

## 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

Молекулярные процессы, сопровождающиеся потерей или приобретением электронов молекулами вещества, играют важную роль в химии, химической технологии и биохимии. Продуктами и/или интермедиатами таких процессов являются молекулярные ионы и ион-радикалы, которые, как правило, труднодоступны или вовсе недоступны для изучения экспериментальными методами. Между тем, информация о структуре и свойствах этих частиц крайне необходима для успешного прогнозирования и оптимизации процессов с их участием. В этих обстоятельствах особую значимость приобретают методы квантовой химии, позволяющие получать такую информацию путем проведения соответствующих расчетов на вычислительных машинах. Однако очень высокая сложность электронной структуры обсуждаемых молекулярных систем (наличие у них открытых электронных оболочек и низколежащих возбужденных электронных состояний, их подверженность сильным корреляционным и релятивистским эффектам) является причиной крайней ограниченности спектра методов, предлагаемых современной теорией электронного строения вещества в качестве возможных инструментов их исследования. К тому же те методы, которые в принципе способны обеспечить достаточно высокую точность результатов (например, метод полного конфигурационного взаимодействия), предъявляют непомерно высокие требования к качеству (быстродействию и объему памяти) вычислительной техники при их применении к представляющим практический интерес многоатомным и многоэлектронным молекулам, тогда как точность других, менее затратных методов (например, тех, что основаны на низких порядках многоисходной теории возмущений) зачастую недостаточно высока. В свете этих фактов становится очевидной **высокая значимость и актуальность** рассматриваемой диссертационной работы, нацеленной на разработку высокоэффективных методов весьма точного теоретического описания свойств молекул и ионов, участвующих в процессах отрыва и присоединения электрона, с использованием пропагаторного формализма, способного обеспечить оптимальное соотношение цены и качества расчета этих свойств.

**Научная новизна исследования.** В своей диссертационной работе А.М. Белоголова получила ряд новых важных результатов. Ею разработана группа пропагаторных квантово-химических методов IP/EA-ADC/ISR и CAP/EA-ADC, предназначенных для анализа электронной структуры и свойств систем с присоединенным и оторванным электроном. Вновь созданные вычислительные схемы испытаны в расчетах весьма сложных молекулярных систем; показано, что энергии электронных переходов и дипольные моменты конечных состояний молекул, вычисляемые с применением разработанных методов, обладают достаточно высокой точностью.

Впервые на высоком теоретическом уровне с использованием вновь разработанной схемы EA-ADC(3)/ISR(2) выполнено исследование интермедиата реакции распада мутагенных (6-4) тимин-тиминовых димерных фрагментов молекул ДНК. Показано, что избыток электронной плотности, обусловленный присоединенным в ходе реакции электроном, в интермедиате локализован в области тиминового фрагмента, что предположительно активирует дальнейший механизм разрыва (6-4) связи.

На основании результатов расчетов с применением метода ADC(4)/CVS и релятивистского варианта метода IP-ADC(3) впервые показано, что ряд важных особенностей спутной структуры спектра C 1s ионизации молекулы CH<sub>3</sub>I обязан своим происхождением эффектам спин-орбитального взаимодействия.

**Теоретическая и практическая значимость** работы обусловлена тем, что в ней разработаны новые высокоэффективные квантово-химические методы (IP/EA-ADC/ISR и CAP/EA-ADC), а также реализующие их программы. Последние увязаны с известными программными комплексами Gamess и Q-Chem, благодаря чему доступ к новым методам получил широкий круг исследователей в области теоретической химии.

Результаты расчетов спектров ионизации гальвиноксильного радикала и молекул CH<sub>3</sub>I и CH<sub>3</sub>Cl, а также новые отнесения соответствующих экспериментальных спектров, сделанные диссертантом на их основе, имеют большое значение для фотоэлектронной спектроскопии этих и им подобных молекулярных систем. Выводы, сделанные по итогам теоретического моделирования молекулярных спектров, несомненно, станут стимулом для проведения и помогут при планировании новых, более точных спектроскопических экспериментов над такими молекулами с применением более совершенной техники. Результаты выполненного диссертантом моделирования интермедиата реакции репарации

(6-4) тимин-тиминовых димеров в молекулах ДНК важны для понимания механизма фундаментальных процессов сохранения и передачи наследственной информации в живых организмах.

**Результаты работы имеют высокую степень достоверности, а сделанные выводы являются вполне обоснованными.** Обоснованность и достоверность результатов обусловлена: высоким уровнем созданных диссертантом квантово-химических методов и высококвалифицированным подходом к их разработке; всесторонним тестированием новых методов в расчетах сложных молекулярных систем; одновременной разработкой и взаимным тестированием двух независимых версий метода, применяющих разные алгоритмы его реализации; согласием результатов расчетов автора с имеющимися экспериментальными данными и с результатами вычислений, выполненных с применением теоретических методов еще более высокого уровня точности.

Выводы по работе сформулированы автором достаточно точно, они вполне соответствуют содержанию и итогам работы.

Основные результаты работы изложены в 8 публикациях, в том числе в 5 статьях и в тезисах 3 докладов. Все статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и входят в международные системы цитирования Web of Science и Scopus. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

### **Основное содержание диссертации.**

Диссертация состоит из введения, семи глав, раздела "Выводы", списка сокращений, списка цитируемой литературы и приложения. Материал работы изложен на 174 страницах машинописного текста; содержит 21 рисунок и 27 таблиц. Список литературы включает 318 наименований.

Во **введении** дано обоснование актуальности исследования, перечислены нерешенные проблемы, имеющие отношение к теме работы. Затем сформулированы цели и задачи исследования, охарактеризована его научная новизна и практическая значимость.

**Глава 1** содержит аналитический обзор литературы по теме исследований. Дана краткая характеристика основных приближений и методов, используемых для расчета

состояний молекул с числом электронов на единицу меньшим или большим, чем в основном состоянии. Особое внимание при этом уделено методам, основанным на теории пропагаторов (функций Грина). Наиболее подробно и тщательно диссертант анализирует разные направления развития метода алгебраического диаграммного построения (ADC), а также более общего подхода к построению приближенных расчетных схем на основе формализма промежуточных состояний (ISR). Следует отметить высокий уровень и полноту представленного обзора: он содержит исчерпывающий библиографический перечень работ, посвященных развитию методов ADC/ISR, а также список наиболее значимых расчетных работ, выполненных с их использованием. Последняя часть обзора посвящена методам изучения метастабильных (резонансных) состояний молекул и ионов. При этом особое внимание уделено развиваемому в диссертации подходу на основе теории комплексного абсорбирующего потенциала (CAP).

**Глава 2** посвящена изложению и анализу теоретических основ методов IP/EA-ADC/ISR. В первой части дано краткое описание теории электронного пропагатора (одночастичной функции Грина), представлены основные положения подходов ADC и ISR. Приведены уравнения, к которым приводят приближения IP/EA-ADC/ISR, и даны алгоритмы их решения, положенные в основу программных реализаций этих приближений. Далее описан способ включения учета CAP в схему CAP/EA-ADC и оригинальный алгоритм его программной реализации. Небольшой раздел в конце главы посвящен краткому обзору релятивистских методов квантовой химии. В частности, сформулирован гамильтониан Дирака–Кулона, на котором основан применяемый в диссертационной работе релятивистский вариант метода IP-ADC(3).

В **главе 3** описана программная реализация методов IP/EA-ADC/ISR и CAP/EA-ADC. Рассчитанные этими методами для ряда молекул энергии ионизации, сродство к электрону и дипольные моменты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными и с результатами расчетов методом полного конфигурационного взаимодействия; таким образом доказана высокая точность результатов расчетов методом IP/EA-ADC(3)/ISR(2). Даны оценки работоспособности схем IP/EA-ADC/ISR менее высоких порядков, а также изучена зависимость результатов вычислений этими методами от полноты используемого набора базисных функций. Проанализированы возможные ошибки, возникающие при теоретическом описании свойств "сателлитных" состояний  $2h$ - $1p$ - и  $2p$ - $1h$ -типа.

**Глава 4** посвящена подробностям программной реализации метода CAP/EA-ADC(3). Высокая точность, достигаемая при описании этим методом резонансных состояний молекул, продемонстрирована в пробных расчетах резонансных состояний  $\pi^*$ -типа анионов  $N_2^-$ ,  $CO^-$  и  $C_2H_2^-$ . Детально обсужден ряд методических вопросов, возникающих при применении метода CAP/EA-ADC(3), и даны полезные рекомендации по его использованию в практических расчетах.

**Глава 5** посвящена моделированию спектра ионизации гальвиноксильного радикала и изучению электронного строения его катиона методом IP-UADC(3)/ISR(2). Найдено, что спектр имеет сложную структуру, образованную большим числом низколежащих синглетных и триплетных электронных состояний. Природа этих состояний детально проанализирована с использованием результатов расчета распределений электронной плотности в рамках подхода ISR и их визуализации при помощи трехмерных контурных диаграмм, демонстрирующих разность электронной плотности начального и конечного состояния.

**Глава 6** посвящена изучению анионного комплекса, моделирующего фрагмент биологической системы, вовлеченной в процесс восстановления повреждений структуры ДНК, возникающих под действием неблагоприятных внешних факторов (например, интенсивного светового потока). При этих повреждениях образуются смычки (т.н. 6–4-связи) между тиминовыми остатками – соседями по молекулярной цепи ДНК. С помощью расчетов методом EA-ADC(3)/ISR(2) в работе показано, что инициализация разрыва 6–4-связей в процессе репарации происходит в результате локализации дополнительного электрона на поврежденном тимин-тиминовом фрагменте. Этот вывод очень важен для понимания механизма процессов восстановления фотоповреждений ДНК.

В **главе 7** описаны результаты выполненного диссертантом теоретического исследования спектра остовой ( $C\ 1s$ ) ионизации молекулы  $CH_3I$ . На основе расчетов, проведенных методом ADC(4)/CVS и релятивистским четырехкомпонентным методом IP-ADC(3), установлено происхождение наблюдаемых в спектре переходов. Особенно интересен и важен вывод автора о релятивистской природе некоторых сателлитных пиков, наблюдаемых в этом спектре.

Диссертационная работа завершается разделом "**Выводы**", обобщающим основные результаты.

Характеризуя работу в целом, следует отметить ее высокий теоретический уровень, полноту и тщательность обоснования заключений и выводов, большое внимание к деталям вычислений, от которых зависит надежность результатов. Особенную ценность и весомость этой работе придает сочетание глубокой методической проработки алгоритмов развиваемых диссертантом расчетных схем с их успешной реализацией в виде эффективных программ, доступных широкому кругу пользователей.

#### **Вопросы и замечания по диссертационной работе:**

1. Известно, что результаты четырехкомпонентных релятивистских квантово-химических расчетов сильно зависят от качества используемых базисов. Правильный выбор базиса особенно важен для корректного теоретического описания молекул и молекулярных явлений, в которых релятивистские эффекты сочетаются с сильными корреляционными эффектами. Очевидно, именно это сочетание играет особенно важную роль при теоретическом описании спектра остовой ионизации молекулы  $\text{CH}_3\text{I}$ , который был смоделирован диссертантом в четырехкомпонентных релятивистских расчетах с использованием расконтрактированного и дополненного диффузными функциями базиса 6-311G\*\*. Вывод о работоспособности базиса 6-311G\*\* диссертант сделал на основании анализа результатов предварительных релятивистских расчетов спектра *валентной* ионизации молекулы, полученных с использованием этого базиса. Вывод о пригодности базиса 6-311G\*\* для релятивистского описания *остовой* ионизации молекулы, сделанный таким образом, не кажется вполне обоснованным. В отличие от валентной ионизации в процессе остовой ионизации происходит кардинальная перестройка не только внешних, но и внутренних электронных оболочек молекулы. В высокоуровневых четырехкомпонентных релятивистских расчетах обычно используют релятивистски-оптимизированные базисы, т.е. те базисы, которые были построены в расчетах с применением гамильтониана Дирака–Кулона. Такого рода базисы были сконструированы в серии работ К. Дайалла (см. K.G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.*, **115**, 441 (2006); **135**, 128 (2016) и ссылки в них). Высокая работоспособность релятивистски-оптимизированных базисов была продемонстрирована во множестве квантово-химических приложений, в том числе при моделировании молекулярных спектров. Сравнение базиса TZ-качества, построенного Дайаллом для атома иода, с соответствующим базисом 6-311G\*\* показывает, что

последний гораздо хуже первого описывает области пространства, прилегающие к ядру атома: максимальные значения радиальных экспонент в наборах гауссовых функций s и p типа в релятивистски-оптимизированном TZ-базисе Дайалла (29s,22p,16d,2f) составляют  $8 \times 10^7$  и  $7 \times 10^6$  соотв., тогда как в стандартном нерелятивистском базисе 6-311G\*\* (15s,12p,7d) максимальные экспоненты меньше по величине на 2-3 порядка ( $4 \times 10^5$  и  $3 \times 10^3$  соотв.). Между тем, именно во внутренних, близких к ядрам областях пространства, занимаемого электронной плотностью молекулы, наиболее сильны релятивистские эффекты, и именно в этих областях электронная плотность молекулы претерпевает самые существенные изменения в процессах ее основной ионизации.

2. Опыт квантово-химических вычислений показывает, что при проведении корреляционных расчетов молекул, содержащих атомы иода, в корреляционную процедуру наряду с валентными электронами следует включать электроны, расположенные на молекулярных орбиталях с преимущественным вкладом 4d-орбиталей атома иода. Учет такого рода остожно-валентной корреляции существенно уточняет результаты квантово-химических расчетов спектроскопических характеристик иодсодержащих молекул. К сожалению, в рассматриваемой диссертационной работе спектр основной ионизации молекулы  $\text{CH}_3\text{I}$  был вычислен без учета корреляции 4d-электронов иода. На примере этой молекулы было бы полезно выяснить, какую ошибку вносит пренебрежение эффектами остожно-валентной корреляции в результаты моделирования спектров основной ионизации иодсодержащих молекул.

3. В результате теоретического моделирования фотоэлектронного спектра основной ионизации молекулы  $\text{CH}_3\text{I}$  диссертант пришел к выводу о том, что переходы, которыми обусловлены некоторые сателлитные пики в этом спектре, становятся наблюдаемыми на опыте («приобретают интенсивность») благодаря эффектам релятивизма (а конкретнее, эффектам спин-орбитального взаимодействия). С этим выводом можно согласиться, так же как и с заключением диссертанта о том, что слишком малая интенсивность этих переходов, полученная в релятивистском расчете (по сравнению с интенсивностью, наблюдаемой на опыте), может быть объяснена недостаточно полным учетом электронной корреляции методом ADC(3), который был использован в этом расчете. Однако считаю необходимым сопроводить это согласие следующим замечанием. Два конечных состояния в обсуждаемых

сателлитных переходах в нерелятивистском приближении являются орбитально-вырожденными (имеют симметрию E) и посему должны быть подвержены вибронным (ян-теллеровским) эффектам. Кроме того, они должны быть вовлечены в вибронные взаимодействия друг с другом и с основным состоянием по механизму псевдоэффекта Яна–Теллера. При учете спин-орбитального взаимодействия (SOC) ян–теллеровские эффекты в той или иной степени гасятся. Однако при этом может произойти усиление псевдо-ян-теллеровских взаимодействий, поскольку на месте упомянутых выше «нерелятивистских» псевдоэффектов Яна–Теллера возникает целый каскад псевдо-ян-теллеровских взаимодействий типа  $(E_{1/2} + E_{1/2}) \times e$  и  $(E_{1/2} + E_{3/2}) \times e$ , включающий в себя взаимодействия двух пар электронных состояний симметрии  $E_{1/2}$  и  $E_{3/2}$  (возникших после учета SOC из двух конечных E-состояний) друг с другом и с основным состоянием. Энергетический диапазон, занимаемый этими «вертикально возбужденными» электронными состояниями, в результате достаточно строгого решения задачи о внутримолекулярной динамике, учитывающего взаимодействие электронной и ядерной подсистем, может быть заполнен кластером из множества *вибронных* энергетических уровней, многие из которых могут обладать той симметрией, которая обеспечивает активность в фотоэлектронном спектре переходов с их участием в качестве конечных состояний. Не исключено, что множество переходов в эти вибронные состояния может предстать в фотоэлектронном спектре в виде одного широкого пика заметной интенсивности. Чтобы проверить справедливость этих предположений и тем самым достичь более глубокого понимания природы сателлитных пиков, наблюдаемых на опыте, было бы полезно решить задачу о неадиабатической динамике ядер молекулы, построив соответствующий спин-вибронный гамильтониан. Правда, решение такой задачи весьма трудоемко и явно выходит за рамки настоящей диссертационной работы. Однако некоторую информацию о роли вибронных эффектов диссертант мог бы получить, хотя бы приблизительно оценив силу вибронного взаимодействия (величину констант вибронного взаимодействия) в рассматриваемой молекулярной системе. Кстати, развитые диссертантом вычислительные схемы и методы вполне пригодны для проведения такой оценки.

