

ОТЗЫВ  
на выпускную квалификационную работу  
Павловского В.В.  
«Квантовохимическое исследование фосфоресценции  
биядерных комплексов платины на основе 3,6-дितिенилпиридазина»

Выпускная квалификационная работа Павловского В.В. посвящена вычислительному исследованию фотофизических свойств серии реально существующих и гипотетических циклометаллированных биядерных комплексов платины. Содержание ВКР соответствует заявленной теме, которая достаточно полно раскрывается в тексте работы; структура ВКР полностью адекватна задачам исследования. Представленный обзор литературы, не претендуя на исчерпывающее описание научного контекста работы, дает вполне достаточное представление об актуальных проблемах в соответствующей области исследований. В обзоре рассмотрено 19 источников, из которых 8 опубликованы в течение последних десяти лет; всего список цитируемой литературы содержит 35 позиций. Сделанные в работе выводы представляют собой краткие и четкие ответы на конкретные вопросы, поставленные в начале работы, и полностью подтверждаются полученными результатами. Работа изложена хорошим языком и легко читается; в оформлении можно отметить ряд мелких недочетов, которые, впрочем, почти не сказываются на восприятии ВКР.

Наиболее серьезные вопросы вызывает раздел, посвященный методике квантовохимических расчетов. Автор совершенно справедливо исходил из того, что для решения поставленных задач необходимо проведение предварительных расчетов, на основании результатов которых необходимо выбрать оптимальную расчетную методику, и прежде всего – конкретный функционал. Однако набор рассмотренных функционалов был построен по непонятному принципу: основной акцент был сделан на функционалы, разработанные группой Д.Трулара, а кроме них в набор почему-то включен только функционал PVE0. Более того, выбор конкретных представителей семейства «миннесотовских» функционалов автором также никак не комментировался. Фактически, было взято по одному представителю от каждого «поколения» этих функционалов, начиная с 2006 года (06, 08, 11, 12 и 15), однако с оптимальностью выбора этих представителей можно поспорить. Так, от поколения 06 был взят «базовый» функционал M06, хотя для работы с электронными переходами, сопровождающимися переносом заряда, более удачным выбором мог быть, например, M06-HF.

Результаты сравнения функционалов, представленные в табл.1, свидетельствуют о том, что для комплекса **1** функционалы M06 и PVE0 дают очень близкие по качеству результаты: средняя ошибка определения энергии перехода в спектре поглощения составляет более 0.05 эВ для M06 и 0.07 эВ для PVE0. Для комплекса **2** средняя ошибка M06 достигает 0.09 эВ (табл.2), что является дополнительным аргументом в пользу фактического паритета между двумя

рассматриваемыми функционалами. Более того, в работе [Chem.Phys.Lett. 502, 1 (2011)] сам разработчик «миннесотских» функционалов ставит M06 и PBE0 в один ряд с точки зрения качества расчета энергий электронных переходов методом TDDFT. Тем не менее, не приводя никаких дополнительных аргументов, автор ВКР делает выбор в пользу M06, хотя на основании полученных данных вполне можно было бы сделать и прямо противоположный выбор. Аргументация, основанная на теоретических (стр.21) или практических (стр.27) преимуществах M06, представляется неактуальной в контексте прямого сравнения расчетных результатов (см., например, работу [J.Phys.Chem.A 114, 11714 (2010)], посвященную семейству M06, в которой прямо говорится о том, что функционал крайне желательно выбирать не из общих соображений, а на основании тестирования под конкретную задачу). В конечном счете, возможная неоптимальность сделанного выбора довольно наглядно иллюстрируется рис.20,21: пытаюсь преодолеть известный порок многих распространенных функционалов – завышение энергий электронных переходов – автор остановился на методе, имеющем противоположный недостаток, т.е., энергии переходов оказались занижены. Было бы интересно узнать, сказывается ли (и если да, то как именно) этот эффект на природе переходов, однако таких данных в работе не приводится.

Еще одним недостатком «методического» раздела является отсутствие информации о геометрии комплекса **1**, для которой производился расчет спектров, а также отсутствие данных о зависимости результатов от базисного набора и учета эффектов среды. Информация о качестве воспроизведения структурных параметров комплексов фактически отсутствует: говорится об «удовлетворительном согласии с экспериментальной геометрией аналогов» (стр.27), но не приводится ни единой количественной характеристики. В связи с этим, название рис.18 («структуры комплексов для сравнения с экспериментом») представляется неудачным, поскольку читатель, в силу отсутствия информации о расчетных структурных параметрах, лишен возможности проводить какие бы то ни было сравнения с экспериментом.

Наконец, оптимальность выбранного автором метода визуализации природы переходов с использованием индекса  $D_{ST}$  является до некоторой степени дискуссионной. Хотя этот подход имеет то несомненное достоинство, что основывается только на плотности для основного и возбужденного состояний, его наглядность (во всяком случае, в контексте типовых химических задач) оказывается довольно низкой. Как справедливо указывает автор (стр.25), « $D_{ST}$  вектор позволяет ... подтвердить несимметричность распределения заряда», что оказалось весьма полезным в данной работе. Однако способность индекса  $D_{ST}$  «выявить донорные и акцепторные фрагменты молекул» уже является спорной, поскольку барицентры (иными словами, «центры тяжести») «разностной плотности»  $\Delta\rho$  этим фрагментам отнюдь не тождественны. Поэтому вектор  $D_{ST}$  в большей степени характеризует общее направление и магнитуду переноса заряда, а не роль конкретных фрагментов молекулы в этом процессе. В достаточно сложных системах эта разница может оказаться весьма существенной.

В качестве чисто формального комментария можно также отметить кажущееся несоответствие между заявленной целью работы («расчет спектров

фосфоресценции») и достигнутыми результатами (среди которых нет ни одного, обозначенного как «спектр фосфоресценции»). Судя по материалу, представленному в ВКР, можно уверенно констатировать, что цель работы была успешно достигнута, однако формулировка этой цели была не вполне удачной.

Изложенные выше замечания носят в значительной степени дискуссионный характер и не подвергают сомнению достоверность полученных результатов или обоснованность выводов. В целом, качество работы соответствует современному уровню расчетных составляющих комбинированных экспериментально-теоретических исследований фотофизики комплексов переходных металлов, а в некоторых отношениях (анализ колебательных спектров, дополнительные дескрипторы для анализа переноса заряда) их превосходит. Рецензируемая ВКР удовлетворяет требованиям, предъявляемым к выпускным квалификационным работам (уровень образования: «бакалавриат»), и заслуживает оценки «ОТЛИЧНО».

доцент Института химии СПбГУ,  
к.х.н.

/ Сизов В.В. /