

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.В.Тананаева
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)**

Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209

Факс (815 55) 6-16-58, тел. (815 55) 79-549, 75-295

E-mail office@chemistry.kolasc.net.ru

ОКПО 04694169, ИНН 5101100177, ОГРН 1025100508597

«УТВЕРЖДАЮ»

14.05.2016 № 230-2171/210
На № *20.3/2079* от *13. 05. 2016*

Временно исполняющий обязанности
директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института химии и
технологии редких элементов и
минерального сырья им. И.В.Тананаева
Кольского научного центра РАН
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

С.А.Кузнецов д.х.н. С.А.Кузнецов

«17» мая 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

О ДИССЕРТАЦИИ РОМАНОВА ВЛАДИМИРА ВЛАДИМИРОВИЧА
«МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ N-ОКСИДОВ И ПОИСК
УСТОЙЧИВЫХ ПОЛИМОРФОВ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ
РАСЧЁТОВ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Романова В.В. посвящена исследованию методом компьютерного моделирования структуры наноразмерных гетероароматических N-оксидов и образуемых ими комплексных соединений с использованием квантово-механических расчетов. Данные вещества обладают рядом интересных электронных и структурных особенностей. Они также интересны своими практически важными физико-химическими свойствами: магнитными, электропроводящими, нелинейно-оптическими. Многие из них проявляют высокую биологическую активность и перспективны для применения в медицине и в качестве экологически безопасных регуляторов роста растений. Таким образом, исследование структуры этих соединений актуально и представляет несомненный фундаментальный и практический интерес.

Общая характеристики диссертации и автореферата.

Выбранный автором метод исследования (компьютерное моделирование с использованием квантово-механических расчетов) весьма актуален для решения задач, поставленных в диссертации. Применение методов квантово-механического расчета для исследования структуры гетероароматических N-оксидов обусловлено наноразмерным уровнем объектов, изучаемых в диссертации. Основной целью работы являлась разработка методики проведения компьютерного эксперимента по конформационному анализу молекул с применением квантово-механических расчетов, а также использование этой методики для теоретического определения структуры конформеров 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода. Методика исследования структуры, реализованная в работе В.В.Романова, основана на конформационном анализе, использующем теорию функционала электронной плотности, высокоинформационна и достаточно надежна. Важно отметить, что данный подход требует относительно небольших вычислительных затрат, что является важным критерием для квантово-механических расчётов.

Автором диссертационной работы была разработана утилита для выполнения варьирования конформационных параметров заданной атомной системы. С её помощью был решен ряд задач по уточнению структуры гетероароматических N-оксидов и образуемых ими комплексных соединений. В частности, была выполнена проверка гипотезы о перегибридизации атома кислорода N-оксидной группы при изменении длины связи NO и при повороте фрагмента молекулы вокруг связи NO в молекулах производных пиридина, хинолина, а также комплексе 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом. Был осуществлен расчётный поиск новых конформеров 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, а также энергетически выгодного положения порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном.

Диссертация В.В.Романова изложена на 163 страницах, состоит из введения, трех глав, заключения, 7-ми приложений, содержит 56 рисунков, 2 блок-схемы, 181 формулу. Список литературы насчитывает 131 наименование.

В введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, изложены цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен литературный обзор. В первом разделе даются основные понятия конформационного анализа и рассматривается методика построения энергетической кривой, т.е. зависимости энергии молекулы от значений конформационных параметров, не требующая квантовомеханических расчетов. Во втором

разделе приведен последовательный обзор основных квантово-механических методов расчета, начиная от вариационного метода Ритца до метода Хартри-Фока и теории функционала плотности (метод Кона-Шема). В третьем разделе изложены общие принципы химического строения соединений углерода, азота и кислорода на примере простейших соединений; далее эти принципы рассматриваются в применении к N-оксидам.

Во второй главе дано краткое описание программного пакета ABINIT; описывается методика проведения компьютерных экспериментов по конформационному анализу, разработанная с использованием этого пакета. Приводятся результаты тестирования созданной методики на известных атомных системах, таких как молекула этана и молекула бутана.

Третья глава посвящена описанию и обсуждению результатов оригинальных экспериментов, выполненных автором, по компьютерному моделированию структуры гетероароматических N-оксидов и комплексных соединений на их основе. Глава разделена на разделы и подразделы в соответствии с особенностями проводимых экспериментов. В первом разделе описывается конформационный анализ N-оксидов; в первом подразделе первого раздела рассматривается 4-нитрохинолин-N-оксид. Здесь эксперимент не связан ни с варьированием длины связи в N-оксидной группе, ни с варьированием угла поворота вокруг неё. Цель компьютерного эксперимента – поиск новых конформеров. Во втором подразделе рассматриваются компьютерные эксперименты, связанные либо с варьированием угла поворота фрагмента молекулы вокруг связи *NO* (комплексные соединения гетероароматических N-оксидов: производные пиридина, производные хинолина, аддукт 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом), либо связанные с варьированием длины связи *NO* (гетероароматические N-оксиды, не объединенные в комплексы). Во втором разделе третьей главы рассмотрен конформационный анализ аддукта Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном – единственного соединения, рассмотренного в данной работе, не являющегося N-оксидом.

В Заключении сформулированы основные результаты работы.

Научная новизна диссертационной работы заключается прежде всего в том, что впервые теоретически предсказаны ранее неизвестные конформеры 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, а также впервые получены данные о положении порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном, подтверждающие существующую гипотезу строения этого аддукта.

Научно-практическая значимость диссертационной работы определяется тем, что разработанная методика проведения экспериментов по конформационному анализу может быть применена не только к N-оксидам, но и к другим молекулярным комплексам, содержащим до нескольких десятков атомов различных элементов и помещенных в модельный объём, размером до нескольких десятков ангстрем. Разработанная диссидентом методика уже используется при проведении практических занятий по курсу «Компьютерное моделирование атомной структуры» для магистров физико-технического факультета. Важно отметить, что возможность получения информации о функции распределения электронной плотности позволяет расширить область проводимых экспериментов. Например, на основе подхода, разработанного в диссертации, становится возможным реализовать построение теоретической дифракционной картины рассеяния рентгеновских лучей.

Научная новизна основных положений и результатов, вынесенных на защиту, а также их практическая значимость сомнений не вызывает.

Диссертация и автореферат хорошо оформлены, написаны понятным научным языком, имеют достаточное количество иллюстративного материала. В диссертации приведен обширный список ссылок на работы других авторов в объеме, позволяющем получить представление о состоянии современных исследований по тематике диссертации и обсуждении собственных результатов.

Тематика диссертационной работы соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1. В главе 2 (стр. 67) приведена инструкция к программному пакету, используемому автором. Более логичным было бы дать эту инструкцию в приложении.
2. В главе 2 (стр. 74) дано преобразование координат атомов из ангстрем в атомные единицы. При этом определяется не строго, в каких единицах заданы координаты атомов в системе, поскольку заданы только числа, а единицы измерения только подразумеваются. Автору следовало бы пояснить, насколько такой подход влияет на точность расчетов.
3. «При общем описании, проще говорить об общем молекулярном электронном облаке, чем об электронных облаках отдельных электронов.» (с.83)

Это метод МО ЛКАО (молекулярные орбитали линейная комбинация атомных орбиталей), описание данного метода почему-то отсутствует.

4. Почему использовался метод Хартри-Фока для молекулярных систем? (с.32)

Опять-таки это МО ЛКАО и уравнения Рутаана.

5. Непонятно, почему в диссертации сначала рассматривались методы расчёта, а только потом строение атома. Более логичным было бы сделать наоборот.

6. Автор в диссертации не дает определение понятия «атомная система»? Из рассуждений автора часто непонятно что это? Система атомов, то есть молекула, или система атома – то есть ядро и электроны?

Сделанные замечания не снижают в целом высокой оценки диссертационной работы. Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне. Диссертация убедительно демонстрирует высокую профессиональную квалификацию соискателя. Результаты работы прошли достаточную апробацию на 4-х различных конференциях различного уровня. Опубликованы две статьи в изданиях, рекомендованных ВАК. Автореферат правильно и в полной мере отражает содержание диссертации.

Диссертация «Моделирование атомной структуры N-оксидов и поиск устойчивых полиморфов на основе квантово-механических расчетов» полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверженного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842) для кандидатских диссертаций, а ее автор, Романов Владимир Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Доклад Романова В.В. по диссертационной был заслушан, обсужден и одобрен на объединенном научном семинаре лаборатории материалов электронной техники и секции Ученого совета ИХТРЭМС КНЦ РАН «Химия и технология новых материалов» «17» мая 2016 г., протокол № 8.

Отзыв составили:

Старший научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники
ИХТРЭМС КНЦ РАН, к. х.н. Ольга Ростиславна Стародуб.

г. Апатиты, Мурманская область, Академгородок д. 26а.
E-mail: starodub@chemistry.kolasc.net.ru Тел.(81555) 79-297

Научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники
ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.ф.-м.н. Александр Александрович Яничев.

г. Апатиты, Мурманская область, Академгородок д. 26а.
E-mail: yanichev@chemistry.kolasc.net.ru Тел.(81555) 79-118

«_____» 2016г.