

Отзыв на автореферат диссертации Бойченко Антона Николаевича
«Развитие методов моделирования процессов электронной эмиссии
при фотовозбуждении молекулярных анионов»
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.4.4 – физическая химия

Процессы переноса электронов и анионные состояния биологически активных молекул играют ключевую роль во многих биологических процессах. Поэтому задача корректного и количественно надежного теоретического описания анионных состояний и их эволюции является исключительно актуальной. Дополнительную сложность этой задаче придает значительная энергия взаимодействия заряженных частиц с окружением, причем в протонных средах проявляются специфические взаимодействия, не позволяющие ограничиться простыми континуальными моделями растворителя. Кроме того, эволюция анионных состояний, связанная с фотохимическими процессами, может протекать по самым разным конкурирующим механизмам. В их числе стоит особо упомянуть резонансы с участием метастабильных состояний, корректность описания которых представляет известные сложности. Вообще, перечисление проблем, встающих при описании фотохимии анионных состояний, можно продолжать долго, и ввиду этого работа А. Н. Бойченко, посвященная надежному количественному предсказанию энергетических свойств и особенностей ионизации анионных состояний, является весьма ценной и актуальной.

Главным достоинством работы А. Н. Бойченко является то, что в ней рассмотрен весьма широкий круг тех случаев, которые возникают при исследовании анионных систем, как с точки зрения природы электронных состояний (валентные, слабосвязанные, сольватно стабилизированные, метастабильные), так и характера процессов переноса электрона (случаи резонансного многофотонного возбуждения, колебательное автоотщепление из слабосвязанных состояний, резонансы формы и Фешбаха, перенос на растворитель, термоэлектронная эмиссия). При этом во всех случаях реализованы расчетные подходы, обеспечивающие надежную количественную интерпретацию экспериментальных результатов. Это явилось следствием методичного подбора адекватных расчетных схем, использующих многоконфигурационную квазивыврожденную теорию возмущений. Так, автор предложил расширенные базисные наборы и соответствующие активные пространства для описания ключевых анионных состояний, включая состояния с отщепленным электроном, а также

исследовал достижение сходимости результата по изменению параметров сольватной модели. Таким образом, А.Н. Бойченко успешно решил в своей работе целый ряд разнородных расчетных задач, обеспечивающих в совокупности комплексную и детальную характеристику многообразия путей эволюции молекулярных анионов.

В отношении представленного автореферата следует высказать несколько частных замечаний и вопросов. Во-первых, хотелось бы видеть более явные обоснования того или иного выбора активных пространств и параметров усреднения матриц плотности по состояниям, а равно и выбора базисных функций для расширения стандартных базисных наборов при описании диффузных распределений анионного электрона. Во-вторых, стоило бы указать некоторые ключевые базовые рабочие формулы, например – для оценок скоростей автоотщепления электрона. В-третьих, остается не вполне ясно, необходимы ли ресурсоемкие методы теории возмущений для случаев описания лишь основных состояний сольватированных анионов, не будет ли здесь достаточно, например, обычного метода функционала плотности. В-четвертых, было бы полезно привести не только полученные данные о механизмах и соответствующих количественных характеристиках ионизации тех или иных систем, но также и какие-нибудь соображения об их связи со структурой рассматриваемых систем.

Однако приведенные замечания никоим образом не нарушают общего замечательного впечатления, производимого работой А. Н. Бойченко. По своей актуальности, новизне, содержательности и практической значимости его результаты бесспорно соответствуют критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», и таким образом А. Н. Бойченко несомненно достоин присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4- «Физическая химия».

д.ф.-м.н., доцент по специальности «физическая химия»,

профессор кафедры физической химии

химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова

Иоффе Илья Нафтольевич

Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический ф-т МГУ

тел. +7-495-9395373, e-mail: iofe@chem.msu.ru

24.10.2023

