

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации И.В. Береговой
«Адиабатические поверхности потенциальной энергии – основа квантовохимической интерпретации структурных особенностей и реакционной способности органических ион-радикалов и их ассоциатов с нейтральными молекулами»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Работа И.В. Береговой – это очень детальное систематическое изучение структурно-динамических особенностей ряда ион-радикалов и их комплексов с небольшими нейтральными молекулами, основанное на квантово-химических расчетах больших областей поверхностей потенциальной энергии этих частиц. Поскольку ион-радикалы являются более или менее долгоживущими промежуточными частицами во многих химических превращениях, информация о лабильности или, напротив, жесткости их структуры (которые, в том числе, зависят от природы молекул среды) необходима для прогнозирования механизмов и кинетики соответствующих превращений. При оценке реакционной способности и определении доминирующих каналов превращений не менее важна информация о характере распределения электронной плотности таких частиц и ее перераспределения под влиянием внешних факторов, включающих как термическое воздействие, так и облучение в различных спектральных диапазонах. Всё это в совокупности делает представленную работу актуальной как в плане конкретных результатов, полученных для определенных систем, так и в плане методики решения соответствующих проблем.

Спектр изученных систем включает различные полифторароматические соединения (производные бензола, нафталина, аминафталина, хлорпиридина, ксилола) и циклические алканы, причем внимание уделено как собственно индивидуальным молекулам, так и их фрагментации и ассоциации с молекулами растворителя. Безусловным положительным моментом работы является не просто сопоставление получаемых результатов с имеющимися экспериментальными данными и предложенные объяснения измеряемых величин или наблюдаемых тенденций, но непосредственное сотрудничество с экспериментальными группами, которое, как отмечено в автореферате, обусловило постановку новых экспериментов. Такое «двустороннее» продвижение экспериментальных исследований и теоретического моделирования представляет собой оптимальный вариант научной кооперации.

В результате выполненного исследования получено много интересных результатов, что неизбежно порождает и вопросы.

- (1) В случае многих изученных систем автор говорит о конических пересечениях, что подразумевает детальное изучение поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) двух соседних электронных состояний, а подтверждение того, что при соответствующей конфигурации наблюдается именно коническое пересечение, требует детальной оценки производных двух адиабатических потенциалов в окрестности указанной точки, что возможно только при использовании многоконфигурационных методов. При этом в тексте автореферата упоминается практически исключительно метод функционала плотности с различными функционалами, который не позволяет решить данную задачу. Как подтверждалось существование именно конических пересечений?

- (2) При моделировании различных ион-радикалов и включающих их комплексов автор использовал широкий круг функционалов, в основном гибридных или двойных гибридных, причем в некоторых случаях дополненных эффективным учетом дисперсионных взаимодействий с помощью поправки Гримме. Поскольку работа, как было указано выше, вполне может считаться методической основой для аналогичных исследований, было бы хорошо, если бы в тексте была информация о критериях выбора определенных функционалов и базисов. В случае с базисами тоже есть вопрос: подразумевает ли обозначение 6-31G* наличие поляризационных функций на атомах водорода (что критично при описании электронного строения ион-радикалов)?
- (3) Были ли учтены энергии нулевых колебаний при оценке энергий активации, что важно при сопоставлении с экспериментальными оценками? К сожалению, в тексте автореферата этой информации нет.
- (4) В первое положение, вынесенное на защиту, вкралась опечатка: там сказано о «пути обхода конических превращений» вместо пересечений.
- (5) С научно-лингвистической точки зрения правильнее говорить о топологии, а не о структуре или топографии поверхности потенциальной энергии.
- (6) Еще один технический момент: при представлении оценок констант СТВ автор использует различные единицы (для одних систем мГл, для других – Гс), что не очень удобно.

Эти замечания и вопросы отнюдь не умаляют ценность выполненной работы. Результаты проведенных исследований опубликованы в 22 статьях в ведущих рецензируемых журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, и апробированы на международных и всероссийских научных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Береговой Ирины Владимировны по тематике, методам и объектам исследования, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 в действующей редакции), а ее автор – Береговая И.В. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

д.ф.-м.н., профессор кафедры физической
химии химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Новаковская Юлия Вадимовна

27 мая 2024 г.

Контактные данные:

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3. Тел.: +7 495 9394862

Адрес электронной почты: jvn@phys.chem.msu.ru

Наименование организации: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Химический факультет

Согласна на включение моих персональных данных в документы,
связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

