

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Белоголовой Александры Максимовны "МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПРОПАГАТОРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОСТОЯНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОТРЫВЕ И ПРИСОЕДИНЕНИИ ЭЛЕКТРОНА", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа А. М. Белоголовой выполнена в актуальной области развития неэмпирических квантовохимических методов высокого уровня и посвящена программной реализации расширенных пропагаторных методов IP/EA-ADC(n)/ISR(m), позволяющих, кроме характеристик самих процессов отрыва и присоединения электрона, рассчитывать свойства молекул в конечных состояниях этих процессов. В задачи работы входила также оценка точности новых методов и их применимости для изучения строения и свойств молекул в означенных состояниях. Актуальность темы подтверждается участием в совместном проекте с Институтом научных вычислений Гейдельбергского университета (Германия). Точность новых методов оценивали относительно метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI), для чего был создан массив данных FCI, включающий энергии переходов в соответствующие состояния и дипольные моменты в них для 13 молекул и радикалов. Для рассматриваемых состояний такие наборы в литературе ранее отсутствовали.

Использование базиса промежуточных состояний (ISR) дает возможность введения в гамильтониан операторов различных физических величин, в частности, комплексного абсорбирующего потенциала (CAP) для изучения метастабильных анионных состояний, распадающихся с выбросом электрона. В диссертации реализован метод CAP/EA-ADC(n), который может быть применен для исследования возникающих при захвате электрона активных короткоживущих интермедиатов химических реакций. Метод апробирован в расчетах низших π^* -резонансных состояний молекул N_2 , CO и ацетилена на уровне CAP/EA-ADC(3). Рассчитанные положения и ширины резонансных состояний соответствующих анионов достаточно хорошо согласуются с данными эксперимента.

С целью апробации реализованных расчетных схем автором диссертации решен также ряд задач для конкретных систем. В частности, на уровне IP-ADC(3)/ISR(2) рассчитан спектр ионизации достаточно большой (639 MO) системы – гальвиноксильного радикала. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Предложено отнесение наблюдаемых полос, дана интерпретация электронного строения низших катионных состояний.

На уровне EA-ADC(3)/ISR(2)/6-31+G с использованием литературной модельной геометрии выполнен расчет с присоединенным электроном для ключевой активной частицы (730 MO) в реакции ферментативной репарации повреждений ДНК, вызванных образованием (6-4) тимин-тиминных димеров. В отличие от предыдущих расчетов методами UMP2 и DFT-D, данный расчет впервые предсказывает правильный характер распределения присоединенной электронной плотности,

отвечающий представлению о локализации дополнительного электрона на тиминовом фрагменте.

Выполнен расчет и отнесение спектра C 1s ионизации молекулы CH_3I . На примере галогенопроизводных метана, CH_3Cl и CH_3I , изучено влияние релятивистских эффектов на интенсивность фотоэлектронных сателлитов. В рамках релятивистского метода IP-ADC(3) получен результат фундаментального характера – показано, что нерелятивистские правила отбора по пространственной и спиновой симметрии могут нарушаться в системах, содержащих тяжелые атомы.

Ознакомление с авторефератом позволяет заключить, что диссертационная работа А. М. Белоголовой является законченным исследованием, выполненном на актуальную тему и вносящем новый вклад в развитие пропагаторных методов для расчета строения и свойств молекул в состояниях, возникающих при отрыве и присоединении электрона. Изложенный в автореферате материал демонстрирует большой объем выполненной диссертантом работы и значимость полученных результатов. Результаты опубликованы в пяти статьях в журнале с высоким рейтингом из списка ВАК (J. Chem. Phys.) и представлены в тезисах трех докладов. Считаю, что диссертационная работа А.М. Белоголовой удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и ВАК, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник НИОХ СО РАН, д.х.н.  /Л.Н. Щеголева/

Подпись Л.Н. Щеголовой заверяю,
Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н.  /Р.А. Бредихин/

Щеголева Людмила Николаевна, ученая степень – д.х.н., звание – с.н.с., должность – в.н.с.,
ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
почтовый адрес организации: 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект ак.
Лаврентьева, д. 9, НИОХ СО РАН.

тел. +7(383)3305690, e-mail: sln@nioch.nsc.ru
10 августа 2021 г.