

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А. Федянин
А.А. Федянин

июля 2021 г.

Отзыв ведущей организации

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
на диссертационную работу Белоголовой Александры Максимовны
на тему «**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

Диссертационная работа Белоголовой А.М. посвящена разработке новых квантовохимических методов на основе теории электронного пропагатора для расчета электронной структуры и свойств молекулярных систем, образующихся в результате переходов, связанных с отрывом и присоединением электрона.

Актуальность работы обусловлена, с одной стороны, важной ролью, которую играют процессы, связанные с образованием катионов и анионов (в более общем случае – молекулярных систем с присоединенным или оторванным электроном) в химии, биологии, науках о материалах и современных структурных исследованиях, с другой стороны – объективными трудностями надежного теоретического описания электронного строения таких систем. В особенности это относится к метастабильным (резонансным) состояниям, где обычная квантовохимическая методология, подразумевающая наличие у системы лишь дискретного спектра

состояний и не учитывающая обусловленный испусканием электрона континуум состояний, оказывается неприменимой. Все это делает разработку надежных расчетных схем, позволяющих проводить исследования в вышеперечисленных случаях, чрезвычайно важной и приоритетной задачей в плане как теории, так практики квантовохимических исследований.

Научная новизна диссертационной работы определяется тем, что в ней:

- Сформулированы и программного реализованы использующие теорию электронного пропагатора в приближении алгебраического диаграммного построения (ADC) и формализм промежуточных состояний (ISR) расчетные схемы IP-ADC(n)/ISR(m) и EA-ADC(n)/ISR(m), характеризующиеся порядками теории возмущений $n = 2, 3$ и $m = 0, 2$, позволяющие проводить изучение процессов отрыва (IP) и присоединения (EA) электрона к молекулам, а также свойств образующихся состояний; проведена оценка точности разработанных методов относительно данных метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI)

- При использовании формализма ISR(2) сформулирован и реализован метод комплексного абсорбирующего потенциала (CAP) для схем EA-ADC 2-го и 3-го порядка (CAP/EA-ADC), позволяющий рассчитывать положения (энергии) и ширины (времена жизни) метастабильных (резонансных) состояний с присоединенным электроном.

- На основании расчетов в рамках метода EA-ADC(3)/ISR(2) впервые получено прямое высокоуровневое теоретическое подтверждение принципиально важного факта локализации электронной плотности присоединенного электрона на тиминовом фрагменте в молекулярном комплексе, через который осуществляется ферментативная репарация поврежденных образованием (6-4) тимин-тиминовых димеров молекул ДНК.

- С использованием схемы IP-ADC(3)/ISR(2), дайсоновского метода ADC(4) в приближении разделения остовых и валентных взаимодействий (CVS), а также релятивистского метода IP-ADC(3) проведено изучение спектров ионизации гальвиноксильного радикала и спектра C 1s ионизации молекулы CH₃I; предложены отнесения экспериментальных спектров; в случае CH₃I показано наличие влияния релятивистских эффектов на интенсивности фотоэлектронных спутников.

Практическая значимость.

В работе выполнена программная реализация ряда приближений расчетных схем IP/EA-ADC/ISR и CAP-ADC. Созданное при этом программное обеспечение связано со свободно распространяемым пакетом квантовохимических программ Gamess. В более эффективном варианте (разработанном совместно с группой А. Дройва, Гейдельбергского университета, Германия) оно входит в программный комплекс Q-Chem и, таким образом, доступно широкому кругу пользователей для проведения расчетов, связанных с теоретическим изучением катионных и анионных состояний и процессов отрыва и присоединения электрона.

Результаты расчетов электронного строения молекулярного комплекса, включающего тиминовый нуклеотидный димер и гистидин, имеют значение для продолжающихся экспериментальных и теоретических исследований механизма ферментативной репарации фотоповреждений ДНК.

Достоверность результатов.

Достоверность отнесений и интерпретации экспериментальных данных может быть обоснована согласием рассчитанных и наблюдаемых результатов, высоким теоретическим уровнем используемых методов, а также всесторонним тщательным тестированием разработанного программного обеспечения.

Анализ работы.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Объем работы – 174 страницы, включая 21 рисунок и 27 таблиц и список литературы из 318 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы его цели и задачи, отображены научная новизна и практическая значимость выполненной работы, обоснована достоверность результатов, выделен личный вклад автора, представлена информация об апробации работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор основных направлений в развитии квантовохимических методов изучения процессов отрыва и присоединения электронов к молекулам и образующихся состояний. Особое внимание уделено обзору различных вариантов методов одночастичной функции

Грина (электронного пропэгатора) в приближении ADC и формализме ISR. Отдельная часть обзора посвящена методам расчета метастабильных состояний. Имеется также анализ тенденций и перспектив развития методов ADC/ISR.

Вторая глава посвящена теории методов IP/EA-ADC/ISR. Здесь же приведены основные положения теории электронного пропэгатора. Данная глава содержит ключевые уравнения метода IP/EA-ADC/ISR, сформулированные в общем виде. Далее в главе кратко изложена теория метода CAP и описан способ его интегрирования в схему EA-ADC при помощи формализма ISR.

Можно отметить предложенный в работе интересный способ решения уравнений метода CAP/EA-ADC на собственные значения, который состоит в их проектировании на подпространство наиболее близких к области резонанса решений уравнений метода EA-ADC. Результирующие уравнения получаются очень компактными и могут быть легко решены в памяти компьютера, что ведет к значительному повышению эффективности алгоритма.

Третья глава посвящена методическим аспектам схем IP/EA-ADC/ISR. В первом разделе описываются особенности их программной реализации на базе программ Gamess и Q-Chem.

Следует отметить существенные усилия, который соискатель совместно с его немецкими партнерами приложили для получения не содержащего ошибок программного обеспечения, что весьма актуально по причине сложности выражений метода. Как следует из диссертации, применялась тактика, согласно которой, независимо разрабатывалось две версии метода, одна из которых во избежание ошибок была заведомо более простая, в то время как более сложная версия была ориентирована на высокую вычислительную эффективность. Далее проводилось взаимное тестирование версий на идентичность результатов.

Кроме того, нельзя не отметить исследования, проведенные для объективного установления точности разработанных методов с использованием результатов расчетов по методу FCI (детали которых вынесены в специальное **приложение**). Найденная в работе средняя абсолютная ошибка схемы IP-ADC(3) относительно FCI в случае систем с закрытой оболочкой составляет 0.24 эВ для энергий ионизации, связанных с переходами в основные фотоэлектронные состояния. Аналогичная

ошибка схемы EA-ADC(3) для сродства к электрону составляет 0.06 эВ. Такая точность результатов указывает на то, что схемы IP/EA-ADC(3) могут быть успешно использованы во многих приложениях, требующих надежного теоретического описания изучаемых процессов. Соответствующие средние ошибки схем IP-ADC(3)/ISR(2) и EA-ADC(3)/ISR(2) по отношению к дипольным моментам (используемым в качестве примера свойств первого порядка) составляют 19 и 12%, соответственно. Данные величины представляется все еще достаточно большими, но, судя по всему, отражают объективные сложности расчета свойств в катионных и анионных состояниях молекул. Кроме того, справедливым будет заметить, что аналогичные строгие оценки для других квантовохимических методов неизвестны.

Четвертая глава посвящена результатам, относящимся к программной реализации метода CAP/EA-ADC для расчета резонансных состояний молекул с присоединенным электроном. Основу метода составляют схемы EA-ADC(n), $n = 2, 3$, в гамильтониану которых введен комплексный абсорбирующий потенциал (CAP), описываемый на уровне формализма ISR(2). Метод опробован в расчетах низших π^* -резонансных состояний N_2 , CO и ацетилена. Результаты расчетов положений и ширины резонансных состояний достаточно хорошо согласуются с экспериментальными и теоретическими литературными данными. Изучен ряд методических аспектов, связанных с подходом CAP/EA-ADC, таких как зависимость результатов от уровня схемы EA-ADC, качества базисного набора, размера подпространства, на которое проектируются уравнения CAP/EA-ADC, а также параметров потенциала CAP. По результатам можно заключить, что метод является работоспособным инструментом теоретических исследований, областью приложений которого могут являться образующиеся в результате захвата электрона короткоживущие активные частицы (например, анион-радикалы в состояниях, лежащих выше порога ионизации), часто играющие важную роль при протекании химических реакций.

Еще один аспект, который заслуживает упоминания в связи обсуждаемой разработкой, состоит в том, что успешный опыт введения в гамильтониан оператора CAP при помощи формализма ISR(2) подтверждает возможность сравнительно простого дополнения гамильтониана и другими одноэлектронными операторами.

Это, в частности, может позволить учесть взаимодействие со средой и в перспективе проводить оптимизацию геометрии катионных и анионных систем в растворителе или белковом окружении.

Пятая глава посвящена теоретическому изучению спектра ионизации и электронного строения катионных состояний гальвиноксильного радикала, занимающего важное место в органическом синтезе. Особенностью расчетов в данном случае является использование реализованного в программе Q-Chem варианта метода IP-UADC(3)/ISR(2) для открытой оболочки на основе волновой функции в приближении UHF. Кроме того, данный пример по сути представляют собой тест на эффективность программной реализации, так как при использовании базисного набора cc-pVDZ в расчете учитывается 639 молекулярных орбиталей. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, а анализ распределения электронной плотности на базе формализма ISR(2) позволяет успешно интерпретировать природу образующихся катионных состояний.

Шестая глава посвящена изучению в рамках метода EA-ADC(3)/ISR(2) электронного строения анионного комплекса, через который, как в настоящее время считается, протекает ферментативная репарация поврежденных образованием (6-4) тимин-тиминных димеров молекул ДНК. Используемый в расчетах модельный комплекс был взят из имеющихся в литературе данных предшествующих теоретических исследований и представлял собой тимин-тиминный динуклеотид с тиминными фрагментами, соединенными (6-4)-связью, и координированную к нему гистидиновую группу. Расчеты проводились с использованием базисного набора 6-31+G, приводящего к 730 молекулярным орбиталам. Результаты расчета и последующего анализа распределения электронной плотности в низшем по энергии состоянии свидетельствуют о том, что присоединенный электрон локализован на одном из тиминных фрагментов. Полученный результат вносит принципиальную корректировку в данные предыдущих исследований с применением методов более низкого теоретического уровня (UMP2, DFT-D), предсказывающих отсутствие переноса электрона с гистидина на тимин, и подтверждает один из ранее предложенных наиболее вероятных механизмов удаления мутагенных димеров. Проведенные расчеты демонстрируют высокий теоретический уровень и

вычислительную эффективность разработанных методов, подтверждают возможность их использования для решения задач биологической направленности.

Седьмая глава посвящена теоретическому изучению спектра $C\ 1s$ ионизации молекулы CH_3I и анализу влияния релятивистских эффектов на интенсивности фотоэлектронных сателлитов. Расчеты проводились в приближении ADC(4)/CVS с базисом 6-311++G**, а также в рамках четырехкомпонентного релятивистского метода IP-ADC(3) с модифицированным вариантом того же базиса. Результаты расчетов в нерелятивистском приближении на хорошем уровне воспроизводят спектральную огибающую экспериментального спектра за исключением следующего за основной линией максимума. Последний, согласно, полученным автором результатам, имеет релятивистскую природу и связан со спин-орбитальным взаимодействием в атоме иода.

В заключительной части работы формулируются **выводы**.

По работе можно сделать следующие **замечания**:

1. Результаты схем IP/EA-ADC/ISR сравниваются исключительно с данными метода FCI. Сравнение с другими теоретическими методами отсутствует. Наверное было бы правильным привести в работе подобные сравнения, чтобы можно было лучше понять место разработанных методов среди других квантовохимических подходов. Особенно не хватает сравнения результатов методов IP/EA-ADC(3)/ISR(2) и IP/EA-EOM-CCSD. Можно ожидать, что энергии переходов будут схожими. Интересно какова ситуация для дипольных моментов?

2. В то время как принципиальная возможность оптимизации геометрии для резонансных состояний с использованием метода CAP/EA-ADC вполне очевидна и косвенно подтверждена в работе расчетом потенциальной кривой резонансного состояния анион-радикала ацетилена, данный вопрос, весьма важный для многих приложений, в работе, к сожалению, не обсуждается. Насколько реализуемой, по мнению соискателя, является общая процедура оптимизации геометрических параметров резонансных состояний по методу CAP/EA-ADC? Более частный вопрос, связанный с предыдущим: почему при расчете упомянутой потенциальной кривой в ацетилене использовалась энергия основного состояния, рассчитанная на

уровне CCSD, а не на уровне MP3, что было бы логичнее с точки зрения характера приближений, лежащих в основе метода ADC?

3. При рассмотрении в рамках метода EA-ADC(3)/ISR(2) присоединения электрона к комплексу тимин-тиминового динуклеотида с гистидином, электрон хотя и локализован в нужном месте, но система имеет отрицательное сродство к электрону (-0.32 эВ), то есть, неустойчива по отношению к выбросу электрона. По мнению автора, это может быть следствием использования недостаточно широкого базисного набора, неучета реального протеинового окружения и релаксации геометрии. Не вполне понятно, почему наряду с перечисленными причинами не упоминается возможность того, что полученное состояние имеет метастабильную (резонансную) природу, что было бы логично предположить в свете значительного внимания, уделенного в диссертационной работе резонансной тематике. Возможно автор даже мог бы провести соответствующие расчеты для проверки данного факта и определения времени жизни обсуждаемого состояния. Если последнее окажется не слишком малым, то рассматриваемый метастабильный интермедиат вполне может выполнять ту же функцию в рамках рассматриваемой реакции, что и его стабильный аналог.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, которая выполнена на высоком научном уровне. Полученные результаты, как отмечено выше, **надежны и достоверны**, а заключения и выводы на их основе хорошо **обоснованы**.

Диссертационное исследование А.М. Белоголовой «Методы электронного пропатора для изучения молекулярных состояний, образующихся при отрыве и присоединении электрона», представленное к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является законченной целостной научно-квалификационной работой, которая содержит решение актуальной научной задачи – разработки методов расчета электронной структуры для изучения процессов, связанных с отрывом и присоединением электрона к молекулам и свойств, образующихся при этом состояний. Выполненные исследования находятся в рамках определений, даваемых Формулой специальности 1.4.4. Физическая химия, и относятся, в частности, к таким направлениям как:

П. 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ.

П. 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

П. 9. Элементарные реакции с участием активных частиц.

П. 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Материалы, изложенные в диссертации, достаточно полно опубликованы в ведущих научных журналах, рекомендуемых ВАК (5 статей, из них 4 в журнале Q₂) и апробированы на международных и всероссийских конференциях (опубликованы тезисы 3 докладов).

В диссертации отсутствуют заимствованные материалы без ссылок на авторов и, при выполнении соискателем научных работ в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Результаты диссертационной работы Белоголовой А.М. представляют интерес для специалистов, занимающихся исследованиями в областях химии радикальных реакций, фотохимии, молекулярной спектроскопии, а также разработки новых материалов. Они могут быть рекомендованы к использованию в таких научно-исследовательских организациях, как Центр фотохимии РАН, ИОХ РАН, ИПХФ РАН, ИК СО РАН, НИОХ СО РАН, ИХКГ СО РАН, ИрИХ СО РАН, ИОС УрО РАН, химические факультеты МГУ, НГУ, ДВФУ, ИГУ и др.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и значимости полученных результатов диссертация Белоголовой А. М. соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Белоголова Александра Максимовна, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании семинара лаборатории квантовой фотодинамики кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 7 от 19 июля 2021 г.

Отзыв подготовил



Боченкова Анастасия Владимировна,

20.07.2021

зав. лаб. квантовой фотодинамики,
доцент кафедры физической химии
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,
кандидат физико-математических наук

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3

Телефон: +7 (495) 939-16-71

Электронная почта: bochenkova@phys.chem.msu.ru

Заведующий кафедрой физической химии
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,
д.х.н.



А.А. Горюнков

Зам. декана химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,
д.х.н



М.Э. Зверева