

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Белоголовой Александры Максимовны** «Методы электронного пропагатора для изучения молекулярных состояний, образующихся при отрыве и присоединении электрона», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Актуальность исследования. Проблема теоретического описания процессов отрыва и присоединения электрона к многоэлектронным системам (атомам, молекулам, кластерам) и образующихся в результате состояний относится к числу наиболее сложных в квантовой химии. Глубокая перестройка электронной структуры, происходящая в таких процессах, требует достаточно полного и сбалансированного учета основных физических эффектов, вносящих вклад в энергию переходов и свойства конечных состояний – орбитальной релаксации и электронной корреляции. Во многих случаях, представляющих интерес, начальное состояние является нейтральной молекулой с замкнутой электронной оболочкой, а конечные состояния имеют открытую оболочку. Корректное рассмотрение последних с использованием правильных по симметрии волновых функций часто сопряжено со значительными трудностями, так как теория высокоуровневых квантово-химических методов для систем с открытой оболочкой все еще недостаточно разработана. В этом отношении привлекательными являются прямые пропагаторные методы. Для исходных систем с замкнутой оболочкой, эти методы автоматически гарантируют правильную симметрию конечных состояний с открытой оболочкой, при этом обеспечивая для них тот же уровень описания, что и для начального состояния. Отсюда очевидно, что работа Белоголовой А.М. является высоко актуальной, так как направлена на расширение возможностей пропагаторных подходов в плане надежного описания молекулярных состояний с оторванным и присоединенным электроном, которые играют заметную роль в современных физико-химических приложениях, фотохимии и спектроскопии.

Научная новизна исследования. В работе реализован и опробован ряд новых расчетных схем для изучения молекул в состояниях, образующихся при отрыве и присоединении электрона – методов IP/EA-ADC/ISR, основанных на приближениях ADC и ISR для электронного пропагатора, а также разработан вариант метода

EA-ADC для изучения метастабильных состояний, в котором применяется подход комплексного абсорбирующего потенциала (CAP).

С использованием разработанных методов в диссертации проведены следующие важные исследования:

– Проведено наиболее точное на сегодня отнесение фотоэлектронного спектра гальвиноксильного радикала и впервые дана корректная интерпретация электронной структуры его низколежащих катионных состояний.

– Проведено изучение электронной структуры модельного комплекса в задаче ферментативной репарации (6-4) тимин-тиминовых димеров молекул ДНК, где получено подтверждение важного для дальнейшего изучения этой реакции факта локализации присоединенного электрона на тиминовом фрагменте.

– Проведены расчеты и выполнено первое отнесение спектра C 1s ионизации молекулы CH_3I . Установлена важная роль спин-орбитального взаимодействия, обусловленного атомом иода, в формировании низколежащих фотоэлектронных сателлитов.

Практическая значимость работы состоит, в первую очередь, в том, что в ней создано программное обеспечение, реализующее методы IP/EA-ADC/ISR и CAP/EA-ADC. Это программное обеспечение реализовано на базе квантово-химического пакета программ Gamess, а также интегрировано в программный комплекс Q-Chem (версия Q-Chem разработана совместно с партнерами из Гейдельбергского университета, Германия). Это программное обеспечение теперь доступно для всех и позволяет проводить соответствующие расчеты электронной структуры и свойств молекулярных состояний с оторванным и присоединенным электроном.

Другим практически важным результатом работы является создание набора данных по методу FCI для определения точности (ошибки) квантово-химических методов в расчетах энергий вертикальных переходов, связанных с отрывом и присоединением электрона, а также дипольных моментов в конечных состояниях. Этот набор данных будет наверняка востребован и другими исследователями для изучения точности других методов.

Степень обоснованности и достоверности результатов. Достоверность полученных результатов определяется корректностью программной реализации разработанных методов. В работе уделено большое внимание тестированию соответ-

ствующих программ, правильность которых лучше всего подтверждается идентичностью данных, полученных по версии метода, разработанной соискателем и версии, независимо и параллельно разработанной в Институте научных вычислений Гейдельбергского университета.

Достоверность результатов проведенных исследований конкретных систем обосновывается высоким теоретическим уровнем использованных расчетных схем, точность и надежность которых подтверждена в работе при помощи специального исследования, а также согласием рассчитанных и экспериментальных данных.

Публикации, автореферат. Основные результаты работы изложены в 5 статьях, которые опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и входящих в международные системы цитирования Web of Science и Scopus, а также в тезисах 3 докладов. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Основное содержание диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, раздела "Выводы", списка цитируемой литературы и Приложения. Работа изложена на 174 страницах; содержит 21 рисунок и 27 таблиц. Список литературы включает 318 наименований.

Во **Введении** обосновывается актуальность исследования, дается краткий анализ состояния области исследования, сформулированы цели и задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 содержит обзор литературы по теме исследований. В первой части кратко представлены основные квантовохимические методы, которые могут быть использованы для расчетов характеристик переходов молекул в состояния с уменьшенным или увеличенным на единицу числом электронов, а также свойств образующихся состояний. Далее рассматриваются различные варианты методов одночастичной функции Грина (электронного пропагатора), в том числе известные расчетные схемы на базе приближения алгебраического диаграммного построения (ADC) и концепции промежуточных состояний (ISR). В последней части Главы дается обзор методов расчета метастабильных (резонансных) состояний молекул.

Глава 2 содержит обзор теории электронного пропагатора и методов IP/EA-ADC/ISR. Здесь же рассмотрены приближения, лежащие в основе методов, введены

основные величины, через которые формулируются уравнения методов. Структура уравнений различных расчетных схем проанализирована с точки зрения типов электронных конфигураций, различных базисных наборов, и порядка теории возмущений, которыми характеризуются элементы из различных блоков, задействованных в определении матричных величин. В последней части главы рассмотрен метод комплексного абсорбирующего потенциала и подход к построению схемы CAP/EA-ADC.

К важным результатам диссертационной работы в данной главе можно отнести изложение двух подходов (двух стратегий) к формулировке метода IP/EA-ADC/ISR. Первый подход предполагает прямое вычисление представления оператора свойства в базисе ISR-состояний с последующим преобразованием к базису конечных состояний системы. Второй вариант заключается в нахождении сначала одночастичной матрицы плотности перехода для выбранной пары состояний, которая затем может использоваться для расчета свойств, описываемых тем или иным оператором, и для анализа электронного распределения.

Обе стратегии представляют существенный интерес. 1-ая из них лучше подходит в тех случаях, когда одно и то же свойство должно быть рассчитано для серии состояний, вторая позволяет вычислять ожидаемые значения для разных операторов в рамках одного ISR-расчета. Как следует из дальнейшего, первая стратегия была использована соискателем в версии метода для программы Gamess, вторая же реализована совместно с его немецкими партнерами в версии на основе программы Q-Chem.

В целом, эти две обзорные главы диссертации (главы 1 и 2) дают достаточно полное изложение современного состояния проблемы расчета процессов ионизации и захвата электронов, и стоящих здесь трудностей. Обзор написан профессионально, хорошим научным языком. Вместе с тем, имеется одно небольшое замечание по обзору, о котором сказано ниже.

Глава 3 посвящена вопросам программной реализации, тестирования программ и исследования физической корректности и точности результатов расчета методом IP/EA-ADC/ISR.

Как отмечено выше, в двух различных программах по методу ADC/ISR, первая из которых разработана диссертантом на базе программного пакета Gamess, а вторая включена в программу Q-Chem, использовались различные (но физически эквива-

лентные) варианты метода ADC/ISR. Различными в этих программах были и вычислительные алгоритмы - более простые и надежные алгоритмы в программе Gamess, и более сложные, но более эффективные (с точки зрения времени расчета) алгоритмы в программе Q-Chem.

Последующее сравнение результатов расчета, полученных по этим двум программам для одних и тех же систем, показало их полное совпадение. Это совпадение является убедительным подтверждением правильности выполненных в диссертации теоретических построений и всех этапов по их программной реализации.

Важнейшим достоинством диссертационной работы является то, что в ней для получения надежных оценок точности разработанного метода было проведено специальное исследование, основанное на сравнении результатов с данными метода FCI. Данный подход является наиболее объективным, так как расчеты FCI дают точное для используемого базиса решение электронной задачи, но редко используется на практике из-за исключительно больших вычислительных трудностей. Преодолев эти трудности, в работе был сгенерирован массив данных по методу FCI, включающий энергии переходов в низколежащие состояния с оторванным и присоединенным электроном и дипольные моменты в них для 13 прототипных молекул и радикалов. Детали расчетов описаны в отдельном разделе, а также в специальном приложении, где приведены непосредственно фрагменты из выходных файлов программы Gamess, по которой проводились FCI-расчеты.

Глава 4 посвящена методу CAP/EA-ADC. В ней приводятся сведения о программной реализации метода, а также результаты первых расчетов. В качестве систем для опробования метода выбраны хорошо изученные низшие π^* -резонансные состояния молекул N_2 , CO, и ацетилена. Рассчитанные энергии резонансных состояний и их времена жизни (ширины) достаточно хорошо согласуются с экспериментальными и предшествующими теоретическими данными. Рассмотрена также зависимость результатов расчета от базисного набора, уровня схемы EA-ADC и некоторых других параметров метода.

Глава 5 содержит результаты теоретического изучения спектра фотоионизации гальвиноксильного радикала (ГР). В данном случае применялся метод IP-UADC(3)/ISR(2) для открытых оболочек, в котором в качестве исходного

приближения использовалась волновая функция в приближении UHF. Расчеты проводились по программе Q-Chem.

Рассчитанная спектральная огибающая неплохо согласуется с данными эксперимента, так что нижняя часть спектра легко может быть отнесена. Отнесение более высоколежащей области также вполне однозначное, хотя здесь имеются расхождения в предсказанном и наблюдаемом положении максимума спектральной огибающей порядка 0.4 эВ. Происхождение данного сдвига в работе, однако, не обсуждается, возможно потому, что его величина находится в пределах верхней границы ошибки метода.

Анализ распределения электронной плотности на базе формализма ISR(2) проводился путем определения участков молекулы, где происходит уменьшение электронной плотности при переходе в катионное состояние, что позволяет судить о природе перехода. Такой нестрогий, но качественно-наглядный подход к интерпретации переходов в данном случае является в определенной степени вынужденным, так как стандартные орбитальные и спин-симметричные соображения оказываются для гальвиноксильного радикала (ГР) неприменимыми. Причиной этого является использование в расчете в качестве начального приближения волновой функции, рассчитанной методом UHF. Для радикала ГР метод UHF приводит к существенному искажению спиновой симметрии исходного состояния, и как следствие, происходит искажение спиновой симметрии и в конечном состоянии. В силу этих искажений, становится невозможным однозначное отнесение некоторых из полученных в расчете катионных состояний к синглетному или триплетному типу.

Глава 6 посвящена расчетам электронного строения молекулярного комплекса, моделирующего предполагаемый ключевой интермедиат в реакции ферментативного удаления мутагенных (6-4) тимин-тиминовых димеров в цепи ДНК. Расчеты проводились с использованием метода EA-ADC(3)/ISR(2) в базисном наборе 6-31+G. Исследование данного комплекса на столь высоком теоретическом уровне было проведено впервые. В диссертации показано, что дополнительный электрон, с переносом которого связывают протекание данной реакции, оказывается локализованным на одном из тиминовых фрагментов, что хорошо согласуется с рядом фактов, относящихся к данной реакции. Полученный результат отличается от данных предшествующих менее точных расчетов, предсказывающих существенно иное распределение

электронной плотности в рассматриваемом анионе, которое не согласуется с физикой наблюдаемых процессов.

Рассмотренные в главах 5 и 6 примеры дают хорошее представление о высокой эффективности программной реализации методов IP/EA-ADC(3)/ISR(2) в программе Q-Chem, позволяющей работать с базисами из 600-700 орбиталей. Результаты главы 6 также показывают важность высокого теоретического (квантово-химического) уровня при моделировании биологических систем. Этот уровень становится все более доступным, в том числе, благодаря разработкам, представленным в обсуждаемой диссертационной работе.

Глава 7 посвящена приложению методов в формализме ADC к спектроскопии молекул CH_3I и CH_3Cl , где рассматривались задачи остовой ($\text{C } 1s$) и валентной ионизации. Для проведения расчетов использовались разработанные ранее варианты метода ADC для электронного пропагатора: метод 4-ого порядка в приближении разделения валентных и остовных взаимодействий (ADC(4)/CVS) и релятивистский вариант метода IP-ADC(3). Расчеты спектра $\text{C } 1s$ ионизации CH_3I демонстрируют высокую эффективность метода ADC(4) в отношении фотоэлектронных сателлитов, обязанных своим происхождением эффектам электронной корреляции. Сателлитная структура спектра была воспроизведена на хорошем уровне и интерпретирована. Релятивистский вариант метода IP-ADC(3) позволил воспроизвести наиболее важные проявления спин-орбитального взаимодействия в спектрах и объяснить наличие интенсивности у ряда сателлитов, запрещенных нерелятивистскими правилами отбора.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего развития методов ADC/ISR как в направлении учета релятивистских эффектов, так и улучшения уровня описания эффектов электронной корреляции.

В заключительной части диссертации приведены **Выводы**, суммирующие наиболее важные результаты проведенных исследований. В **Приложении** к диссертации приведены фрагменты выходных файлов из программы Gamess, содержащие результаты расчетов методом FCI и исходные данные (геометрия и базисные наборы).

К главным достоинствам диссертационной работы следует отнести то, что в ней не только сформулирован и опробован новый метод, но и доведен до фазы, открывающей возможность его широкого практического использования. Для этого

была выполнена его эффективная реализация на базе хорошо известного комплекса программ Q-Chem (совместно с коллегами из Гейдельбергского университета, что вполне обосновано в силу масштабности такого проекта). Кроме того, в работе строго установлена точность реализованных схем и продемонстрированы варианты их практического применения в актуальных приложениях.

Следует отметить очень большой (можно сказать – огромный) объем проделанной работы – в ней разработан и получил дальнейшее развитие фактически целый пласт методов: для нахождения характеристик процессов отрыва и присоединения электрона, расчета свойств конечных состояний и изучения метастабильных резонансных состояний.

В не меньшей степени диссертация формирует задел для дальнейших разработок: расширения круга рассчитываемых свойств, учета окружения и межмолекулярных взаимодействий, а также создания схем более высокого порядка, учитывающих, в том числе, релятивистские эффекты.

Вопросы и замечания по диссертационной работе:

1. Расчеты гальвиноксильного радикала (Глава 5) показывают, что использование в качестве исходного приближения в ADC/ISR расчете волновой функции, полученной в приближении UHF, приводит к проблемам с отнесением конечных катионных состояний к синглетному или триплетному типу. Эти исходные функции характеризуются, как известно, спиновыми загрязнениями (spin contamination), что приводит к искажению спиновой симметрии и для конечных состояний. По этой причине в Таблице 16 спиновая мультиплетность ряда состояний не указана. В диссертации, к сожалению, не приведены теоретические оценки этого загрязнения. Было бы полезно привести средние значения оператора \hat{S}^2 как для исходной функции UHF, так и для катионных состояний из Таблицы 16. Кроме того, в диссертации не упомянуто, что спиновые загрязнения могут приводить к дополнительной ошибке и в самих значениях рассчитываемых величин. Можно предположить, в частности, что этим загрязнением обусловлен полученный в расчетах сдвиг ~ 0.4 эВ второго максимума спектральной огибающей.

2. Проблема спиновых загрязнений при использовании волновой функции UHF является хорошо известной. Попыткам преодолеть эту сложную проблему в

рамках исходного (хартри-фоковского) подхода посвящена огромная литература 1960-2000 гг. Полное решение этой проблемы было найдено недавно (см. работу B.N. Plakhutin, E.R. Davidson, J. Chem. Phys., Vol. 140, p. 014102 (2014) и ссылки в ней). В этих работах были впервые даны *канонические* (теоретически совершенные) формулировки методов ROHF и UHF, в которых устранены все недостатки этих методов в их оригинальных формулировках.

Как представляется, соискателю стоило бы попробовать использовать в качестве исходного приближения орбитали, полученные в рамках канонического метода ROHF (или, что эквивалентно, орбитали канонического метода UHF). С технической точки зрения это не требует никакой специальной адаптации формализма метода или реализующей его программы, но решило бы обсуждаемую проблему. Во всяком случае, эта новая (каноническая) формулировка методов ROHF и UHF должна была быть упомянута в тексте диссертации.

3. Подписи к некоторым рисункам в диссертации излишне лаконичны и не дают полной информации. Например, на рис. 18 приведены фрагменты и отдельные составляющие сложного комплекса, моделирующего реакцию ферментативной репарации фотоповреждений ДНК, но в подписи к рисунку не пояснены эти фрагменты и составляющие, что затрудняло понимание картины в целом.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Замечания, высказанные выше, носят частный характер, и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы. В целом, диссертация Белоголовой А.М. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, результаты которой соответствуют специальности «1.4.4. Физическая химия» по следующим пунктам паспорта специальности: пункт 1 (расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ), пункт 5 (изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей), пункт 9 (элементарные реакции с участием активных частиц), и пункт 10 (связь реакционной способности реагентов с их строением). Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям (в ред. Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842).

Заключение. Диссертационная работа Белоголовой Александры Максимовны «Методы электронного пропатора для изучения молекулярных состояний, образующихся при отрыве и присоединении электрона» содержит решение важных и актуальных научных задач, удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени.

Официальный оппонент

Б. Плахутин

Плахутин Борис Николаевич

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
отдел механизмов каталитических реакций,
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН»,
630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5
Телефон: +7(383) 3269 423
Эл. почта: plakhutin@catalysis.ru

Подпись Б.Н. Плахутина удостоверяю

Ученый секретарь

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН»



Казаков Максим Олегович