

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Наваркина Ильи Сергеевича «Строение и спектры молекул галогенидов празеодима и  $d$ -элементов 5-й и 12-й групп периодической системы», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертация Наваркина И.С. посвящена развитию неэмпирических методов высокой точности, необходимых для описания молекулярной структуры и спектров соединений  $d$ - и  $f$ -элементов, и применению этих методов в исследованиях некоторых групп этих соединений, которые представляют большой интерес в квантовой химии.

**Актуальность диссертационной работы.** Строение и спектры соединений переходных металлов и лантаноидов вызывают большой интерес в различных отраслях науки и техники. Соединения этих классов находят широкое применение в энергетике, оптике, в био-, нано- и энергосберегающих технологиях в качестве эффективных катализаторов, сцинтилляторов, преобразователей света, компонентов хемилюминесцентных систем и т. д. Проектирование и оптимизация технологических процессов с участием соединений  $d$ - и  $f$ -элементов требуют наличия информации об их геометрии, электронной структуре, об электронных и колебательных спектрах и т. д. Вследствие сложного электронного строения подавляющего большинства таких молекул теоретическое описание их свойств, и в особенности спектроскопических характеристик, является очень трудной задачей, решение которой до сих пор до конца не завершено. Поэтому построение и развитие высокоэффективных методов высокой точности, необходимых для квантово-химического описания свойств соединений  $d$ - и  $f$ -элементов **продолжает оставаться актуальной задачей современной теоретической химии.**

Следует также отметить, что **актуальность темы исследования** подтверждена ее поддержкой Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZZW-2020-0007), Российским фондом фундаментальных исследований (проект 17-53-12004) и Немецким научно-исследовательским обществом, DFG (проект Do 256/43-1).

**Научная новизна** работы состоит в выполнении систематического сравнительного анализа точности и эффективности неэмпирического описания спектроскопических свойств некоторых групп соединений  $d$ - и  $f$ -элементов. Этот анализ основан на применении различных современных неэмпирических (*ab initio*) методов квантовой химии. В работе впервые предложена эффективная комбинированная вычислительная схема расчета электронной структуры молекул, содержащих  $d$ -элементы, которую автор назвал «составным» методом. Этот подход обеспечивает современную «химическую» точность определения структурных, спектроскопических и термодинамических характеристик соединений  $d$ -элементов с оптимальными затратами вычислительных ресурсов. Впервые на высоком

теоретическом уровне изучены электронное строение молекул  $MF_2$  ( $M = Zn, Cd, Hg$ ), детально описана совокупность низколежащих электронных состояний молекул  $MF_4$  ( $M = V, Nb, Ta$ ) и  $PrX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). Убедительно продемонстрирована необходимость достаточно полного учета вибронных эффектов, в том числе эффектов и псевдоэффектов Яна–Теллера (ЯТ), необходимого для количественного теоретического описания структуры, спектров и фотофизики соединений  $d$ - и  $f$ -элементов с открытыми электронными оболочками.

**Практическая значимость.** Полученные в работе сведения о строении, спектрах и энергетике молекул  $MF_2$  ( $M = Zn, Cd, Hg$ ),  $MF_4$  ( $M = V, Nb, Ta$ ) и  $PrX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) могут быть использованы при проектировании и оптимизации процессов с участием газовой фазы этих соединений, могут быть включены в справочники и базы данных, могут служить в качестве эталонов при калибровке функционалов электронной плотности. Развитый в работе «составной» метод может быть использован в будущих теоретических и экспериментальных исследованиях молекулярной структуры и спектров соединений  $d$ - и  $f$ -элементов.

**Достоверность результатов работы** обеспечена высоким уровнем использованных теоретических методов и приближений, а также очень хорошим согласием полученных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Диссертация изложена на 185 страницах, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, заключения, приложения и списка цитируемой литературы (240 наименований), содержит 60 таблиц и 18 рисунков.

**Глава 1** содержит обзор литературы, посвященной обсуждению методов и вычислительных схем, направленных на достижение современной «химической» точности в определении различных характеристик молекулярных систем. Кроме того, в главе 1 представлено краткое описание предыдущих теоретических и экспериментальных исследований дифторидов  $d$ -элементов 12-й подгруппы ( $MF_2$ ), тетрафторидов ванадия, ниобия и тантала ( $MF_4$ ), а также тригалогенидов празеодима ( $PrX_3$ ). Следует отметить, что литературный обзор является достаточно информативным и полным и содержит более 100 ссылок.

**Глава 2** посвящена детальному описанию тех методов и приближений, которые были использованы диссертантом в работе. Описаны использованные автором атомные псевдопотенциалы, а также методы учета корреляционных и релятивистских поправок, перечислены базисные наборы и методы экстраполяции к пределу полного базисного набора.

В **главе 3** описан высокоэффективный «составной (композиционный) метод», разработанный автором, и предназначенный для неэмпирического

описания структурных, спектроскопических и термодинамических характеристик соединений, содержащих атомы *d*-элементов. В этой же главе представлены результаты расчетов электронной структуры и свойств молекул  $ZnF_2$ ,  $CdF_2$ ,  $HgF_2$ . Подробно исследованы корреляционные эффекты, проблема неполноты базиса, скалярно-релятивистские и спин-орбитальные вклады, а также ангармонические поправки. Сопоставление свойств молекул дифторидов элементов 12-й группы, вычисленных с применением «составного метода», с соответствующими экспериментальными данными показало его высокую точность. Это сравнение позволило обнаружить ошибку в интерпретации полос инфракрасных (ИК) спектров молекулы  $CdF_2$  в более ранних работах других авторов.

**Глава 4** посвящена исследованию строения и спектров переходных металлов 5-ой группы  $MF_4$  ( $M = V, Nb, Ta$ ). Диссертант показал, что объяснить особенности строения этих молекул в их основном  $\tilde{X}^2E$  и первом возбужденном  $\tilde{A}^2T_2$  электронных состояниях нельзя без применения и развития теории вибронных взаимодействий. Действительно хрестоматийный эффект Яна–Теллера, имеющий место в основном электронном состоянии этих молекул, досконально изучен и описан. Однако оказалось, что это далеко не так. При детальном изучении многомерной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) этого состояния рассматриваемой группы молекул диссертант обнаружил новые типы особых точек ППЭ, ранее не описанных ни в учебной, ни в научной литературе. Более того, в результате теоретического анализа модельных вибронных гамильтонианов им было предсказано существование новых типов особых точек на ППЭ состояния  $T_2$ . Эти предсказания были затем подтверждены в *ab initio* расчетах молекулы  $TaF_4$ . Оказалось, что существуют два набора тригональных особых точек на ППЭ состояния  $\tilde{A}^2T_2$  этой молекулы, причем один из наборов соответствует локальным минимумам ППЭ, а второй – глобальному минимуму.

Особый интерес представляет предложенный в работе численный метод поиска точек минимумов на швах конических пересечений ППЭ различных электронных состояний, применимый при проведении вычислений в любых сколь угодно высоких приближениях теории электронного строения вещества. С помощью этого метода диссертант показал, что в молекулах  $NbF_4$  и  $TaF_4$  имеют место низколежащие конические пересечения ППЭ состояний  $\tilde{X}^2E$  и  $\tilde{A}^2T_2$ . Показано, что наличие таких пересечений является причиной чрезвычайно быстрых, фемтосекундных процессов релаксации этих молекул.

В **главе 5** представлены результаты теоретических исследований 33-х нижних электронных состояний молекул тригалогенидов празеодима  $PrX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). На примере этих молекул проанализирована точность различных методов и приближений современной квантовой химии, применяемых в исследовании молекулярных свойств соединений лантаноидов. Показано, что метод CASPT2, обычно широко применяемый в исследованиях лантаноид-содержащих молекул с

открытыми электронными и нередко используемый для проверки работоспособности функционалов DFT, в ряде случаев может приводить к качественно неверным результатам.

**Замечаний по существу работы, которые могли бы поставить под сомнение основные результаты работы, вынесенные на защиту, у меня не имеется.**

Однако, я все же отметил бы ряд мелких замечаний и вопросов число которых довольно велико, поскольку объем диссертации достаточно большой (более 150 стр.) и работа содержит очень большой объем научной информации. Я ограничусь небольшим количеством вопросов и замечаний, поскольку они не имеют принципиального значения, и носят в основном методический характер.

1). Начиная со стр. 6 и далее используется такие термины, как «многоисходная теория возмущений Рэлея–Шредингера» и «многоисходные методы», что кажется мне неудачным. Лучше использовать устоявшуюся терминологию, а именно, квазивырожденная теория возмущений и многоссылочные методы соответственно.

2) На стр. 35 утверждается, что недостатком способа учета релятивистских эффектов, основанного на применении релятивистских псевдопотенциалов, является невозможность их учета в полноэлектронных расчетах молекул, содержащих лёгкие атомы. Это не совсем так. В настоящее время строятся псевдопотенциалы, которые предназначены для использования в полноэлектронных расчетах молекул, и которые учитывают релятивистские и даже квантовоэлектродинамические поправки. (Такие псевдопотенциалы для легких молекул генерируются, например, в лаборатории квантовой химии ПИЯФ).

3) Ab initio расчеты соединений d- и f- элементов, выполненные автором, обладают очень высокой точностью. Однако одна из проблем, связанная, неполнотой базиса, а именно, суперпозиционная ошибка (Basis set superposition error (BSSE)) не обсуждается в данной работе. Чтонибудь можно сказать по этому поводу?

4) В тексте диссертационной работы не уточняется, в чем состоит метод взаимодействующих состояний, который использовался в расчетах спин-орбитального расщепления. По-моему, этот термин не является общепринятым. Возникает вопрос: метод взаимодействующих состояний это метод конфигурационного взаимодействия, или метод квазивырожденной теории возмущений, или что-то другое ?

5) Можно ли пояснить почему «энергии низших состояний в расчетах  $\text{Pr}^{3+}$  с применением псевдопотенциала получаются более точными, чем в расчетах с непосредственным учетом всех электронов» (см. стр. 105 )? Здесь есть какая-то закономерность или это просто следствие дополнительных приближений?

Останавливаясь на работе в целом, я отмечу, что сформулированные выше мелкие замечания не умаляют достоинства работы и не снижают ее высокий научный уровень. Автором проделан огромный объем работы, получен ряд важных и интересных результатов. Среди основных результатов я бы отметил следующие.

В работе разработан так называемый «составной метод» учета вкладов валентной и остожно-валентной корреляции, спин-орбитального взаимодействия и корреляционных эффектов высших порядков в параметры соединений *d*-металлов с закрытыми электронными оболочками.

Диссертант внес заметный вклад в развитие теории ян-теллеровских взаимодействий в тетраэдрических молекулах  $XU_4$ , предсказав и подтвердив результатами *ab initio* расчетов существование особых точек на поверхности потенциальных энергий электронных (ППЭ) состояний *E* и *T* некоторых молекул этого типа. Без учета этих особых точек невозможно описать фотохимию и внутримолекулярную динамику таких соединений.

Диссертант выполнил детальные исследования молекул  $VF_4$ ,  $NbF_4$  и  $TaF_4$  и показал, что все особенности структуры и спектров этих молекул обусловлены сильными эффектами и псевдоэффектами Яна–Теллера. Было также установлено, что усиление псевдоэффектов Яна–Теллера в ряду молекул  $VF_4 \rightarrow NbF_4 \rightarrow TaF_4$  приводит к появлению низколежащих конических пересечений электронных состояний  $\tilde{X}^2E$  и  $\tilde{A}^2T_2$ , приводящих к чрезвычайно быстрой, фемтосекундной релаксации возбужденного состояния  $\tilde{A}^2T_2$  молекул  $NbF_4$  и  $TaF_4$ .

Диссертанту впервые удалось дать количественное описание основного и 32-х низколежащих возбужденных электронных состояний молекул тригалогенидов празеодима  $PrX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ).

В заключении я отмечу, что основные результаты диссертационной работы в полной мере представлены в опубликованных автором работах и в докладах на всероссийских и международных научных конференциях. Автореферат верно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертация на тему: «Строение и спектры молекул галогенидов празеодима и *d*-элементов 5-й и 12-й групп периодической системы» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены актуальные задачи современной квантовой химии. Результаты работы отличаются новизной и достоверностью.

Содержание работы отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по направлению исследований:

п.1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»;

п.10. «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических

методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства».

п.11. «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений».

Диссертация И. С. Наваркина соответствует критериям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Тупицын Илья Игоревич  
Доктор физико-математических наук  
(01.04.02 – Теоретическая физика),  
старший научный сотрудник.  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Санкт-Петербургский  
государственный университет», физический факультет,  
кафедра квантовой механики, профессор  
почтовый адрес: 198504, г. Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, 3, физический  
факультет  
e-mail: [i.tupitsyn@spbu.ru](mailto:i.tupitsyn@spbu.ru)

17.02.2023

*И.И.*

/Тупицын И.И./

Личную подпись  
*И.И. Константинова*  
заверяю  
И.О. начальника отдела кадров  
И.И. Константинова



Документ подготовлен  
в порядке исполнения  
трудовых обязанностей