с высоким уровнем обсуждения полученных результатов не оставляет сомнений в их **достоверности**, а также **обоснованности сделанных на их основе научных положений и выводов**.

**Принципиальных замечаний** к диссертации и автореферату у меня нет.

В качестве **пожеланий и вопросов** хотелось бы отметить следующее:

1. Хотелось бы пожелать, чтобы автор диссертации в будущем реализовал свой метод, основанный на параметрической модели, включающей интеграл электронной плотности по межатомной поверхности нулевого потока, для экспериментальной (мультипольной) электронной плотности. Полагаю, что введение кусочно-заданного варианта функции делокализационной плотности электронов в бассейне в современные программы для квантовой кристаллографии позволит расширить применимость нового дескриптора внутренней структуры атомов.
2. Хотя в диссертации обосновано использование термина делокализации электронов в названии функции делокализационной плотности и для описания этой функции, мне кажется, что его применение может вводить в заблуждение читателя. Например, для многих химиков делокализация предполагает квантово-химическое явление, при котором электроны распределены по трем или более центрам, как в ароматических соединениях или в металлах. Возможно, в этой



связи будут ближе понятия электронной поляризации или перераспределение электронной плотности в связанном атоме с заданной заселенностью?

3. Я хотел бы уточнить физический и квантово-химический смыслы функции делокализационной плотности. Будет ли она отличать внутренние электронные слои для атомов с зарядом ядра более 36 (рубидий и далее)? Из иллюстраций в диссертации хорошо видно, что концентрации заряда внутренних и валентной оболочек, определенные через функцию делокализационной плотности, поджаты к ядру сильнее, чем в случае лапласиана электронной плотности или, тем более, чем у функций, основанных на полной кинетической энергии или энергии Паули (функция локализации электронов – ELF, локатор локализованных орбиталей – LOL). Есть ли объяснения этому наблюдению?
4. Есть ли у автора идеи о том какой физический смысл может скрываться в параметрах  $p_1$  и  $p_2$ , а также коэффициентах  $k$  и  $b$ , обсуждаемого параметрического уравнения? Можно ли сделать какие-нибудь предположения на этот счет из построенных в работе корреляций для полученных наборов модельных структур?
5. Мог бы автор пояснить выбор методов и базисов, использованных при расчетах? Почему частично не учитывались трехкратные возбуждения при расчете методом связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями, т.е. CCSD, а не CCSD(T)? При оптимизации кристаллических структур использовался базис def2-TZVP. Не было бы лучше использовать базис rob-TZVP-rev2, специально подобранный для кристаллических структур? В связи с тем, что диффузные функции и очень широкие базисные наборы могут приводить к численным неустойчивостям и риску катастроф линейной зависимости при расчетах периодических систем, возникает вопрос приходилось ли корректировать базис def2-TZVP вручную при оптимизации структуры кристаллов?
6. Считает ли автор оправданным использовать волновую функцию для изолированного молекулярного кластера, основанного на фиксированной геометрии из предыдущего расчета в кристалле? Как сильно изменяются параметры в модели при анализе систем с неравновесной ядерной конфигурацией? Как может повлиять размер и форма такого кластера на результат?

7. Диссертационная работа А.А. Анисимовым написана в целом грамотным научным языком и прекрасно оформлена иллюстрациями, хотя в ней и встречаются немногочисленные опечатки и, довольно часто, досадные стилистические погрешности (страницы 21-22 и другие). Радиус-вектор в уравнениях всегда стоило обозначать полужирным шрифтом. Мне кажется не всегда уместным использование англоязычных аббревиатур. В списке используемых сокращений не хватает обозначений функций, плотностей свойств и энергий, атомных свойств и т.п., особенно если расшифровка таких обозначений пропущена в тексте. Часть литературных ссылок оформлена не по рекомендованным правилам, а в именах некоторых авторов и названиях статей встречаются опечатки (например, 134, 140, 145, 143, 161, 163 и др.). В литературных ссылках названия журналов стоило указать в сокращенном варианте.

Приведенные выше замечания ни в коей мере не снижают ценность и значимость работы.

Диссертация хорошо апробирована, материалы работы докладывались диссертантом на российских конференциях различного уровня. Об актуальности и значимости выполненных исследований свидетельствует также то, что они выполнены при поддержке Российского научного фонда.

Автореферат и опубликованные в научной печати работы полно и правильно отражают основные научные результаты, положения и выводы, приведенные в диссертации. А.А. Анисимовым по теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для размещения материалов диссертаций, а также входящих в библиографические базы данных Web of Science и Scopus, а также 4 тезисов докладов. Во всех статьях А.А. Анисимов перечислен первым в списке авторов.

Считаю, что по актуальности, объему выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности научных положений и выводов диссертационная работа Алексея Альбертовича Анисимова «Анализ прочности топологического связывания как метод оценки вкладов в энергию взаимодействия квантовых атомов» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на



соискание ученой степени кандидата наук (пункты 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» в действующей редакции), и является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для физической химии, а именно разработка метода количественной оценки вкладов в межатомную энергию взаимодействий, а сам соискатель – Алексей Альбертович Анисимов – несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Я, Роберт Рустемович Файзуллин, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент – кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследований Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (тел.: (843) 272-75-73, email: robert.fayzullin@gmail.com, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 8)  
**Роберт Рустемович Файзуллин**

22 января 2024 г.

