

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.306.04
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РФ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 15 сентября 2021г., № 14

О присуждении Белоголовой Александре Максимовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Методы электронного пропатора для изучения молекулярных состояний, образующихся при отрыве и присоединении электрона» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите «07» июля 2021 года, протокол № 13, диссертационным советом 24.2.306.04 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», Министерство науки и высшего образования РФ, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, приказ Минобрнауки России №1110/нк от 20.11.2019.

Соискатель Белоголова Александра Максимовна, 1993 года рождения, в 2017 г. окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет» (магистратура); в 2021 г. окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского Отделения Российской Академии Наук. Работает младшим научным сотрудником в ФГБУН Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН. Диссертация выполнена в лаборатории непердельных гетероатомных соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Трофимов Александр Борисович, старший научный сотрудник лаборатории непердельных гетероатомных соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. Плахутин Борис Николаевич, доктор физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», отдел механизмов каталитических реакций, ведущий научный сотрудник;
2. Соломоник Виктор Геннадьевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», руководитель лаборатории квантовой химии

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» в своём положительном заключении, подписанном Боченковой Анастасией Владимировной, кандидатом физико-математических наук, заведующим лабораторией квантовой фотодинамики, доцентом кафедры физической химии химического факультета, Горюнковым Алексеем Анатольевичем, доктором химических наук, заведующим кафедрой физической химии химического факультета и Зверевой Марией Эмильевной, доктором химических наук, заместителем декана химического факультета по научной работе, указала, что диссертационная работа А.М. Белоголовой является законченной целостной научно-квалификационной работой, которая содержит

решение актуальной научной задачи по разработке методов расчета электронной структуры для изучения процессов, связанных с отрывом и присоединением электрона к молекулам и свойств, образующихся при этом состояний. Ведущая организация считает, что диссертационная работа Белоголовой Александры Максимовны по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, Белоголова Александра Максимовна, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 1.4.4.Физическая химия.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе, по теме диссертации – 8 научных работ, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, проиндексированных в базах данных Web of Science и Scopus, 3 работы опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций. Общий объем научных работ 93 страницы. Вклад автора в эти работы заключается в планировании, выполнении и анализе квантовохимических расчетов, участии в интерпретации полученных результатов, в подготовке и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Trofimov A. B. An experimental and theoretical study of the C 1s ionization satellites in CH₃I / A. B. Trofimov, **A. M. Belogolova**, S. A. Serebrennikova, R. Forbes, S. T. Pratt, D. M. P. Holland // J. Chem. Phys.– 2019.– Vol. 150.– P. 224303/1-12.
2. Dempwolff A. L. Intermediate state representation approach to physical properties of molecular electron-detached states. I. Theory and implementation / A. L. Dempwolff, A. C. Paul, **A. M. Belogolova**, A. B. Trofimov, A. Dreuw // J. Chem. Phys.– 2020.– Vol. 152.– P. 024113/1-16.
3. Dempwolff A. L. Intermediate state representation approach to physical properties of molecular electron-detached states. II. Benchmarking / A. L. Dempwolff, A. C. Paul, **A. M. Belogolova**, A. B. Trofimov, A. Dreuw // J. Chem. Phys.– 2020.– Vol. 152.– P. 024125/1-12.
4. Dempwolff A. L. Intermediate state representation approach to physical properties of molecular electron-attached states: Theory, implementation, and benchmarking / A. L. Dempwolff, **A. M. Belogolova**, A. B. Trofimov, A. Dreuw // J. Chem. Phys.– 2021.– Vol. 154.– P. 104117/1-16.
5. **Belogolova A. M.** A complex absorbing potential electron propagator approach to resonance states of metastable anions / **A. M. Belogolova**, A. L. Dempwolff, A. Dreuw, A. B. Trofimov // J. Phys.: Conf. Ser.– 2021.– Vol. 1847.– P. 012050/ 1-10.

На диссертацию и автореферат поступили 7 отзывов. Все отзывы положительные. Отзывы получены от специалистов:

1. *Зайцевского А. В.*, д-ра физ.-мат. наук, главного научного сотрудника кафедры лазерной химии МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва). *Вопросы и замечания:* (1) Возможно, в автореферате было бы уместно прямое сопоставление эффективности новых подходов и их ближайших конкурентов — метода связанных кластеров / уравнений движения и, применительно к резонансным состояниям, техники стабилизационных графов с действительными стабилизирующими потенциалами. (2) На мой взгляд, неудачна формулировка в последнем выводе: “показано, что нерелятивистские правила отбора по пространственной и спиновой симметрии могут нарушаться в системах, содержащих тяжелые атомы”. Я полагаю, что установлен не этот общеизвестный факт, а масштабы указанных нарушений в исследованных ионизационных спектрах.

2. *Яржемского В. Г.*, д-ра физ.-мат. наук, ведущего научного сотрудника лаборатории квантовой химии Института общей и неорганической химии Н. С. Курнакова РАН (г. Москва) и *Долина С. П.*, канд. хим. наук, зав. лабораторией квантовой химии Института общей и неорганической химии Н. С. Курнакова РАН (г. Москва). *Вопросы и замечания:*

(1) Не указано как рассчитывались матричные элементы формулы 3 через перекрывание или через кулоновское взаимодействие. (2) Интенсивности переходов рассчитываются по формуле 4, в которой нет энергетической зависимости. Могут ли результаты существенно поменяться при расчете вычетов по стандартной формуле метода функций Грина $f=1/(1-dRe\Sigma/dE)$. (3) В таблице 6 интенсивность основной линии C1s составляет 0.77, а интенсивности всех рассчитанных переходов 5p-электрона составляют всего 0.00162. Можно ли данным методом рассчитать также монополярные shake-up и shake-off сателлиты, забирающие существенную часть интенсивности линии C1s? (4) Методы расчета многоэлектронных эффектов в ФЭС для молекул и атомов во многом аналогичны, причем согласие результатов последних с экспериментом не вызывает сомнений. Однако, судя по автореферату, в работе нет сравнительного анализа этих подходов.

3. *Вовны В. И.*, д-ра хим. наук, проф. кафедры общей и экспериментальной физики Дальневосточного федерального университета (г. Владивосток). *Без замечаний.*

4. *Щеголевой Л.Н.*, д-ра хим. наук, с.н.с., ведущего научного сотрудника НИОХ им. Н. Н. Ворожцова (г. Новосибирск). *Без замечаний.*

5. *Грицан Н. П.*, д-ра хим. наук, профессора кафедры химической и биологической физики НГУ, заведующей лабораторией Механизмов реакций Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского (г. Новосибирск). *Без замечаний.*

6. *Митина А. В.*, д-ра физ.-мат. наук, руководителя Департамента химии МФТИ (г. Долгопрудный). *Без замечаний.*

7. *Петрушенко И. К.*, канд. хим. наук, ведущего научного сотрудника группы перспективных исследований ИРНТУ (г. Иркутск). *Без замечаний.*

В отзывах подчеркивается, что высказанные замечания носят частный характер, не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы и не касаются ее существа. Работа А. М. Белоголовой актуальна по научному направлению, выполнена на современном уровне теоретических исследований и содержит большой объем новых данных. Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений, а выводы хорошо обоснованы. Кроме того, результаты исследования существенно расширяют функционал разработанных в нем программных продуктов, что должно привести к дальнейшему развитию вычислительных методов и их применений в физике, химии и биологии. Результаты работы детально изложены в 5 статьях в высокорейтинговых международных журналах, а также прошли апробацию на трех всероссийских научных конференциях. По объему, научному уровню, научной новизне, практической значимости, количеству и качеству научных публикаций, данная диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью в области методов и подходов, используемых для исследования молекулярных систем и моделирования механизмов реакций современными методами квантовой химии, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

• **разработана** и программно реализована группа новых пропагаторных методов IP/EA-ADC/ISR для расчета свойств и параметров строения молекул в состояниях, образующихся в результате отрыва и присоединения электрона, что открывает целый ряд новых перспектив, значительно расширяющих возможности предшествующих реализаций на основе метода ADC;

• **разработан** и программно реализован метод CAP/EA-ADC с интегрированным в рамках формализма ISR(2) комплексным абсорбирующим потенциалом (CAP) для изучения метастабильных состояний, образующихся в результате присоединения электрона;

• **доказана** достаточная для проведения широкого круга исследований точность разработанных методов (на основании сопоставления результатов с данными метода полного конфигурационного взаимодействия);

• *предложена* и подтверждена данными квантовохимических расчётов гипотеза о влиянии релятивистских эффектов на интенсивность фотоэлектронных сателлитов за счет нарушения нерелятивистских правил отбора по пространственной и спиновой симметрии в системах, содержащих тяжелые атомы.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

• *применительно к проблематике диссертации результативно использована* группа новых, программно реализованных в рамках данной работы, методов IP/EA-ADC/ISR с установленной точностью относительно данных метода FCI;

• *изложены* свидетельства о надежности реализованных подходов IP/EA-ADC/ISR и CAP/EA-ADC для расчета свойств и параметров строения молекул в состояниях, образующихся в результате отрыва и присоединения электрона, а также перспективы их дальнейшего развития, в том числе для изучения процессов в молекулах, содержащих тяжелые атомы;

• *изучен* спектр ионизации гальвиноксильного радикала с отнесением наблюдаемых полос, природа которых охарактеризована на основе анализа распределений электронной плотности и дипольных моментов в образующихся состояниях;

• *изучена* стадия переноса электрона в реакции ферментативной репарации повреждений ДНК, вызванных образованием (6-4) тимин-тиминовых димеров.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

• *разработана* группа новых пропагаторных методов IP/EA-ADC/ISR для расчета свойств и параметров строения молекул в состояниях с присоединенным и оторванным электроном *и внедрена* в программный квантовохимический пакет Q-Chem 5.4, где данные методы уже доступны для широкого использования;

• *определена* точность реализованных методов относительно данных метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI), дающего точное для используемого базиса решение электронной задачи;

• *создан* имеющий самостоятельную практическую ценность массив реперных данных, полученных методом FCI, включающий энергии переходов в состояния с оторванным и присоединенным электроном, а также дипольные моменты в них, для 13 молекулярных систем.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

• *теория* согласуется с опубликованными экспериментальными данными, а также теоретическими данными на основе метода связанных кластеров;

• *установлено* полное совпадение получаемых в расчетах данных двух программных реализаций методов IP/EA-ADC/ISR, выполненных независимо друг от друга в диссертационной работе и исследованиях Института научных вычислений Гейдельбергского университета;

• *использованы* современные методы квантовой химии высокого теоретического уровня, общепризнанные в мировой практике.

Личный вклад соискателя состоит в разработке программ, реализующих методы ISR(2) для схем IP/EA-ADC и метод CAP/EA-ADC на базе интерфейса к программе Gamess, выполнении большинства расчетов по ним, наработке массива реперных данных по методу FCI, изучении спектров галогенопроизводных метана, обработке и интерпретации полученных результатов, участии в формулировке выводов и подготовке публикаций.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе по диссертационной работе отсутствует сравнение двух- и четырехкомпонентных релятивистских квантово-химических расчетов; строение отрываемой части электронной плотности при образовании одного из низших катионных состояний гальвиноксильного радикала не согласуется с химическими представлениями о его свойствах.

Соискатель Белоголова А.М. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и согласилась с критическими замечаниями.

На заседании 15 сентября 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Белоголовой Александре Максимовне ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи по разработке группы новых пропагаторных методов IP/EA-ADC/ISR для изучения процессов, связанных с отрывом и присоединением электрона, и расчет свойств и параметров строения образующихся молекулярных состояний.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 17 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 18, против присуждения учёной степени - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель диссертационного совета
24.2.306.04 доктор химических наук, профессор

Ученый секретарь диссертационного совета
24.2.306.04 кандидат химических наук, доцент

«15» сентября 2021 г.



Шмидт А.Ф.

Курохтина А. А.