

## ОТЗЫВ

Председателя диссертационного совета на диссертацию Тупикиной Елены Юрьевны на тему: «ЯМР и ИК диагностика геометрии, энергии и электронного строения комплексов с водородной связью», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности  
01.04.05 – Оптика

Диссертационная работа Тупикиной Е. Ю. посвящена исследованию комплексов с водородной связью, поиску новых эффективных способов оценки их геометрии, энергии связи на основе данных ЯМР и ИК спектроскопии. Особое внимание в работе уделено развитию нового метода теоретического описания и визуализации электронного строения потенциальных доноров и акцепторов протона. Несмотря на богатую историю исследований водородных связей, на сегодняшний день отмечается существенный интерес к развитию методов исследования подобных комплексов, поскольку существенное число различных типов водородных связей и вариабельность их свойств требует наличия универсальных методов диагностики, как экспериментальных, так и теоретических. В этом смысле представленная работа укладывается в общую тенденцию развития исследований водородных связей, и потому является актуальной.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и приложения.

Во введении обозначены основные цели и задачи работы, ее новизна, научная и прикладная значимость работы, кратко описана методика исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором вводятся необходимые понятия и определения, описана общая проблематика исследования водородных связей, основные применяемые экспериментальные и численные методы. Обзор охватывает 298 источников хорошо структурирован и позволяет получить наглядное представление о современном состоянии исследований и круге существующих проблем в данной области.

Во второй главе предложен новый метод теоретического описания и визуализации структуры внешней электронной оболочки атомов и молекул, основанный на использовании атома  $^3\text{He}$  в качестве зондирующей частицы. Атом  $^3\text{He}$  последовательно помещался в точки в окрестности исследуемой молекулы, после чего рассчитывались энергия взаимодействия молекулы с атомом гелия и химический сдвиг атома гелия. Затем процедура повторялась для других точек, заданных пространственной сеткой координат вокруг исследуемого объекта, выбранной с учетом симметрии молекулы. Таким образом, была продемонстрирована возможность получения подробных пространственных распределений рассчитываемых параметров, анализ которых позволяет выявлять особенности структуры внешней электронной оболочки и предсказывать направление образования водородной связи. Применимость метода продемонстрирована на ряде простых объектов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{FH}$ ,  $\text{FH}_2^+$ ,  $\text{FHF}^-$ ,  $\text{FCCN}$ ,  $\text{C}_2\text{HF}_3$ ,  $\text{F}_3\text{CN}$ ). Топологический анализ полученных карт выявил, что наибольшей информативности и наглядности можно добиться, применив оператор лапласиана к матрице химического сдвига атома гелия. Проведено сопоставление результатов, полученных с помощью предложенного метода с классическими методами визуализации электронной оболочки (функция локализации электронов, электростатический потенциал), выявлен ряд неоспоримых преимуществ

*Вх 09/2 - 144 от 24.05.19*

предложенного подхода. Проведенное сопоставление, а также высокий уровень проведения расчетов, позволяют говорить о надежности и перспективности разработанного метода.

Третья глава посвящена исследованию корреляций между спектральными параметрами ИК и ЯМР и энергией/геометрией водородных связей CHX, NHN и FHF. Для каждого из рассмотренных типов связей предложен целый ряд комплексов, энергия водородных связей в которых покрывает достаточно широкий диапазон. Проведены расчеты спектральных ЯМР и ИК параметров, проанализирована их зависимость от энергии и геометрии водородной связи. На основе результатов расчетов предложены простые корреляционные соотношения, позволяющие по величинам экспериментально измеряемых спектральных параметров оценивать энергию и геометрию водородной связи.

В целом, диссертация оставляет положительное впечатление – проделан значительный объем работ, получен целый ряд новых и интересных результатов, высокий уровень выполнения расчетов гарантирует их надежность и достоверность. Текст написан в ясном стиле, некоторые нарекания вызывает использование неустоявшихся русскоязычных аббревиатур. Также к автору имеются следующие вопросы по результатам работы:

1. Каковы количественные оценки вычислительной ресурсоемкости предложенного метода визуализации внешних электронных оболочек с помощью зондирования атомом  $^3\text{He}$ , насколько реальны перспективы его использования для сложных молекул по сравнению с существующими классическими методами?
2. В работе предполагается, что электронная оболочка пробного атома  $^3\text{He}$  будет возмущаться достаточно сильно, чтобы привести к заметным изменениям химического сдвига атома гелия. Каковы основания при этом считать электронную оболочку исследуемой молекулы возмущенной слабо?

По теме работы представлено 29 докладов на международных конференциях, подготовлено 5 статей, в том числе в ведущих журналах в области физической химии, чем также подтверждается достоверность и значимость полученных результатов.

Диссертация Тупикиной Елены Юрьевны на тему: «ЯМР и ИК диагностика геометрии, энергии и электронного строения комплексов с водородной связью» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Тупикина Елена Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Председатель диссертационного совета  
доктор физ.-мат. наук, старший научн. сотр.,  
профессор физического факультета  
Санкт-Петербургского государственного университета  
Филиппов Николай Николаевич



23 мая 2019 г.