

1 ноября 2018 г.

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата физико-математических наук Медведева Михаила**  
**Геннадьевича**  
**на тему: «Достоверность результатов квантовохимических расчетов**  
**методами теории функционала плотности»**  
**по специальности 02.00.04 – «физическая химия»**

Квантовохимические расчеты, основанные на теории функционала плотности, стали исключительно широко используемым инструментом в современной науке: ежегодно выходят многие тысячи работ, основанных на этих методах. Теоремы Хоэнберга-Кона доказали, что существует вариационный способ расчета полной энергии (и всех определяемых ею свойств), исходя лишь из распределения электронной плотности. К сожалению, точный функционал, ставящий соответствие между энергией и электронной плотностью, не известен, и на практике приходится использовать различные приближения. Уже созданы десятки приближенных функционалов, но чем их больше, тем актуальнее вопрос: а какой из них все-таки лучше? И как дальше улучшать приближенные функционалы? До сих пор четкого и признаваемого всеми ответа на эти вопросы не было. Устоялись два подхода:

- (1) основанный на последовательном уточнении чисто теоретических моделей, основанных на свойствах электронного газа и строгих

пределах и неравенствах, которым должен удовлетворять точный функционал, и

- (2) основанный на подгонке параметров в сложных многопараметрических (содержащих до десятков параметров!) функционалах к точным квантовомеханическим расчетам полной энергии. Подгонка делается на относительно небольших (десятки-сотни) наборах референсных молекул.

Функционалов первого типа относительно немного, и прогресс в их разработке относительно медленный: так, между разработкой приемлемых функционалов GGA- и meta-GGA уровней прошло около 20 лет!

Функционалов второго типа гораздо больше, их проще генерировать, и они могут обеспечивать впечатляющую точность в расчетах полных энергий многих молекул, и потому пользуются популярностью у химиков. Но ввиду большей строгости вывода функционалы первого типа гораздо чаще используются физиками.

Диссертация М. Медведева разрешает этот спор. Поскольку в теории функционала плотности центральной величиной является электронная плотность, именно на ней сфокусировано сравнение. Убедительно показано, что точность функционалов второго типа для полных энергий является результатом переобученности, и чем «точнее» такой переобученный функционал для полной энергии, тем хуже он воспроизводит электронную плотность. Это создает огромные опасности в расчетах других свойств (не энергии, а, например, градиентов электрического поля на ядрах) и даже в расчетах энергии, но для молекул, отличающихся от референсных. Продолжающееся «уточнение» таких функционалов является не более чем все более сильным их переобучением, то есть на самом деле - ухудшением. В то же время неэмпирические функционалы первого типа с каждым новым уточнением по энергии также приносят и улучшение воспроизведения распределения электронной плотности. Результаты этой выдающейся работы, завершающей долгий спор между авторами разных функционалов,

были опубликованы в авторитетнейшем научном журнале Science, произвели фурор в научном мире, и были подтверждены независимыми исследованиями. Это также веха в отечественной науке – не каждый день российский аспирант публикует статьи в такого уровня журналах!

Ценно и то, что помимо собственных строго полученных выводов, Михаил Медведев создал программу, доступную через веб-браузер, позволяющую проводить самые сравнения разных функционалов, и любой желающий может все это проделать сам при помощи этой программы.

Далее, Михаил Медведев применил квантовомеханические методы к выяснению природы переходных состояний в различных химических реакциях. Пути реакций были смоделированы стандартными методами, основанными на вторых производных энергии. Было показано, что при конечных температурах несколько различных механизмов перехода будут давать значительные вклады. Было показано, что бейдеровский анализ электронной плотности дает удобный и надежный инструмент для классификации переходных состояний. Также было показано, что квантовомеханические расчеты в состоянии предсказать, например, энантиомерный избыток в продуктах реакции, катализируемой хиральным катализатором. Впрочем, тут стоит отметить известный недостаток существующих функционалов: они не в состоянии дать количественно точные величины активационных барьеров для химических реакций. Дальнейшие уточнения функционалов несомненно приведут к количественным улучшениям и для величин барьеров. Работа Медведева дала строгий и простой критерий улучшения качества функционала.

Мной практически не высказано никакой критики – разве что второстепенные замечания о точности расчетов барьеров. Без ущерба для сути дела я мог бы это замечание и не высказывать. Выполненный Медведевым цикл работ имеет первостепенную научную важность и является выдающейся. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к

работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Михаил Геннадьевич Медведев вне всякого сомнения заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,  
Профессор, заведующий лабораторией,  
Автономная некоммерческая образовательная организация высшего  
профессионального образования «Сколковского Института Науки и  
Технологий», Лаборатория дизайна материалов

ОГАНОВ Артем Ромаевич

Дата подписания 01.11.2018



Контактные данные:

тел.: 7

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: High-pressure crystallography (Habilitation, ETH  
Zurich, Швейцария), признана эквивалентной степени доктора физико-  
математических наук по специальности «кристаллография и минералогия -  
25.00.05»

Адрес места работы:

143026, Москва, ул. Нобеля д.3

Сколковский Институт Науки и Технологий, центр Электрохимического хранения энергии

Тел.: +7-909-940-8021; e-mail: a.oganov@skoltech.ru

Подпись сотрудника Сколтеха

Оганова А.Р. удостоверяю:

руководитель/кадровый работник

РУКОВОДИТЕЛЬ ОТДЕЛА  
КАДРОВОГО АДМИНИСТРИРОВАНИЯ  
БУРДЕНКО Н.Г.

дата

06.11.2018

Artem R. Oganov

Member of Academia Europaea, Professor of Russian Academy of Sciences

Professor, Skolkovo Institute of Science and Technology,

Russia

<http://uspex-team.org>