

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и
международной деятельности
ФГБОУ ВО "Иркутский
государственный университет",
д.х.н., профессор



А.Ф. Шмидт

м.п.

2017 г.

Отзыв

ведущей организации о диссертационной работе
БЕДНЯКОВА Александра Сергеевича
**«Особенности перемещения протонов в кластерах воды:
неэмпирическая модель»**,
представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Беднякова А.С. выполнена в лаборатории строения и квантовой механики молекул кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и представляет собой целостное исследование в области квантовой химии.

Представленная диссертационная работа посвящена систематическому теоретическому изучению перемещения протонов по сетке водородных связей в циклических и сетчатых водных кластерах с использованием неэмпирических методов квантовой химии.

Несмотря на неослабевающий интерес к теоретическому моделированию свойств самой воды и реакций, происходящих в водных растворах, до настоящего времени не существует универсального подхода, позволяющего надежно описать процессы переноса протонов и образования ионных пар H_3O^+ – OH^- (в том числе инициированные излучением), что важно для понимания ряда базовых биологических, технологических и атмосферных явлений. Большинство работ в этой области сегодня направлено на разработку методов, связанных с упрощенным описанием большого числа молекул воды, не участвующих непосредственно в

учета всех важных взаимодействий в системе. Кроме того, большинство исследований такого рода сосредоточено на описании перемещения избыточного протона, оставляя вне поля зрения возможность автопротолиза и соответствующих протонных миграций в нейтральных средах.

Актуальность диссертационной работы Беднякова А.С. определяется последовательным анализом механизма перемещения протонов в нейтральных водных кластерах с привлечением неэмпирических методов квантовой химии, что, в свою очередь, способствовало установления тонких деталей этих процессов.

Научная значимость работы заключается, прежде всего, в том, что автором показано, что перемещение всех протонов в гомодромных молекулярных кольцах происходит согласованно и их движения с большой амплитудой сильно связаны с колебаниями типа сжатия/расширения кислородного каркаса, и не являются гармоническими и независимыми. Исследовано влияние окружения на энергию активации перемещения протонов цикла, число и тип образующихся заряженных фрагментов. Оценены вероятности и времена туннельного перемещения протонов для всего энергетического спектра состояний, предложена интерпретация экспериментальных свидетельств образования заряженных фрагментов в структуре воды при наличии внешнего излучения. Эти результаты определяют новизну предпринятого Бедняковым А.С. исследования.

Диссертационная работа состоит из введения, двух глав, выводов и списка цитируемых источников. Работа изложена на 161 странице, содержит 38 рисунков и 13 таблиц. Список литературы включает 192 наименования.

Во введении дается общая характеристика работы, формулируется основная цель исследования – изучение различных путей перемещения протонов, энергетических и структурных особенностей этого процесса и выявление условий, при которых данный процесс может приводить к возникновению и более или менее продолжительному существованию ионных частиц в кластерах воды, как в отсутствие, так и при наличии возмущающего систему внешнего излучения, формулируются выносимые на защиту положения.

Первая глава представляет собой литературный обзор. В ее первом разделе рассмотрены основные типы характерных для жидкой воды структур и сеток водородных связей, а во втором – особенности перемещения протонов в воде. Отмечено, что в воде и льдах можно выделить базовые кольцевые фрагменты, которые в зависимости от условий с большей или меньшей вероятностью оказываются гомодромными. Подчеркивается, что внешние воздействия, способствующие сближению ядер кислорода,

существенно влияют на динамику мостиковых протонов, причем инициировать сближение ядер кислорода в системах ограниченного размера может не только давление, но и активация соответствующих межмолекулярных колебаний. Из проведенного рассмотрения следует, что подавляющее большинство исследований, посвященных транспорту протонов в воде, связано с перемещением избыточных протонов, тогда как протонные миграции в нейтральных системах менее исследованы.

Раздел 1.2.7, посвященный диссоциации воды при воздействии лазерным излучением, в основном представляет собой подробный (и, вероятно, слишком подробный) пересказ статьи из *Laser Physics*. На основе литературных данных сделан вывод о том, что лазерное излучение с частотой, близкой к частоте валентных колебаний прочно связанных молекул воды, приводит к структурированию системы, схожему с тем, какое наблюдается при появлении растворённых ионов, а также о возможности ионизации в ходе более чем однофотонных процессов.

Проведенный анализ литературных данных позволил автору сформулировать основные цели и задачи диссертационного исследования.

Первой из таких задач – выбору модельных систем и адекватных квантовохимических методов расчета исследуемых характеристик – посвящен первый раздел второй главы. В качестве основной модели рассмотрен процесс согласованного перемещения протонов в малых (четырёх-, пяти- и шестичленных) циклах, как правило, гомодромных, индивидуальных или входящих в состав октамерных и додекамерных кластеров, моделирующих несимметричное и симметричное окружение, соответственно.

Для выбора подходящего квантовохимического метода при описании структур и построении сечений поверхностей потенциальной энергии кластеров, была выполнена серия расчетов, в которых энергия электронной корреляции была учтена во втором порядке теории возмущений Меллера-Плессета, в рамках метода конфигурационного взаимодействия (CI) и многоконфигурационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF), а также в рамках многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений в вариантах MCQDPT2 и xMCQDPT2. Анализ результатов, полученных перечисленными методами, позволяет оценить вклад статической, и динамической корреляции. В частности, установлено, что для синхронного перемещения протонов в циклическом тетрамере вклад основной конфигурации даже в переходном состоянии не ниже, чем 95%. В случае преимущественного смещения только одного мостикового протона в кольцо (с образованием H_3O^+ и OH^-) вклад

основной конфигурации составляет не менее 97,7%. Это говорит о том, что решающее значение имеет учет динамической составляющей энергии электронной корреляции. Автором продемонстрировано, что и в случае синхронного смещения мостиковых протонов кольца и в случае преимущественного смещения только одного протона оценки энергий и аппроксимации волновой функции в приближении MP2 являются достаточно надёжными вдоль всего пути процесса. Например, для синхронного перемещения протонов в циклическом тетрамере полученная в этом приближении энергия активации лишь на 0,8 ккал/моль отличается от оценки, предоставляемой расчетом xMCQDPT2.

Второй раздел главы, посвященный обсуждению результатов, возвращается к уже детальному описанию строения устойчивых форм модельных кластеров. Анализируются имеющиеся в кластерах различного строения типы координации молекул воды, при этом отмечается, что “рассматриваемые кластеры в совокупности представляют достаточно репрезентативный набор моделей для изучения влияния размера молекулярных колец, симметричности и несимметричности их окружения, донорно-акцепторных свойств отдельных молекул на процесс переноса протонов”.

Анализ частот нормальных колебаний модельных кластеров демонстрирует, что для простых циклических систем существуют колебания, соответствующие согласованным движениям мостиковых протонов в направлении водородной связи; частоты соответствующих движений всех мостиковых протонов лежат в диапазоне 3300 – 3360 см^{-1} и уменьшаются с ростом размера молекулярного кольца. Другой важный тип колебаний связан с расширением/сжатием кислородного каркаса. Уменьшение расстояний между отдельными молекулами кольца в результате такого колебания должно способствовать понижению потенциального барьера на пути переноса протонов. Те же закономерности характерны и для клеточных структур. Таким образом, из всех возможных колебаний в рассматриваемых кластерах с точки зрения влияния на процесс переноса протонов в кольце можно выделить колебания с характерными частотами 3200–3300 см^{-1} и около 3700 см^{-1} , а также колебания типа сжатия/расширения кислородного каркаса структуры с частотами 150-200 см^{-1} , активные при нормальных условиях.

Те же искажения (существенное сжатие кислородного основа и синхронное смещение мостиковых протонов) наблюдаются в переходных состояниях переноса протонов в циклических и клеточных структурах. Такое изменение конфигурации формально отвечает комбинации (наложению) двух

основных движений – симметричных колебаний $O \cdots O$ и $O-H$ с существенно различными частотами. В такой ситуации естественно возникает вопрос о надежности использования гармонического приближения, и исследованию влияния ангармонизма посвящен третий раздел.

С использованием двух типов модельных потенциалов (различающихся “жесткостью” внешних стенок) продемонстрировано, что движения мостиковых протонов большой амплитуды в молекулярных кольцах (либо индивидуальных, либо входящих в состав объемных клеток) не могут рассматриваться не только как гармонические, но и как независимые. Они сильно связаны с колебаниями кислородного каркаса структуры, а именно со сжатием/расширением тех колец, в которых и осциллируют мостиковые протоны. В этой части диссертационной работы проанализированы вероятности и времена структурной перестройки кластерных систем, связанной с перемещением мостиковых протонов, оценены энергии возбуждения, необходимые для формирования состояний, включающих заряженные фрагменты со временами жизни порядка пикосекунд.

Заключительный раздел главы рассматривает вероятность формирования состояний, соответствующих сосуществованию заряженных фрагментов при воздействии лазерного облучения. Отметим, что данная часть исследования представлена лишь одной весьма краткой публикацией ([9] в списке из автореферата).

В заключительной части работы формулируются выводы.

В целом представленная диссертационная работа дает целостное представление о процессах протонных миграций в циклических и клеточных кластерах воды и характерных временах жизни устойчивых конфигураций. Корректное обсуждение влияния окружения на процессы согласованного смещения протонов в малых кольцах позволяет надеяться, что эти результаты могут быть успешно экстраполированы на системы макроскопических размеров.

Результаты выполненной Бедняковым А.С. диссертационной работы могут быть использованы научными группами, занимающимися теоретическими и экспериментальными исследованиями строения жидкой воды и льда. В более широком смысле эти результаты, несомненно, будут востребованы при моделировании процессов, осуществляющихся в водных растворах, и в целом – при изучении огромного многообразия процессов, протекающих в водных средах, как биологических, так и технологических.

Замечания по данной работе не относятся к ее содержательной части, а лишь отражают некоторые недостатки ее оформления:

1. В русскоязычной литературе в качестве десятичного разделителя все-таки принято использовать запятую (ГОСТ 8.417 – 2002).
2. Вряд ли целесообразно приводить в литературном обзоре подробный иллюстративный материал из чужих публикаций. Так, например, рисунок 1.18, вообще говоря, необязателен для утверждения «Согласно [104], энергия активации процесса перемещения протона при комнатной температуре (2.5 ккал/моль) лишь на 0.4 ккал/моль меньше, чем в случае гидроксид-иона (2.9 ккал/моль)». Подобные заимствования, а тем более внесение в рисунки изменений (например, изменение подрисовочных подписей в рис. 1.5, надписей на рис. 1.18 и т.п.), могут быть расценены как нарушение прав авторов и издателей. Подпись к рис. 1.17 вообще не содержит ссылки на источник.
3. По тексту литературного обзора попеременно используются то ккал/моль (например, стр. 40), то кДж/моль (стр. 43), что затрудняет сопоставление обсуждаемых характеристик. Аналогично, при сравнении “Время разрыва водородной связи в этом случае, составляет около 150 фс, что согласуется с экспериментальными оценками (0.13 пс)” (стр. 60) лучше было бы выразить сопоставляемые величины в одинаковых единицах.
4. Раздел 1.2.3 начинается со сравнения констант скорости k_1 и k_2 , однако читателю остается только догадываться, какие процессы имеются в виду.
5. Автор постоянно говорит о квантовых эффектах, не объясняя, что именно под этими эффектами подразумевается.
6. На рис. 2.7 на оси ординат отложены, по всей вероятности, значения энергии в а.е., однако подпись к этой оси утверждает, что это ккал/моль. Кроме того, этот рисунок не содержит никаких буквенных обозначений, однако в тексте имеются ссылки на рис. 2.7, а и 2.7, б. Наконец, из-за мелкого шрифта надписи на рисунке в печатном варианте диссертации вообще не читаются.
7. Имеются неизбежные неудачные конструкции, вроде:
 - “По данным экспериментов ЯМР и квазиупругому рассеянию нейтронов, ... а также *оптическому эффекту Керра* [74] ” – неверное согласование.
 - “Первое значение *соотносят* с “обычным” переносом посредством диффузии, и *имеет* более выраженную температурную зависимость ” (стр. 43).
 - “рассматриваемые кластеры в совокупности *представляют* достаточно *репрезентативный* набор ...” (стр. 79) – representant (фр.) – представитель.

- “результат, предсказываемый в варианте xMCQDPT2, приближается к оценке, полученной методом MP2” (стр. 76). Вообще говоря, это результаты MP2 должны приближаться к данным более точных подходов.

и неизбежные опечатки:

- “Работа изложена на 161 страницах, содержит 38 рисунков и 13 таблиц. Список литературы включает 192 наименования” (стр. 11 диссертации и стр. 9 автореферата);
- Ошибочное написание «перколлационная теория» (стр. 13);
- “координационное число соответствующих молекул воды должно быть равно трём, что отвечает либо молекул в поверхностных слоях или дефектах объёмной структуры” (стр. 58);
- Часто вводные предложения не обособляются (например, на стр. 15: «В обоих случаях по данным фемтосекундной спектроскопии и молекулярно-динамических расчетов [21] после разрыва водородной связи молекула образует новую связь через ~200 фс»).

8. Список литературы не соответствует ГОСТ 7.80 – 2000 «Библиографическая запись. Заголовок».

В целом представленная диссертация Беднякова А.С. на тему “Особенности перемещения протонов в кластерах воды: неэмпирическая модель”, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, выполнена на высоком профессиональном уровне, носит целостный и законченный характер. Продуманная формулировка целей и задач исследования, выбор репрезентативного набора объектов и тщательная проверка расчетных методик обуславливают надежность полученных результатов и достоверность сделанных на их основе выводов.

Полученные результаты представляют интерес для специалистов в области как теоретической, так и экспериментальной химии и могут быть использованы в Центре фотохимии РАН, Институте общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН, Институте проблем химической физики РАН, Институте химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, Ивановском государственном химико-технологическом университете, Институте биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Казанском федеральном университете. По результатам исследования опубликовано 9 работ (из них 3 – в рецензируемых журналах,

входящих в Перечень ВАК), отражающих содержание диссертационной работы. Представленный автореферат соответствует диссертации.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор достоин присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв обсуждён и одобрен на совместном заседании лаборатории квантовой химии и кафедры физической и коллоидной химии химического факультета ИГУ, протокол заседания № 7 от "4" мая 2017 года.

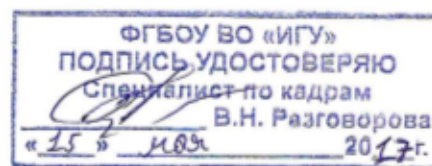
Зав. лабораторией квантовой химии
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
доктор химических наук, профессор
Витковская Надежда Моисеевна

664003 г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Тел. +7(3952)521211

e-mail: vita@cc.isu.ru

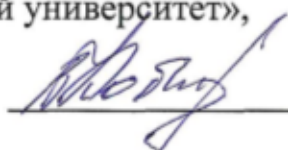
 Н.М. Витковская



Профессор кафедры физической и коллоидной химии
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
доктор химических наук, профессор
Кобычев Владимир Борисович

Тел. +7(3952)521211

e-mail: gimli@cc.isu.ru

 В.Б. Кобычев

