

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
Барташевич Екатерины Владимировны
«Структурная организация и количественные дескрипторы физико-химических свойств соединений с галогенными связями по данным о распределении электронной плотности»,
представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы исследований

Развитие новых и совершенствование существующих химических технологий направленного синтеза и инженерии кристаллов требует проведения теоретического поиска структур, реализующих заранее заданные свойства. Здесь необходимая информация о свойствах веществ может быть получена в полном объеме только на основе сочетания эффективных расчетных методик и экспериментальных реперных данных (как следствие принципа дополнительности Бора).

Галогенные связи являются одними из важнейших структурообразующих элементов молекул, оказывающих значительное влияние на физико-химические свойства галогенсодержащих веществ во всех агрегатных состояниях. В связи с вышесказанным, разработка надежных моделей и методов описания существующих и прогнозирования свойств еще не изученных соединений являются актуальными задачами научного поиска.

В работе объектами изучения выступают молекулы и молекулярные комплексы галогенов с различными основаниями, всего около 200 соединений. В основу теоретических построений положены: «теория атомов в молекулах» Р. Бейдера, метод редуцированного градиента электронной плотности, метод взаимодействующих атомов, а также анализ распределения напряженности электрического поля. Итогом работы стало всеобъемлющее описание происхождения и свойств галогенных связей.

Структура диссертации

Объем диссертации составляет 231 страницу. Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения, в котором даны выводы. Список литературы включает 447 наименований.

Введение

Здесь обосновываются цель и задача работы как то:

Найти закономерности в структуре органических кристаллов. Дать новую трактовку классического принципа формирования галогенных связей в терминах характеристик распределения электронной плотности. Провести поиск новых дескрипторов галогенных связей на основе сочетания распределений электростатического потенциала и электронной плотности. С опорой на экспериментальные данные отработать методику квантовохимического моделирования геометрических параметров и распределения электронной плотности в молекулах и кристаллах, в рамках которой выбрать функционал и базис, наиболее полно и точно воспроизводящие экспериментальные значения. Дать описание нековалентных взаимодействий галогенов и указать способы идентификации галогенных связей с помощью комбинации современных квантовых и классических методов анализа. Провести параметризацию эмпирической зависимости, описывающую прочность нековалентных взаимодействий, на основе локальных характеристик электронной плотности.

Глава 1. *Галогенные связи в условиях множественных нековалентных взаимодействий: обзор литературы*

В этой Главе дан большой и полный обзор современного состояния проблемы, как с точки зрения полуклассического подхода (атомов и связей между ними), так и квантовой химии (топологический анализ электронной плотности). Приведена история открытия и формирования понятия «галогенная связь». Дано стандартное определение галогенной связи. Указаны структурные и электронные признаки галогенной связи, ее отличие от других межмолекулярных взаимодействий. Показаны достоинства и недостатки различных моделей.

Основным инструментом научной работы выбрана «квантовая теория атомов в молекулах» Р. Бейдера (QTAIM). В Главе перечислены ее основные положения, введены интегральные и локальные характеристики распределения электронной плотности – свойства «топологических атомов», межатомных границ и связывающих путей. Рассмотрены метод «идентификации нековалентных взаимодействий» и способы оценки электронной энергии. Даны рекомендации по использованию компьютерных программ расчета и визуализации электронной плотности.

Глава 2. *Количественная оценка энергии галогенных связей йода на основе локальных свойств электронной плотности*

В этой Главе проанализированы современные подходы к оценке электронной (т.е. безколебательной и температурнезависимой) составляющей межмолекулярных связей. Показаны достоинства и недостатки эмпирических оценок на основе локальных характеристик в критической точке связывающего пути. Найдены значения электронной составляющей энергии взаимодействия в различных комплексах, дано сравнение с реперными значениями. Предложены эмпирические зависимости этой энергии от плотности кинетической и потенциальной энергии в критической точке галогенной связи, проведена параметризация и вычислены коэффициенты указанных соотношений.

Рассмотрено применение различных функционалов и базисных наборов, в том числе с псевдопотенциалами и релятивистскими поправками. Проведены расчеты длин валентных и галогенных связей и установлено, что базисы с полнорелятивистскими псевдопотенциалами испытывают трудности при локализации стационарного состояния и не пригодны для топологического анализа электронной плотности из-за наличия разрывов в местах сшивки основной и валентных областей. Сделан вывод о желательности использования полноэлектронных базисов, таких как DZP-DKH, при расчете распределения электронной плотности и моделировании невалентных межмолекулярных взаимодействий, особенно для молекул, включающих тяжелые атомы.

Глава 3. *Концепция взаимодействующих атомов в описании энергетических характеристик галогенных связей*

В Главе 3 изложено описание внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий с атомистической точки зрения. Здесь атомы «классической химии» были введены в рассмотрение с помощью «квантовой теории атомов в молекулах», когда полная электронная энергия представима в виде сумма энергий «топологических» атомов и их парных взаимодействий. Данный подход аналогичен подходу В.М. Татевского, однако разбиение электронной плотности осуществляется на других принципах. Рассмотрены и иные модели, отмечено, что применение разных подходов (многообразие схем разложения электронной энергии) приводит к трудностям в интерпретациях и неоднозначности применяемых терминов. В тоже время установленные в главе функциональные зависимости сближают различные подходы, тем самым открывая путь к их совместному (и в определенной мере взаимодополняющему) использованию.

Глава 4. *Нелокальные вклады галогенов в электронную плотность нековалентных взаимодействий*

В Главе 4 исследована степень влияния электронной плотности бассейнов соседних и удаленных атомов галогенов на свойства связей. Для выделения «нелокальных» вкладов электронов, относимых к бассейнам атомов галогенов, в полную электронную плотность была использована «функция влияния». Указаны пороговые значения, при которых информация, получаемая из «функции влияния», может считаться значимой. Рассмотрены различные способы разнесения электронной плотности по бассейнам «топологических атомов», введены «индексы делокализации электронов». Это позволило оценить величины вкладов атомов галогенов в парные взаимодействия и найти «истоки» и «стоки» электронной плотности для опорных точек (т.е. атомы, передающие и забирающие электронную плотность по отношению к выбранным точкам внутри молекулы). Было показано, что в большинстве случаев атомы галогенов являются источниками электронной плотности для опорных точек различных связей. В результате был предложен числовой критерий, позволяющий различать ковалентные и галогенные связи между атомами галогенов.

Глава 5. *Новые признаки и дескрипторы прочности галогенных связей в молекулярных комплексах галогенов*

В Главе 5 проведено сравнение информативности разбиения молекулярного пространства посредством поверхностей нулевого потока градиентов электронной плотности и электростатического потенциала (напряженности). Анализ суперпозиции (комбинации) границ двух видов бассейнов (электронной плотности и напряженности) показал преимущество данного подхода по сравнению с функцией локализации электронов и картами распределения потенциала по изоповерхностям электронной плотности при идентификации галогенных связей. Для широкого ряда молекул на основе величин атомных дипольных моментов найдены новые количественные дескрипторы галогенных связей. Эти величины были использованы при расчете электронной энергии взаимодействия комплексов и соответствующих силовых постоянных (квадратичных коэффициентов разложения потенциальной энергии в ряд Маклорена).

Глава 6. *Нековалентные взаимодействия галогенов в молекулах и кристаллах галогенпроизводных тринитрометанов*

В Главе 6 показано, что комбинация двух подходов - «квантовой теории атомов в молекулах» и «нековалентных взаимодействий» - однозначно отделяют галогенную связь от сильных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Однако, так как эти подходы базируются на разных теоретических представлениях, в случаях сложного распределения

электронной плотности они дают противоречивые результаты. Поэтому в работе был введен дополнительный критерий наличия связывающих нековалентных взаимодействий, так называемые «квасисвязывающие каналы», образуемые областями с отрицательной кривизной электронной плотности и расположенными вдоль линий, соединяющих ядра.

Глава 7. *Олигойодиды органических гетероциклов как системы с широким спектром нековалентных взаимодействий йода*

В 7-й Главе при изучении локальных (дифференциальных) значений плотностей полной электронной, кинетической и потенциальной энергий показано, что они в сочетании с индексами делокализации электронов по атомным бассейнам могут использоваться как критерии идентификации галогенных связей в заряженных комплексах. В Главе проанализированы особенности распределения электронной плотности в кристаллах, содержащих анионы галогенов, и обоснованы принципы структурной организации йодных фрагментов с галогенными связями на субатомном уровне. Установлены электронные и энергетические критерии, ответственные за формирование четырех взаимодействий атомов йода в данных кристаллах.

На основании полученных данных предложен альтернативный способ определения связывания йодных субъединиц в кристаллах – по распределению потенциала на изоповерхностях атомных бассейнов. Показано, что глубина минимума одноэлектронного потенциала находится в прямой зависимости от параметров связей, имеющих разную степень полярности, что также позволяет различать галогенные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Научная новизна полученных результатов

В работе предложены и подтверждены результатами исследования следующие количественные меры, гипотезы и положения:

- ✓ Критерии, выделяющие галогенные связи среди других связей, основанные на распределениях электронной плотности и электростатического потенциала.
- ✓ Причины возникновения галогенных связей с точки зрения электростатики и внутримолекулярных электронных явлений. Дана обновленная трактовка возникновения галогенных связей на основе анализа распределения электронной плотности.
- ✓ Новый способ описания нековалентных взаимодействий галогенов на основе «квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах», метода

редуцированного градиента электронной плотности и метода взаимодействующих атомов.

- ✓ Новые дескрипторы прочности галогенных связей: атомный дипольный момент, функция Грина электронной плотности, индексы делокализации электронов. Предложена феноменологическая модель, связывающая эти дескрипторы с величиной прочности связи.

На основе массовых расчетов выработаны рекомендации по моделированию комплексов и кристаллов с галогенными связями. Показана правильность стратегии, заключающейся в использовании взаимодополняющих характеристик, получаемых в рамках «квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах», метода редуцированного градиента электронной плотности и метода взаимодействующих атомов.

В работе установлено, что атомный дипольный момент галогенов является надежным дескриптором при определении прочности молекулярных комплексов с атомами йода. С помощью функции влияния изучена степень воздействия ближайших и удаленных атомов на свойства галогенных связей. С учетом всех найденных и литературных значений введены количественные корреляции между прочностью галогенной связи и дескрипторами, полученными при рассмотрении электронной плотности.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

В работе проведено огромное количество расчетов (численный эксперимент), подтверждающих правильность выдвинутых гипотез. Проведено широкое сопоставление с экспериментальными данными, показывающее хорошее согласие, в том числе и для эмпирических зависимостей. Все выводы получены на основе корректного использования выбранных теорий и находятся в границах применимости данных теорий.

Однако нужно заметить, что в положенных в основу рассмотрения теориях содержатся некоторые несоответствия, так как не проанализированы три ограничения на локальные (точечные) характеристики электронной плотности, как физического тела. Мне кажется, автор работы должен их рассмотреть при дальнейшем углублении своих исследований:

-модельная электронная плотность относится к гипотетическому бесколебательному состоянию молекул и кристаллов (не соответствуют ни какой температуре тела). Хотя усреднение электронной плотности по колебательным гармоническим состояниям (состояния гармонического осциллятора), возможно, приведет к тому же самому распределению;

- не учитываются внутримолекулярные движения большой амплитуды. Эти движения существенно ангармоничны, их потенциальные ямы в отличие от гармонических колебаний асимметричны, и усреднение межъядерных расстояний по состояниям ангармонического осциллятора приведут к другим положениям ядер. Однако и здесь при низких температурах можно предположить небольшие отклонения в локальных свойствах электронной плотности, которыми можно пренебречь.

- не учитываются соотношения неопределенностей Гейзенберга и квантовые флуктуации. Уменьшение рассматриваемого объема электронной плотности должно приводить к увеличению флуктуации плотности в пределах такого участка электронного бассейна, т.е. к увеличению погрешности (размазыванию) выбранных локальных характеристик электронной плотности и энергий.

Но, нужно сказать, что «квантовая теория атомов в молекулах» Р. Бейдера (основа предложенных в диссертации подходов) является на данный момент наиболее физически грамотной и теоретически обоснованной моделью, связывающей классическую и квантовую химию. Все остальные модели либо полностью эмпирические, либо содержат противоречия по отношению к квантовой механике.

Значимость для науки и производства результатов, полученных автором диссертационной работы

Результаты работы могут быть использованы при решении большого класса задач кристаллографии, твердого тела, при изучении межмолекулярных взаимодействий, в термохимии. На их основе появляется возможность прогнозирования электронного строения и прочности кристаллов и молекулярных комплексов. Полученные расчетные данные способны дать альтернативную и независимую экспертизу экспериментальным косвенным значениям.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты работы целесообразно использовать в учебных курсах по общей химии, молекулярному моделированию, квантовой химии, кристаллографии, твердому телу, химическим технологиям. Введенные количественные меры, выводы и рекомендации могут быть полезны при изучении комплексов неорганических и галоген-органических молекул в лабораториях ВУЗов и научных институтов. Полученные численные параметры, несомненно, найдут свое место в обзорах и справочниках.

Отмеченные недостатки и замечания по работе

1. В диссертации не рассмотрены некоторые теоретические аспекты применения дифференциальных (локальных) величин, связанных с электронной плотностью:

а. Требуется пояснить, имеют ли какой-либо физический смысл (если имеют, то какой?) значения плотности кинетической и потенциальной энергии в реперных точках, или это только математические абстрактные понятия?

б. В квантовой механике операторы кинетической и потенциальной энергии не коммутируют с молекулярным гамильтонианом, поэтому для молекулы нельзя задать точную величину кинетической и потенциальной энергий. Смысл имеют только либо распределения, либо математические ожидания этих величин (выражающиеся друг через друга и через полную энергию теоремой вириала). В какой мере с этих позиций применимы локальные значения плотности кинетической и потенциальной энергии?

2. Не нарушает ли функция локализации электронов и индексы локализации электронов квантовомеханического «принципа тождественности» для электронов?

3. Как использование локальных (точечных) величин энергии и электронной плотности согласуется с соотношениями неопределенностей Гейзенберга?

4. Как внутри заряженного тела (молекулярной электронной плотности) в отсутствие внешнего поля может существовать не равная нулю напряженность (градиент электростатического потенциала)? Не является ли это нарушением Закона сохранения энергии, так как действие поля на заряды (электроны) должно совершать работу по их перемещению из мест большего потенциала в места меньшего потенциала?

5. Почему изоповерхность электронной плотности не является эквипотенциальной поверхностью для электростатического потенциала? Почему на ней не происходит перераспределение заряда?

Возможно, указанные замечания лежат за рамками исследования. Хочу отметить, что перечисленные замечания никак не влияют на содержание и выводы, полученные в работе.

На основании анализа представленного научного труда считаю, что диссертация Барташевич Е. В. «Структурная организация и количественные дескрипторы физико-химических свойств соединений с галогенными связями по данным о распределении электронной плотности» представляет собой законченную и цельную научно-квалификационную работу, по своей

