

О Т З Ы В ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

**на диссертационную работу РОМАНОВА Владимира Владимировича
«Моделирование атомной структуры N-оксидов и поиск устойчивых
полиморфов на основе квантовомеханических расчетов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физ.- мат. наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния**

Можно отметить одну закономерность, ярко проявившуюся в последние годы – работы, связанные с изучением структуры и механизмов поведения материалов, даже в прикладных областях, все более отличаются от традиционных подходов, принятых еще 20-30 лет назад. Это связано с появлением новых экспериментальных методов, возросшей долей исследований, носящих комплексный, междисциплинарный характер, появлением методов компьютерного моделирования.

Оппонент, знакомый с работами ранее выполненными в коллективе, к которому принадлежит диссертант, впервые услышав о данной работе, решил, что речь в ней пойдет о компьютерном моделировании атомной структуры сложных соединений на основе данных дифракционного эксперимента, в котором квантово-механические расчеты будут играть, скорее всего, вспомогательную роль. Оказалось, однако, что диссертация работа В.В. Романова посвящена как раз разработке и реализации методики компьютерного моделирования многоатомных систем с применением квантовомеханических расчетов. Такой подход позволил смоделировать поведение на наноуровне не только сложных молекул, рассмотренных им, но и конформации отдельных атомов, их образующих.

Актуальность избранной темы связана с тем, что рассмотренные диссертантом гетероароматические N-оксиды и образуемые ими комплексные соединения обладают интересными и перспективными физико-химическими свойствами и способностью влиять на биологическую активность различных процессов. Данная работа оказалась фактически новым направлением развития структурных исследований петрозаводских физиков, позволяющим моделировать поведение сложных соединений и входящих в их состав отдельных структурных единиц на наноуровне.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Подход, применяемый диссертантом, основан на использовании известных квантовомеханических методов расчета, основанных на методе

функционала плотности. В качестве основы разработанной им методики конформационного анализа лежит программный пакет ABINIT, успешно используемый для моделирования наноструктур. Полученные результаты подтверждаются данными модельных расчетов и согласием предсказываемых структурных особенностей с данными структурных баз данных и результатами рентгеноструктурных исследований коллег диссертанта.

Достоверность, полученных результатов. Результаты и положения, выносимые на защиту, сомнений в высокой степени их достоверности у оппонента не вызывают. Они были опубликованы в рецензируемых изданиях, входящих в Перечень ВАК, докладывались и обсуждались на ряде международных и российских конференций.

Новизна полученных результатов связана с разработкой диссертантом специальной утилиты к программному комплексу ABINIT, реализующей построение многоатомной системы и варьирование её конформационных параметров по заданным правилам, и с предсказанием ранее не наблюдавшихся конформеров сложных соединений, в частности, 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода и впервые полученными данными о возможном положении порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов связана с возможностью применения разработанной диссертантом методики для проведения компьютерных экспериментов по конформационному анализу к N-оксидам, молекулярным комплексам нанометровых размеров, содержащим до нескольких десятков атомов, другим молекулярным и супрамолекулярным структурам и для расчетов распределения электронной плотности в них. Разработанная диссертантом специальная утилита к программному комплексу ABINIT создает предпосылки для конформационного моделирования по предложенной методике широкого круга наносистем.

Оценка содержания диссертации, её завершенность. Диссертационная записка Романова В.В. состоит из введения, трех глав, заключения, семи приложений и библиографического списка из 113 работ. В ней 163 стр. текста, 56 рисунков и 2 блок-схемы.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы и формулируются цели работы.

В 1-ой главе представлен обзор литературы по тематике диссертации, в частности, по построению кривых зависимости энергии от конформационных параметров, по особенностям возможной методики квантовомеханических расчетов, общим

принципам строения соединений углерода, азота и кислорода, обладающих структурой с различным типом sp-гибридизованных состояний и их применению к N-оксидам.

Во 2-ой главе наряду с описанием использования программного комплекса ABINIT содержится описание предложенной диссертантом дополнительной утилиты conform.exe, написанной для расчета зависимости энергии молекулы от ее конформационных параметров с целью определения устойчивых конформаций - конформеров.

В 3-ей главе подробно изложены результаты проведенных компьютерных экспериментов по конформационному анализу N-оксидов, связанных с торсионным углом вращения группы NO₂ вокруг соответствующей связи NC, варьированием угла поворота молекулярного фрагмента вокруг связи NO и длины связи NO на примере производных пиридина, производных хинолина, аддукта 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом, гетероароматических N-оксидов. В дальнейшем главы рассмотрен конформационный анализ аддукта Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном (соединения, не являющегося N-оксидом, Целью этого компьютерного эксперимента являлось определение положения порфиринового цикла, наиболее выгодного для свободной молекулы этого соединения. В результате установлены наиболее энергетически выгодные состояния sp-гибридизации кислорода N-оксидной группы в этих соединениях и подтвержден ряд выводов о структуре аддукта Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном, сделанных ранее на основе результатов предшествующих рентгеноструктурных исследований.

Таким образом, диссертация представляет собой законченное научное исследование, выводы которого в полном объеме соответствуют поставленным в работе целям разработки методики проведения компьютерных экспериментов по конформационному анализу с применением квантовомеханических расчетов

Достоинство и недостатки в содержании и оформлении диссертации, влияние отмеченных недостатков на качество исследования.

К достоинствам и сильным сторонам работы следует отнести степень владения соискателем методами квантовомеханического моделирования структуры сложных соединений, которую он продемонстрировал, в частности, разработав и оттестировав специальную утилиту конформационного анализа. Видно, что диссертант отнесся к поставленной перед ним задаче крайне добросовестно и обстоятельно. Предложенный им подход, по мнению оппонента, можно было бы рекомендовать к использованию другими группами, занимающимися подобной тематикой, в частности, при проведении прикладных нанотехнологических исследований.

К недостаткам следует отнести:

1. Структуру построения литературного обзора – диссертант сначала говорит о методах расчета вообще и только затем об особенностях структуры сложных молекул, которые он собирается изучать в работе, хотя, на взгляд оппонента, возможное квантовомеханическое описание должно привязываться именно к конкретным объектам. с самого начала.
2. Диссертация отличается большим числом подробных описаний вычислительных процедур, которые занимают, наверное, более половины объема диссертационной записки и которые можно было бы без особого вреда перенести в приложения, сделав упор на сути предложенного автором работы.
3. Следовало бы большее внимания уделить перспективам использования предложенной методики конформационного моделирования для предсказания структуры сложных молекул и супрамолекулярных комплексов, перспективных в плане их нанотехнологического применения.

В то же время сделанные замечания не снижают впечатления от большой и трудоемкой работы, выполненной диссертантом. Диссертация убедительно демонстрирует высокую профессиональную квалификацию соискателя. Результаты работы прошли достаточную апробацию на 4-х научных конференциях различного уровня, опубликованы в 2-х статьях из перечня ВАК.

Соответствие автореферата основному содержанию диссертации.

Автореферат диссертации Романова В.В. соответствует основному содержанию диссертационной записки.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней» по пунктам 10, 11 и 14. Все основные научные результаты получены автором лично, авторство текста также сомнений не вызывает. Работа содержит предложения по использованию предлагаемой методики конформационного анализа. Основные научные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях. В диссертации содержатся ссылки на конкретных авторов и другие источники используемых материалов. Таким образом, пунктам 10, 11 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней» она соответствует.

Диссертация Романова В.В. на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук является научно-квалификационной работой, в которой содержится научно-обоснованное решение задачи, связанной с прогнозированием пространственно-структурных характеристик сложных молекулярных соединений методом квантово-

механических расчетов. Подобные подходы все более широко используются в при проведении исследовательских работ в области физики и химии современных материалов, поэтому решение этой задачи имеет существенное значение для соответствующей отрасли знаний.

Таким образом, диссертационная работа Романова В.В. соответствует требованиям п. 9 «Положение о присуждении ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,
Хрущов Михаил Михайлович,
кандидат физико-математических наук,
101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., д.4,
(499)135-43-29, E-Mail: michel_x@mail.ru,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН,
ведущий научный сотрудник
лаборатории механики термоциклического разрушения


М.М. Хрущов

Подпись М.М. Хрущова заверяю:

Заместитель директора
по управлению персоналом
– начальник отдела кадров



Э.Н. Петюков

2 июня 2016 г.