

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Бойченко Антон Николаевич

**Развитие методов моделирования процессов электронной эмиссии при
фотовозбуждении молекулярных анионов**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории квантовой фотодинамики на кафедре физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Боченкова Анастасия Владимировна
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты:

Трофимов Александр Борисович,
доктор химических наук, профессор, Иркутский государственный университет, лаборатория квантовохимического моделирования молекулярных систем, ведущий научный сотрудник

Зайцевский Андрей Вениаминович,
доктор физико-математических наук, доцент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра лазерной химии, главный научный сотрудник

Медведев Эмиль Самуилович,
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр химической физики и медицинской химии РАН, теоретический отдел, главный научный сотрудник

Защита диссертации состоится «3» ноября 2023 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2636>

Автореферат разослан «2» октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



М. И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы и степень ее проработанности. Фотоиндуцированный перенос электрона играет ключевую роль в различных биологических процессах, таких как преобразование солнечной энергии, фотодеструкция ДНК, фотоактивация сенсорных белков. В связи с этим выяснение механизмов отрыва и переноса электрона в биохромофорах имеет ключевое значение для понимания фотоактивируемых биохимических процессов в целом. Экспериментальные подходы к исследованию ионизационных процессов основаны на различных методиках фотоэлектронной спектроскопии, позволяющих получать информацию об энергетическом спектре как исходной, так и ионизированной частиц, а также о временах релаксации возбужденных состояний исходной системы. Однако интерпретация фотоэлектронных спектров осложнена наличием большого числа конкурирующих каналов релаксации, особенно в случае сольватированных, а не изолированных частиц. Например, недавно было обнаружено, что в ряде случаев фотоэлектронный спектр молекулярных анионов не меняется в зависимости от длины волны облучения в широком диапазоне энергий и характеризуется наличием структурированных пиков в низкоэнергетической области спектра. Такое anomальное поведение может быть связано с процессом колебательной эмиссии из слабосвязанных состояний невалентного типа, таких как диполь-связанные состояния, которые могут образовываться в результате внутренней конверсии, конкурирующей с непосредственным ионизационным распадом при фотовозбуждении. В растворе дополнительно возникает канал резонансного переноса электрона на молекулы растворителя. Все это обуславливает исключительную важность и актуальность разработки надежных теоретических подходов к описанию всего разнообразия каналов электронной эмиссии из молекулярных анионов как в газовой, так и конденсированной фазе.

Для случая газовой фазы существуют достаточно надежные подходы к получению энергий вертикальной ионизации на основе формализма уравнений движения в рамках теории связанных кластеров (IP-EOM-CCSD) или пропагаторных подходов (IP-ADC(3)), однако часто оказываются необходимы недоступные для этих методов сбалансированные оценки спектра энергетических состояний и исходной, и ионизированной частиц одновременно. Для конденсированных фаз дополнительной проблемой оказывается учет влияния растворителя. Так, величины энергий вертикальной ионизации молекулярных анионов в водном растворе, рассчитываемые методом IP-EOM-CCSD с явным учетом

влияния растворителя по методу потенциалов эффективных фрагментов (EFP), часто оказываются заметно завышенными по сравнению с экспериментом.

Для преодоления этих трудностей в данной работе предложен подход к решению электронной задачи на основе многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений второго порядка ХМСQDPT2 с использованием специальным образом расширенных базисных наборов, позволяющих включать в непосредственное описание удаляемый электрон и осуществлять усреднение по рассматриваемым возбужденным и ионизированным состояниям. Такой подход обеспечивает одновременное описание всей совокупности исходного, промежуточных и конечных состояний, вовлеченных в различные механизмы электронной эмиссии. Особенно важным аспектом данной работы является адаптация предложенного расчетного подхода к случаю конденсированной фазы. Кроме того, данный подход может быть использован и для расчета положений резонансных состояний для нередкого в молекулярных анионах случая небольшой ширины резонансов. Стоит отдельно отметить предложенные в данной работе подходы к моделированию колебательной автоэмиссии электронов из слабосвязанных состояний и эмиссии электрона при многофотонной ионизации в растворе в зависимости от длины волны возбуждения с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней промежуточных электронных состояний, которые не были ранее описаны в литературе.

Целью данной работы является развитие и применение теоретических подходов для изучения механизмов и определения роли электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов в фотоиндуцированных процессах электронной эмиссии и переноса электрона в газовой и конденсированной фазах.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1) Установление общих закономерностей процесса колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанных состояний молекулярных анионов и выявление особенностей структуры соответствующих фотоэлектронных спектров на примере анион-радикала нитробензола при возбуждении в широком диапазоне энергий.

2) Разработка методики количественной оценки энергий вертикальной ионизации хромофоров в растворе и ее апробирование для расчета низших потенциалов ионизации и величины сольватного сдвига ряда гидратированных хромофоров.

3) Разработка и реализация метода расчета фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе при резонансном двухфотонном возбуждении.

4) Расчет энергетических спектров и потенциалов ионизации фенолят-аниона и депротонированного хромофора зеленого флуоресцентного белка в водном растворе, интерпретация фотоэлектронных спектров многофотонной ионизации при их возбуждении в УФ диапазоне и выяснение механизма фотоокисления в зависимости от длины волны возбуждения.

Объектами исследования выбраны анион-радикал нитробензола, фенолят-анион, анионные хромофоры зеленого флуоресцентного и желтого фотоактивного белков.

Предметом исследования являются процессы эмиссии электронов из молекулярных анионов в газовой фазе и растворе, а именно:

1. Автоэмиссия электронов из резонансов формы и резонансов Фешбаха;
2. Колебательная автоэмиссия из слабосвязанных состояний невалентного типа (диполь-связанные состояния);
3. Термоэлектронная эмиссия из колебательно-возбужденного основного электронного состояния;
4. Резонансно усиленная многофотонная ионизация анионных хромофоров в растворе;
5. Фотоиндуцированный перенос электрона на растворитель.

Научная новизна работы:

- 1) Впервые проведена интерпретация фотоэлектронных спектров анион-радикала нитробензола при возбуждении в широком диапазоне энергий и установлены общие закономерности процессов колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанных состояний.
- 2) Предложена новая методика количественной оценки низших потенциалов ионизации гидратированных хромофоров в водном окружении на основе квазивырожденной теории возмущений ХМСQDPT2 с применением специальным образом расширенных базисных наборов и многоуровневого описания окружения.
- 3) Впервые получены оценки первых трех потенциалов ионизации анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка в водном растворе, позволяющие интерпретировать его поведение в условиях многофотонной ионизации при возбуждении в УФ диапазоне.
- 4) Предложен новый подход к расчету фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе при резонансном многофотонном возбуждении, позволивший впервые интерпретировать спектры двухфотонной ионизации гидратированного фенолят-аниона.
- 5) Впервые показано, что высоколежащие электронно-возбужденные состояния

молекулярных анионов, являющиеся резонансами формы по отношению к квазиконтинууму сольватированного электрона, играют ключевую роль в переносе электрона на растворитель.

б) Впервые показано, что механизм фотоокисления фенолят-аниона в водном растворе зависит от длины волны возбуждения, что может приводить к образованию феноксильного радикала как в основном, так и электронно-возбужденном состоянии.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложенные в работе теоретические подходы позволяют получать количественные оценки первого и последующих потенциалов ионизации молекулярных анионов как в газовой, так и конденсированной фазе, а также описывать различные каналы электронной эмиссии в этих системах в терминах природы и механизмов релаксации участвующих в этих процессах электронно-возбужденных состояний. В частности, это дает возможность полной и детальной интерпретации фотоэлектронных спектров в газовой и конденсированной фазах для случаев как однофотонного, так и резонансного многофотонного возбуждения. Разработанные подходы и методы являются универсальными и могут быть применены к широкому классу органических и биологических хромофоров в различном окружении. Их применение к различным практически значимым системам может способствовать решению задач рационального дизайна фотосенсоров с заданными свойствами.

Методология и методы исследования. В работе применялся широкий арсенал современных методов теоретической химии. Методы молекулярной динамики с параметрами силового поля CHARMM и гибридный подход на основе молекулярной динамики и теории функционала электронной плотности в варианте PBE0/(aug)-сс-рVDZ/EFP использовались для получения модельных систем в основном электронном состоянии, представляющих из себя хромофор в водной сфере. Для расчета энергий вертикального возбуждения, потенциалов ионизации анионов в газовой фазе и растворе, энергий диполь-связанных состояний и оптимизации геометрических параметров молекул в электронно-возбужденных состояниях использовался метод многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка в варианте XMCQDPT2. Многоконфигурационный метод самосогласованного поля в полном активном пространстве CASSCF применялся для построения референсных волновых функций метода XMCQDPT2. В расчетах использовались специальным образом расширенные базисные наборы, позволяющие одновременно моделировать электронные состояния молекулярных анионов

валентного, невалентного и ионизационного типов. Для учета водного окружения использовался метод потенциалов эффективных фрагментов EFP, позволяющий учесть поляризацию электронной плотности основного и возбужденного состояний под действием электростатического поля, создаваемого окружением. Фотоэлектронные спектры гидратированных анионных хромофоров при резонансном двухфотонном возбуждении были рассчитаны в рамках модели смещенных многомерных гармонических поверхностей с параллельными нормальными модами (модель линейной связи) с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней в промежуточном состоянии в зависимости от длины волны возбуждения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Структурированные низкоэнергетические сигналы в фотоэлектронных спектрах анион-радикала нитробензола в широком интервале энергий возбуждения обусловлены колебательной автоэмиссией из диполь-связанного состояния с потерей одного колебательного кванта. Колебания, активные в этом канале, могут быть идентифицированы по ИК-спектрам нейтрального молекулярного остова.
2. Разработанная методика расчета энергий вертикальной ионизации хромофоров в растворе на основе многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2 в сочетании с методом потенциалов эффективных фрагментов обеспечивает надежные количественные оценки низших потенциалов ионизации гидратированных органических и биологических хромофоров, при этом многоуровневое описание окружения и учет поляризационного вклада растворителя являются важными.
3. Предложенный подход к расчету фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе при резонансном двухфотонном возбуждении с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней в промежуточном электронно-возбужденном состоянии позволяет предсказывать положение и ширину спектральных полос в зависимости от энергии возбуждения.
4. В водном растворе преобладает резонансно усиленная многофотонная ионизация анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка, при этом ключевым является одноэлектронный канал распада из промежуточных электронно-возбужденных состояний аниона.
5. Фотоокисление фенолят-аниона в водном растворе с переносом электрона на

растворитель приводит к образованию феноксильных радикалов как в основном, так и возбужденном состояниях в зависимости от длины волны возбуждения.

Степень достоверности результатов. Достоверность разработанных в диссертационной работе подходов и надежность полученных с их помощью данных могут быть обоснованы хорошим согласием рассчитанных и экспериментальных результатов.

Апробация результатов. Результаты работы представлены на 10 международных и всероссийских конференциях: международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва 2019, 2020, 2021, 2022), VII и IX научной молодежной школе-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (Москва 2019 и 2022), The CataLight Young Scientist Symposium (Германия 2020), ACS Spring Meeting (США 2021), 64-й и 65-й Всероссийской научной конференции МФТИ (Москва 2021 и 2023).

Личный вклад автора состоит в изучении и систематизации литературных данных, разработке стратегии решения поставленных задач, развитии подходов и методов для моделирования процессов фотоиндуцированной электронной эмиссии, осуществлении соответствующих расчетов различными методами квантовой химии, анализе полученных данных, а также в подготовке статей и докладов по теме диссертационной работы. Все приведенные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад Бойченко А.Н. является основополагающим.

Публикации. Основные идеи и положения работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (физико-математические науки).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы из 104 наименований. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста и включает 37 рисунков и 8 таблиц.

Финансовая поддержка работы. Работа поддержана грантом РФФИ «Аспиранты» №20-33-90183.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследований, проводимых в рамках представляемой диссертационной работы, сформулирована цель и изложены задачи диссертационной работы, рассмотрена научная новизна, методология, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, представлены положения, выносимые на защиту диссертации, данные об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

Первая глава посвящена описанию различных типов электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов валентного и невалентного типа, таких как мультиполь-связанные состояния, а также резонансные состояния формы и Фешбаха. Обсуждаются общие принципы экспериментального изучения механизмов электронной эмиссии с помощью фотоэлектронной спектроскопии в газовой фазе и растворе, а также рассмотрены общие проблемы, возникающие при моделировании электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов. Описаны теоретические методы, применяемые в диссертационной работе для расчета энергетического спектра и потенциалов ионизации анионов, а также для расчета параметров вибронных моделей при моделировании их фотоэлектронных спектров. Подробно рассмотрен метод CASSCF и различные варианты многоконфигурационной теории возмущений: MRMP2, MCQDPT2 и XMCQDPT2. Описаны основы метода комплексного поглощающего потенциала и комплексного масштабирования для описания свойств электронно-возбужденных метастабильных состояний, а также рассмотрены типичные ширины резонансов для органических хромофоров. Приведены основы метода потенциалов эффективных фрагментов, который является одним из наиболее эффективных способов описания влияния сольватного окружения.

Вторая глава посвящена моделированию процессов электронной эмиссии из молекулярных анионов в газовой фазе. В **разделе 2.1** описывается разработанная методика расчета энергии связи диполь-связанных состояний с использованием стабилизационной техники в рамках многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений в варианте XMCQDPT2. Для описания состояний валентного типа аниона и его молекулярного остова используются базисные наборы aug-cc-pVT(Q)Z. Для расчета энергии диполь-связанного состояния проводится серия расчетов с базисными наборами, которые включают в себя серию диффузных функций *spd* типа с уменьшающимся

показателем экспоненты. Для расчета вертикальной энергии срыва электрона в базисный набор также добавляются функции p типа с показателем экспоненты 10^{-10} (функции IP типа). Активное пространство выбирается таким образом, чтобы одновременно описывать состояния валентного, невалентного и ионизационного типов. Энергия диполь-связанного состояния рассчитывается относительно энергии вертикального срыва электрона в рамках одного расчета. Обсуждается устойчивость решения к варьированию различных параметров. Рассчитанное значение энергии связи диполь-связанного состояния варьируется в пределах от 6 до 10 мэВ в зависимости от геометрической конфигурации молекулярного остова, что подтверждает наличие диполь-связанного состояния в анион-радикале нитробензола.

В **разделе 2.2** обсуждается экспериментальный 2D фотоэлектронный спектр анион-радикала нитробензола и его особенности. Значение энергии вертикального срыва электрона (1.2 эВ), рассчитанное на уровне XMCQDPT2/SA(5)-CASSCF(11,13)/aug-cc-pVTZ+, хорошо согласуется с экспериментальными данными (1.14 эВ) [2]. С помощью методов XMCQDPT2/SA(9)-CASSCF(11,9)/(aug)-cc-pVTZ для возбуждений $\pi\pi^*$ типа и XMCQDPT2/SA(2)-CASSCF(13,10)/(aug)-cc-pVTZ для возбуждений $\pi\pi^*$ типа рассчитано положение резонансов ($D_1 - 1.4$ эВ, $D_{1n} - 1.7$ эВ и $D_2 - 2.4$ эВ относительно D_0 в равновесной геометрии анион-радикала) и на их основе проведена интерпретация экспериментального фотоэлектронного спектра при возбуждении в диапазоне 1.2–3.0 эВ. Типы рассчитанных резонансных состояний отвечают как резонансам формы, так и фешбаховским резонансам (рис. 1), что согласуется с их различным проявлением в фотоэлектронных спектрах. Они приводят к уширению прямого канала электронной эмиссии ($D_0 \rightarrow S_0$) в случае короткоживущего резонанса формы ($D_0 \rightarrow D_2 \rightarrow S_0$) и появлению низкоэнергетической области в случае долгоживущего резонанса Фешбаха ($D_0 \rightarrow D_{1n} \rightarrow D_0^* \rightarrow S_0$), внутренняя конверсия из которого приводит к заселению более низколежащих электронных состояний, в частности, колебательно-возбужденного основного электронного состояния и слабосвязанных состояний невалентного типа. Резонанс D_1 в спектрах не проявляется, так как возбуждение $D_0 \rightarrow D_1$ характеризуется малым дипольным моментом перехода. Использование метода XMCQDPT2 для расчета положений резонансов оправдано для хромофоров с относительно небольшой шириной резонансов. При этом взаимодействие с электронным континуумом при моделировании

не учитывается. Ожидается, что поправки к положению резонансов с учетом этого взаимодействия будут на уровне $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ (0.025 эВ), как и в случае резонанса формы 2A_u анион-радикала пара-бензохинона [1].

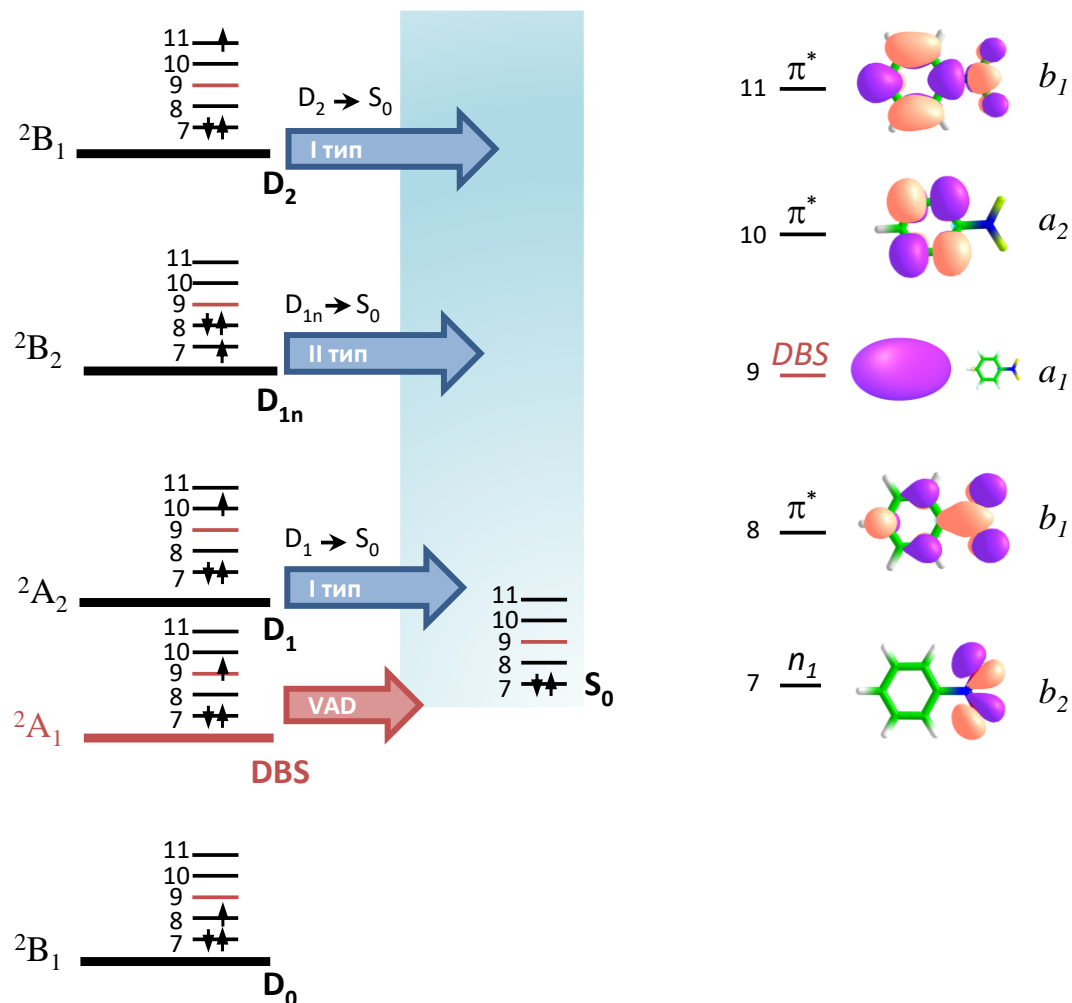


Рисунок 1. Характер электронных состояний в анион-радикале нитробензола с симметрией C_{2v} . Показаны ведущие конфигурации, натуральные молекулярные орбитали метода CASSCF, резонансы I типа (резонанс формы) и II типа (резонанс Фейшбаха). DBS – диполь-связанное состояние, VAD – колебательная автоэмиссия.

Раздел 2.3 посвящен описанию статистического процесса электронной эмиссии из колебательно-возбужденного основного электронного состояния, образующегося в результате внутренней конверсии из электронно-возбужденных состояний аниона, и его вкладу в фотоэлектронный спектр анион-радикала нитробензола. Константы скорости термоэлектронной эмиссии при различных энергиях рассчитаны с использованием принципа детального равновесия. При моделировании были вычислены плотности колебательных уровней в молекуле и анион-радикале нитробензола в модели

слабосвязанных гармонических осцилляторов, а также сделан расчет микроканонической температуры при электронной эмиссии T_e . Распределение вылетающих электронов по кинетической энергии ε имеет экспоненциальный вид: $\sim\sqrt{\varepsilon}e^{-\varepsilon/k_B T_e}$. Показано, что в экспериментальных фотоэлектронных спектрах наблюдаются структурированные низкоэнергетические сигналы, не зависящие от длины волны возбуждения в широком интервале энергий и не относящиеся к статистическому процессу электронной эмиссии (рис. 2). Вычитание этого вклада из экспериментального спектра позволяет провести детальный анализ канала колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанного состояния.

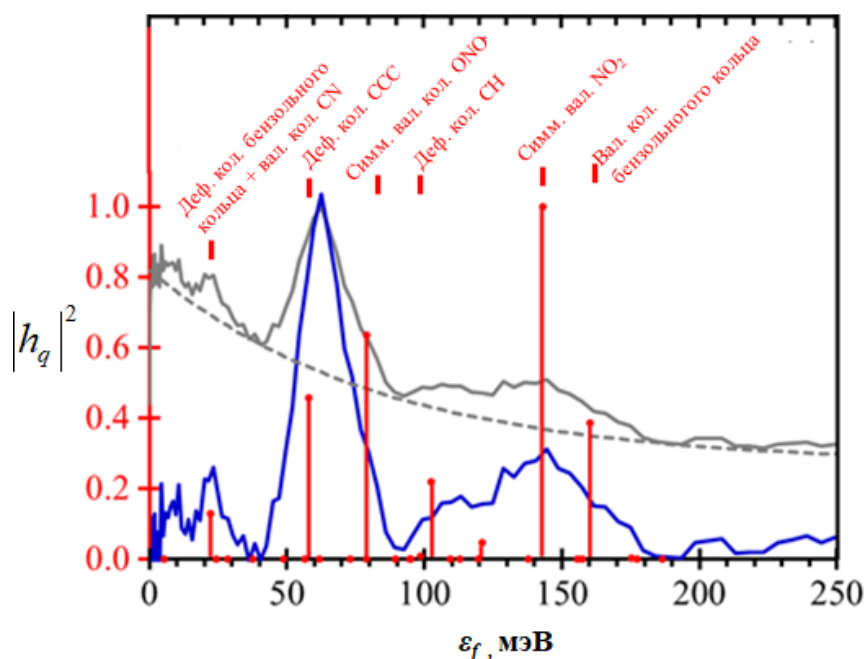


Рисунок 2. Сравнение экспериментального фотоэлектронного спектра [2] анион-радикала нитробензола в низкоэнергетической области с рассчитанными квадратами матричных элементов неадиабатического взаимодействия h_q (красные вертикальные линии). Кинетическая энергия вылетающих электронов ε_f связана с энергией колебательного кванта активных мод и энергией связи электрона в состоянии DBS: $\varepsilon_f = h\nu_e - E_{DBS}$. Спектр построен со сдвигом рассчитанных колебательных частот на 27 мэВ. Серая сплошная линия – экспериментальный спектр. Серая пунктирная линия – рассчитанный спектр термоэлектронной эмиссии. Синяя линия – разностный спектр.

В **разделе 2.4** обсуждается колебательная автоэмиссия из диполь-связанного состояния анион-радикала нитробензола и описана разработанная методика расчета фотоэлектронных спектров в этом канале. Показано, что в гармоническом приближении

данный процесс происходит строго с потерей одного колебательного кванта. При этом кинетическая энергия вылетевшего электрона может быть найдена по формуле $\varepsilon_f = hv_e - E_{DBS}$, где hv_e – энергия одного колебательного кванта, E_{DBS} – энергия связи диполь-связанного состояния. Активность различных колебательных мод в процессе электронной эмиссии определяется матричными элементами неадиабатического взаимодействия между диполь-связанным состоянием и состояниями электронного континуума. Расчет производился в равновесной геометрии DBS на уровне теории SA(2)-CASSCF(11,11)/(aug)-cc-pVDZ+. В случае анион-радикала нитробензола симметричное валентное колебание C-NO₂ с частотой 1367 см⁻¹ (MP2/(aug)-cc-pVTZ) приводит к наибольшей неадиабатической связи между диполь-связанным состоянием и электронным континуумом (рис. 2). Это же колебание является наиболее активным в ИК-спектре нитробензола, что связано со значительным изменением постоянного дипольного момента молекулы при колебании. Анализ симметрии рассматриваемых электронных состояний и матричных элементов неадиабатического взаимодействия свидетельствует о том, что активные колебания должны быть также полносимметричными. Необходимо отметить, что наиболее активная мода может проявляться в спектрах не только как наиболее интенсивный пик, но и как самый широкий пик, так как взаимодействие с континуумом уменьшает время жизни возбужденного состояния.

Из сопоставления рассчитанного и экспериментального спектров сделан вывод о том, что энергия связи в диполь-связанном состоянии E_{DBS} составляет 27 мэВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (28 мэВ [3]). Предложенный механизм колебательной автоэмиссии из диполь-связанного состояния позволяет объяснить природу специфичности процесса, приводящего к образованию фотоэлектронов с определенной кинетической энергией в широком диапазоне энергий возбуждения. Колебания, активные в этом канале, могут быть идентифицированы по ИК-спектрам нейтрального молекулярного остова. **Раздел 2.5** является заключением главы 2, содержит обобщение результатов, полученных в данной главе.

Третья глава посвящена моделированию процессов электронной эмиссии из молекулярных анионов в водном окружении. В **разделе 3.1** описан разработанный метод расчета энергии вертикального срыва электрона (VDE) с анионных хромофоров в водном окружении.

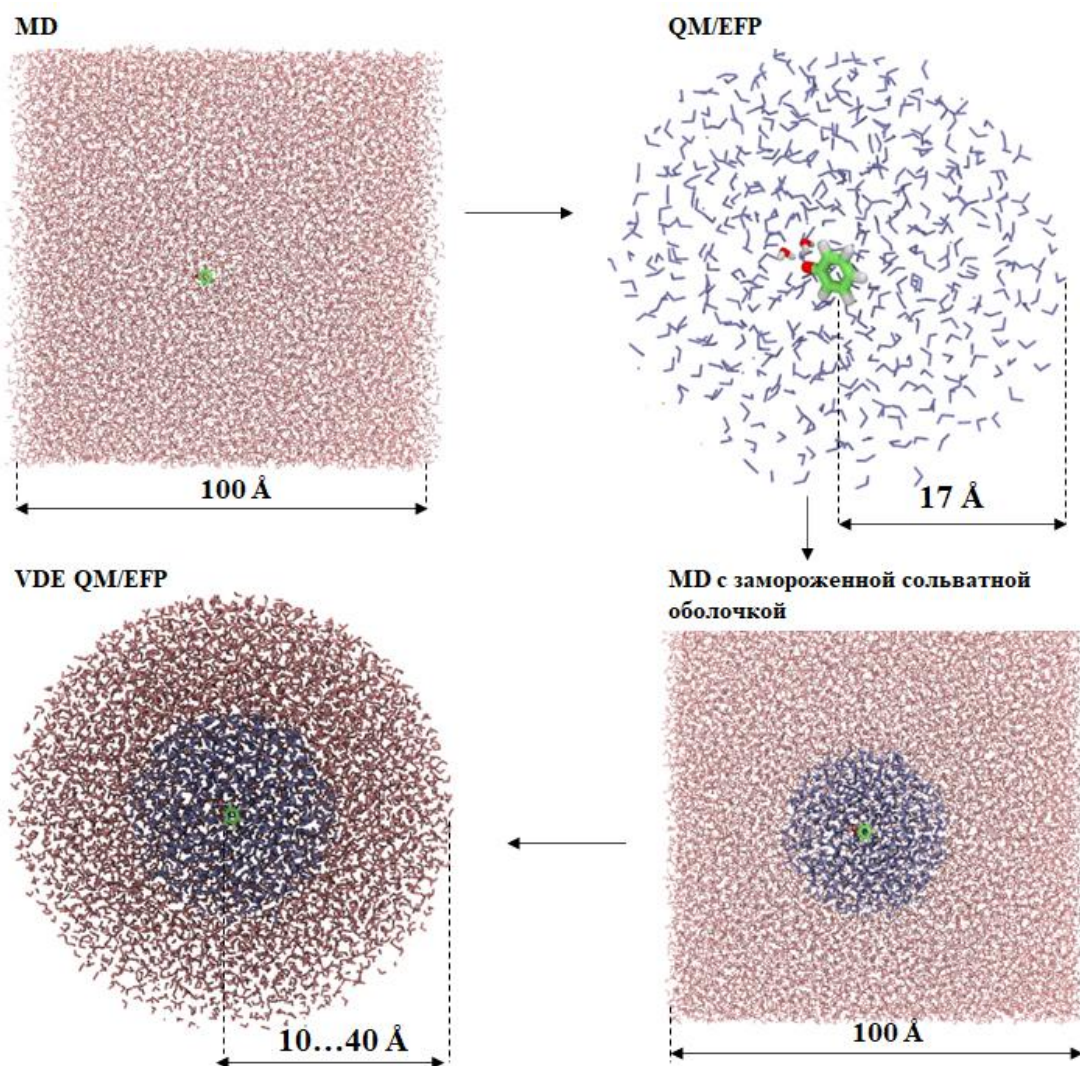


Рисунок 3. Модельные системы: (1) исходная MD структура с более чем 100 000 молекул воды, (2) оптимизированная структура DFT/EFP с 1000 молекулами воды, далее рассматриваемая как сольватная оболочка с радиусом 17 \AA , (3) MD структура с фиксированной сольватной оболочкой DFT/EFP и (4) конечные структуры DFT/EFP/MD с радиусом $10\text{-}40 \text{ \AA}$, используемые для расчетов VDE на уровне теории DFT/EFP. Конечная структура с радиусом 40 \AA , используемая для расчетов XMCQDPT2/EFP, состоит из квантовой части (фенолят-анион и две ближайшие молекулы воды), расположенной в центре внутренней сольватной оболочки оптимизированных с помощью метода EFP молекул воды (синий цвет) и внешней оболочки молекул воды, геометрия которой получена из молекулярной динамики (красный цвет).

Предложенный метод описания геометрии сольватного окружения является многоуровневым (рис. 3). Он позволяет учесть эффекты специфической сольватации ближайших молекул воды, связанных водородными связями с анионами хромофоров, на

квантовом уровне с использованием теории функционала плотности (DFT), эффекты микросольватации – с помощью неэмпирического метода потенциалов эффективных фрагментов (EFP) и макросольватации – в рамках классических молекулярно-механических силовых полей и методов молекулярной динамики (MD).

Разработанная методология расчета VDE включает в себя следующие этапы: с помощью гибридного DFT/EFP/MD подхода построение полной атомистической модели, состоящей из молекулы растворенного вещества и большой сферы молекул воды с радиусом порядка 40 Å; расчет VDE в зависимости от размера сольватной оболочки для получения предельного значения на уровне DFT/EFP и расчет VDE на уровне ХМСQDPT2/EFP. Предложенная методология апробирована на ряде гидратированных анионных хромофоров – фенолят-анионе, хромофорах зеленого флуоресцентного и желтого фотоактивного белков (рис. 4).

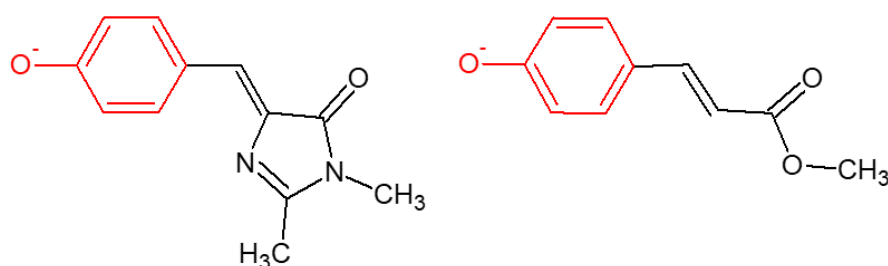


Рисунок 4. Анионные хромофоры зеленого флуоресцентного белка (слева) и желтого фотоактивного белка (справа). Красным выделен модельный фрагмент хромофоров – фенолят-анион.

В **разделе 3.2** представлены результаты расчета первого вертикального потенциала ионизации гидратированного фенолят-аниона – типичного модельного фрагмента наиболее важных биологических хромофоров. Показано, что рассчитанное в рамках метода PBE0/(aug)-сс-pVDZ/EFP значение сильно зависит от размера модельной системы и для получения количественных результатов необходимо явно учитывать не менее ~12000 молекул воды, что отвечает сольватной сфере с радиусом 40 Å (рис. 5).

Для расчетов энергии вертикальной ионизации фенолят-аниона на уровне теории ХМСQDPT2/EFP, была выбрана структура, соответствующая сфере с радиусом 40 Å. Для моделирования использовался модифицированный базисный набор (aug)-сс-pVDZ+, дополненный диффузными функциями p и s типа (IP) с центром вне сольватной оболочки.

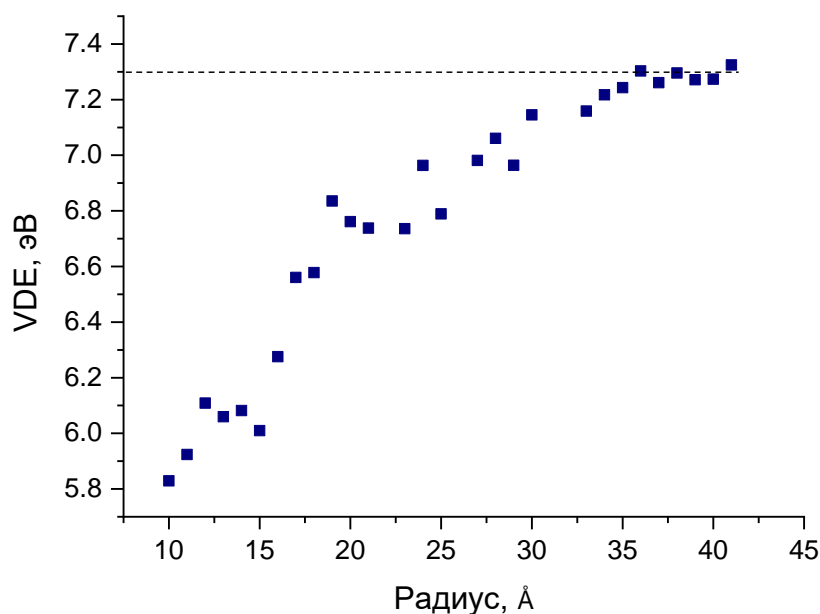


Рисунок 5. Рассчитанные значения первого потенциала ионизации гидратированного фенолят-аниона в зависимости от радиуса сольватной оболочки.

Функции IP типа включались в активное пространство метода CASSCF, в рамках которого строились волновые функции нулевого приближения теории возмущений второго порядка. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Рассчитанные значения VDE гидратированного фенолят-аниона в рамках метода XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF/(aug)-cc-pVDZ+/EFP с использованием различных вариантов активного пространства. Скорректированные значения включают в себя поляризационный вклад растворителя, равный 0.43 эВ.

Активное пространство метода CASSCF	VDE (эВ)	Скорректированное значение VDE (эВ)
(8,8) 1 IP <i>s</i> -типа	6.74	7.17
(8,8) 1 IP <i>p</i> -типа	6.80	7.23
(8,9) 2 IP <i>p</i> -типа	6.77	7.20
(8,10) 3 IP <i>p</i> -типа	7.00	7.43
Эксперимент [4]	7.1 ± 0.1	
Эксперимент [5]	7.02 ± 0.09 [7.3 ¹]	
ЕОМ-IP-CCSD/EFP [2]	7.7	

¹ С учетом резонансного канала $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow D_0$, рассмотренного в данной работе (см. раздел 3.6)

С учетом поляризационного вклада растворителя, рассчитанного самосогласованным способом с помощью теории функционала плотности, полученные значения VDE на уровне XMCQDPT2/EFP равны 7.2–7.4 эВ, что согласуется с предельным значением первого потенциала ионизации метода PBE0/(aug)-cc-pVDZ/EFP (7.3 эВ). Рассчитанное значение (7.3 ± 0.1 эВ) находится в согласии с экспериментальными данными, полученными с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (7.1 ± 0.1) [4]. Необходимо отметить, что энергия срыва электрона с гидратированного фенолят-аниона на ~5 эВ выше потенциала ионизации аниона в газовой фазе за счет электростатического взаимодействия с растворителем, при этом поляризационный вклад растворителя в энергию стабилизации молекулярного аниона в растворе является существенным и достигает 8% от общего сольватного сдвига. Полученное в данной работе значение первого потенциала ионизации гидратированного фенолят-аниона является наилучшей оценкой на сегодняшний день.

В **разделе 3.3** представлены результаты применения разработанной методологии также для расчетов энергии вертикальной ионизации (VIE) нейтральной системы – гидратированной молекулы фенола. Рассчитанное значение VIE с учетом поляризационной поправки (-0.39 эВ) составило 7.9 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (7.8 ± 0.1) [3] и с помощью многофотонной фотоэлектронной УФ-спектроскопии (7.76 ± 0.09) [4]. Рассчитанное значение энергии ионизации молекулы фенола слабее зависит от размера сольватной оболочки по сравнению с энергией срыва электрона с молекулы фенолята. Энергия вертикальной ионизации фенола в растворе лежит на 0.6 эВ ниже по сравнению с газовой фазой. При этом поляризационный вклад растворителя в энергию стабилизации катиона в растворе составляет ~60 % от сольватного сдвига. Полученные результаты показывают, что разработанная методика может быть использована как для анионных, так и нейтральных хромофоров и позволяет получить количественные оценки энергий вертикальной ионизации и срыва электрона с биологических хромофоров в водном растворе.

В **разделе 3.4** представлены результаты расчетов низших потенциалов ионизации анионного хромофора желтого фотоактивного белка (PYP) в водном окружении. Как и в случае фенолята, рассчитанные значения VDE сильно зависят от размера моделируемой системы, достигая предельного значения 6.8 эВ для системы с радиусом сольватной

оболочки 34 Å. Эта модельная система (10600 молекул воды) была использована для расчета первых трех потенциалов ионизации на уровне XMCQDPT2/EFP с базисным набором (aug)-сс-pVDZ+ с добавлением в активное пространство только одной IP-функции *p*-типа. Результаты расчетов VDE D_0 , D_1 , D_{1n} представлены в таблице 2.

Таблица 2. Рассчитанные VDE D_0 , D_1 и D_{1n} (эВ) гидратированного анионного хромофора PYP с учетом поляризационного вклада растворителя (0.38 эВ). VDE D_0 и D_1 получены в рамках одного расчета XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(12,12)/(aug)-сс-pVDZ+/EFP. VDE D_{1n} рассчитан относительно D_0 в геометрии аниона на уровне XMCQDPT2/SA(7)-CASSCF(13,12)/(aug)-сс-pVDZ/EFP. Экспериментальные данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены в научной группе проф. Х. Филдинг (Университетский колледж Лондона, Великобритания).

	D_0	D_{1n}	D_1
Теория	6.7	7.8	8.5
Эксперимент	6.9 ± 0.2	7.6 ± 0.3	8.5 ± 0.2

Рассчитанные значения VDE хорошо согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, с помощью метода XMCQDPT2/EFP появляется возможность получения сбалансированной оценки как первого потенциала ионизации, так и более высоколежащих ионизационных пределов в рамках одного расчета. Альтернативная схема включает в себя расчет энергий вертикального возбуждения относительно основного состояния радикала $D_0 \rightarrow D_n$ в геометрии аниона и независимый расчет первого потенциала ионизации $S_0 \rightarrow D_0$. В рамках этих двух схем рассчитанные значения VDE D_1 равны 8.5 и 8.7 эВ, при этом разница между рассчитанными значениями не превышает погрешность эксперимента.

Раздел 3.5 посвящен изучению механизма окисления фенолят-иона в водном растворе в зависимости от длины волны возбуждающего света. Расчет электронной структуры фенолят-иона и соответствующего ему радикала в водном окружении, а также анализ электронных конфигураций первых четырех низших электронных состояний аниона и первых четырех низших дублетных электронных состояний радикала позволили интерпретировать экспериментальные фотоэлектронные спектры при резонансном многофотонном возбуждении. Показано также, что гидратированный фенолят-анион при однофотонном резонансном возбуждении может подвергаться фотоокислению с

переносом электрона на растворитель, причем в зависимости от длины волны возбуждения феноксильный радикал может образовываться как в основном, так и электронно-возбужденном состоянии. Это связано с преобладанием каналов одноэлектронного распада из состояний аниона S_1 и S_2 с образованием состояний радикала D_0 и D_1 соответственно. Образование феноксильных радикалов в различных электронных состояниях в зависимости от длины волны возбуждения подтверждается согласием рассчитанных и экспериментальных данных по фотоиндуцированному поглощению электронно-возбужденного аниона и его радикала из состояний D_0 и D_1 .

В **разделе 3.6** описана методика расчета фотоэлектронных спектров фенолята в водном растворе при резонансном двухфотонном возбуждении в диапазоне длин волн 320–266 нм. Спектры рассчитывались с учетом перекрытия колебательных волновых функций состояний S_1 и D_0 и неравновесной заселенности колебательных уровней в S_1 при переходе $S_0 \rightarrow S_1$ в зависимости от длины волны возбуждения (рис. 6).

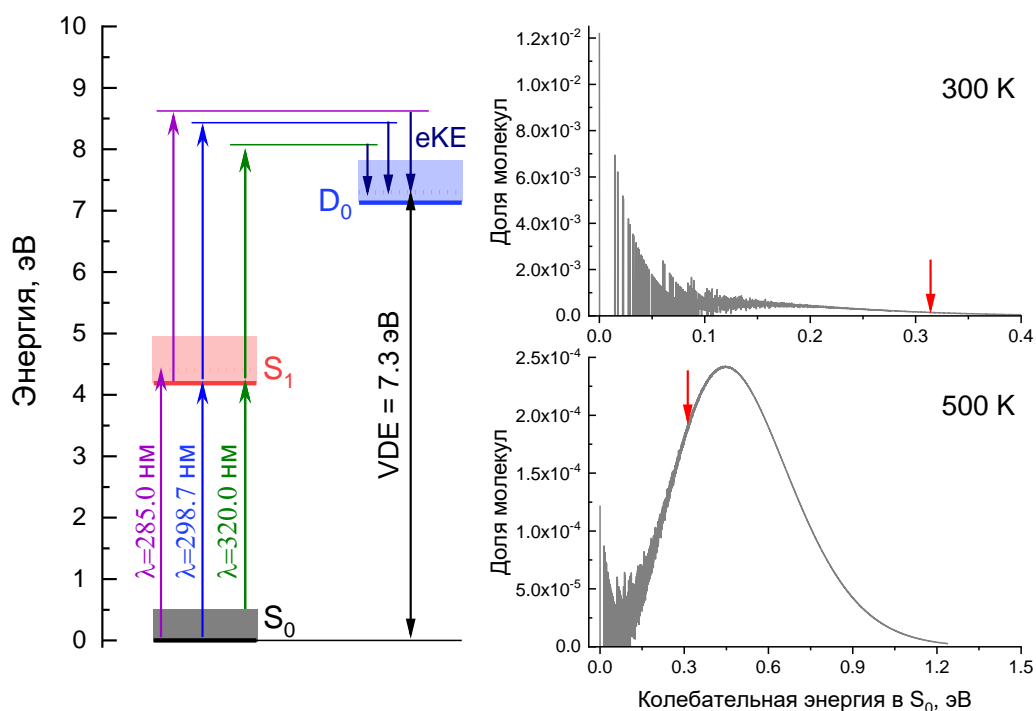


Рисунок 6. Энергетическая схема процесса ионизации фенолята при резонансном двухфотонном возбуждении (слева) и распределение молекул по полной колебательной энергии в состоянии S_0 при температурах 300 и 500 К (справа). Рассчитанная энергия адиабатического возбуждения $S_0 \rightarrow S_1$ равна 4.2 эВ, переходы в состояние S_1 при $\lambda=320$ нм (3.9 эВ) происходят из колебательно-возбужденных состояний аниона. Красными стрелками отмечена доля молекул с колебательной энергией 0.3 эВ.

При уменьшении длины волны возбуждения спектры сдвигаются в сторону больших значений кинетической энергии вылетающих электронов, что относится к нормальному фотоэффекту при однофотонном отрыве электрона из промежуточного возбужденного состояния S_1 (рис. 7).

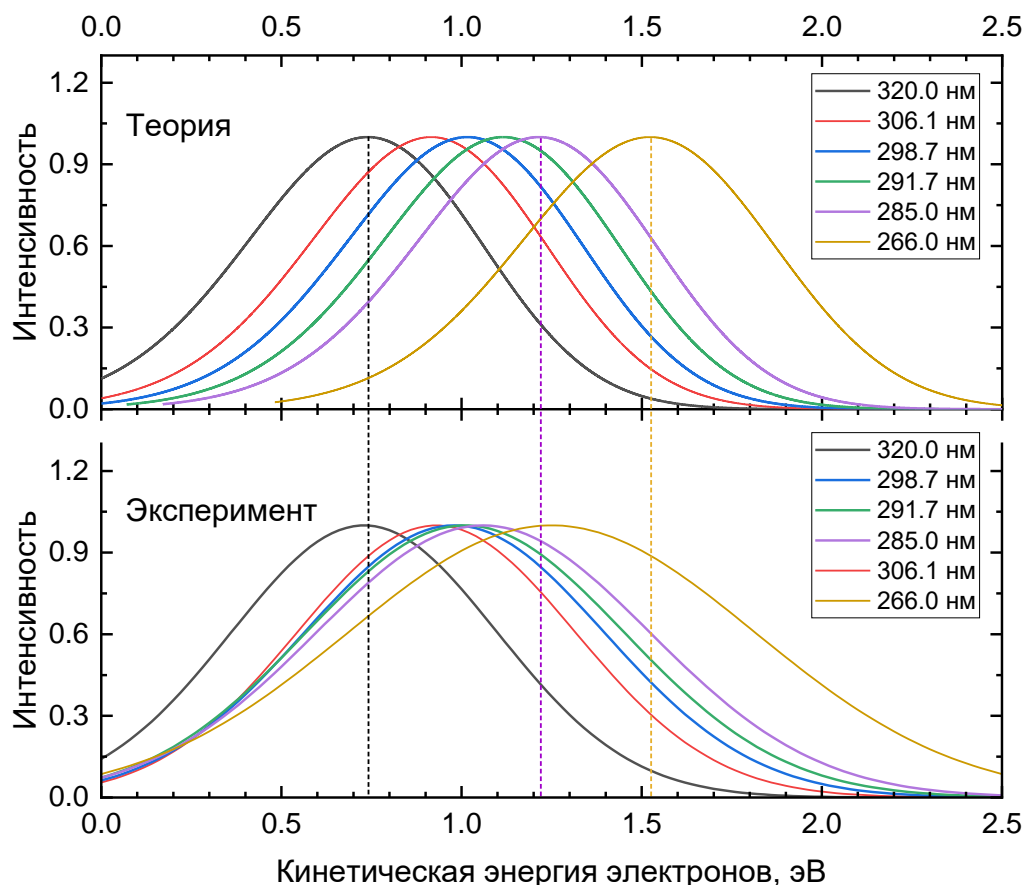


Рисунок 7. Сравнение экспериментальных [5] и рассчитанных фотоэлектронных спектров фенолята в водном растворе при ионизации из промежуточного электронно-возбужденного состояния S_1 .

Анализ полученных результатов показывает, что при длинах волн облучения от 320 до 298.7 нм рассчитанные спектры хорошо воспроизводят положение и ширину полос в экспериментальных спектрах [5]. Они позволили также уточнить экспериментальное значение VDE гидратированного фенолята при двухфотонном возбуждении в УФ диапазоне (7.3 вместо 7.02 ± 0.09 эВ [5]). Скорректированное значение учитывает ранее не рассматривавшийся резонансный канал распада $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow D_0$, который преобладает при $\lambda=320$ нм по отношению к прямому каналу ионизации $S_0 \rightarrow D_0$ при двухфотонном нелинейном возбуждении. Эта величина находится в хорошем согласии с рассчитанным в данной работе значением VDE (7.3 ± 0.1 эВ). При дальнейшем увеличении энергии

возбуждения экспериментальные спектры значительно уширяются, что связано с открытием новых каналов срыва электрона. Так, экспериментальное значение VDE D_1 равно 8.5 ± 0.1 эВ [4], и двухфотонная ионизация фенолята с образованием электронно-возбужденных состояний феноксильного радикала становится возможной при $\lambda \leq 291.7$ нм.

Раздел 3.7 посвящен исследованию процессов ионизации анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка (GFP) в водном окружении при многофотонном возбуждении в УФ диапазоне. С помощью разработанного метода получены оценки первых трех потенциалов ионизации и проведено сопоставление с экспериментальными данными (таблица 3).

Таблица 3. Рассчитанные VDE D_0 , D_1 и D_{1n} (эВ) гидратированного анионного хромофора GFP с учетом поляризационного вклада растворителя (0.2 эВ). VDE D_0 и D_1 получены в рамках одного расчета XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(14,14)/(aug)-cc-pVDZ+/EFP. VDE D_{1n} рассчитан относительно D_0 в геометрии аниона на уровне XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(15,14)/(aug)-cc-pVDZ/EFP.

	D_0	D_1	D_{1n}
Теория	6.9	7.9	8.8
Эксперимент [6]	6.8 ± 0.2	7.8 ± 0.2	8.6 ± 0.2

С помощью рассчитанных энергий вертикального возбуждения и потенциалов ионизации анионного хромофора GFP в водном окружении проанализированы его возможные каналы ионизации (рис. 8). Из полученных данных можно сделать вывод о том, что в растворе ионизация преимущественно происходит через резонансные каналы с участием промежуточных электронно-возбужденных состояний аниона. Возбуждение при 300 нм совпадает с однофотонным переходом в резонанс формы (состояние S_4) анионного хромофора по отношению к квазиконтинууму сольватированного электрона. Автоионизация из этого состояния может приводить к образованию сольватированных электронов. Таким образом, электронно-возбужденное состояние S_4 является своего рода “шлюзом” для резонансного переноса электрона на растворитель, что подтверждается экспериментальными данными [6]. Полученные результаты свидетельствуют о важной роли электронно-возбужденных состояний сольватированного аниона в процессе фотоиндуцированного переноса электрона, в том числе на растворитель.

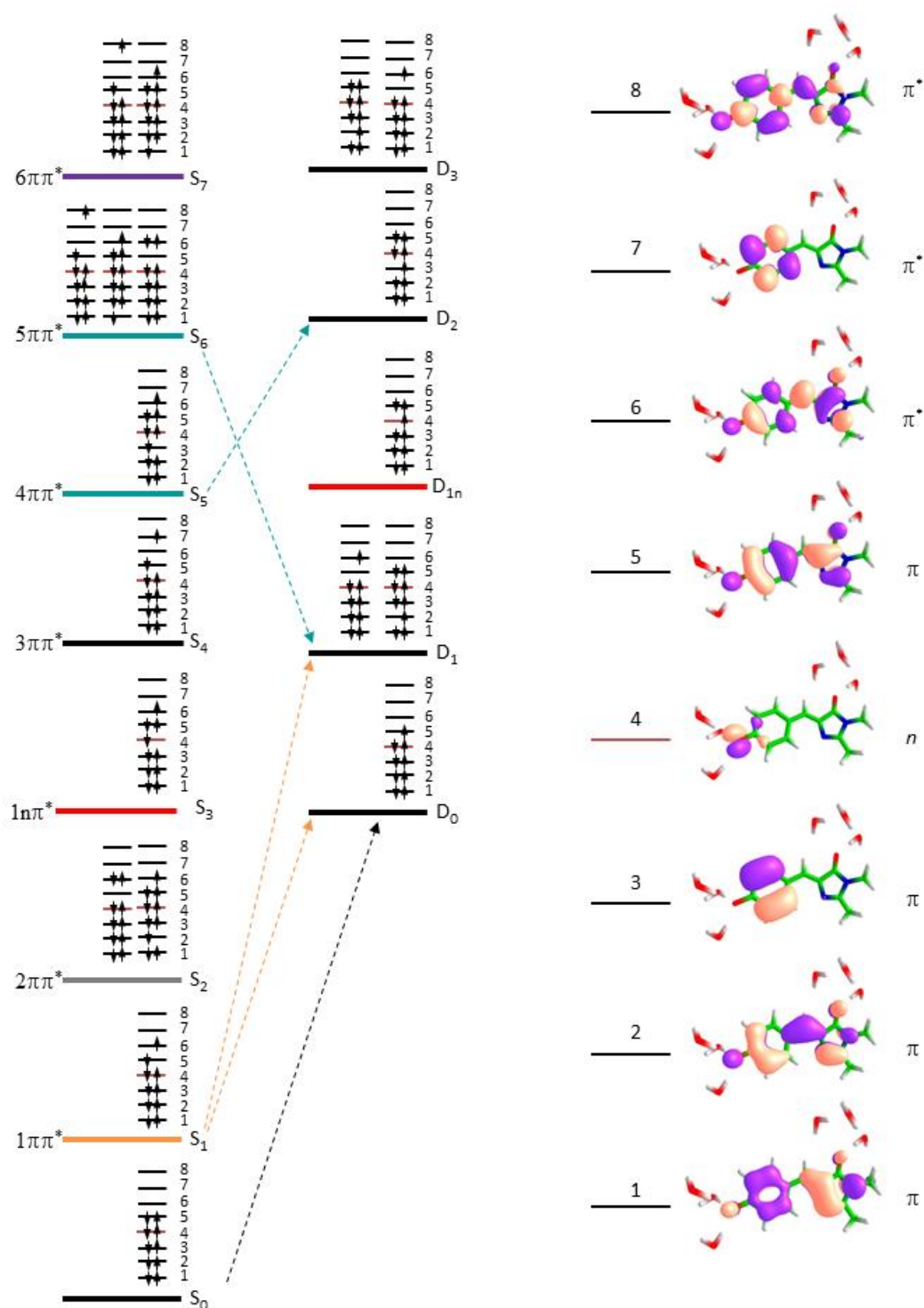


Рисунок 8. Характер электронно-возбужденных состояний и наиболее вероятные каналы ионизации гидратированного хромофора зеленого флуоресцентного белка.

На примере анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка сопоставлены вертикальные энергии срыва электрона с анионов биологических хромофоров в газовой фазе [7], растворе и белковом окружении [7], а также энергии и характер электронно-возбужденных состояний хромофора в различном окружении (рис. 9).

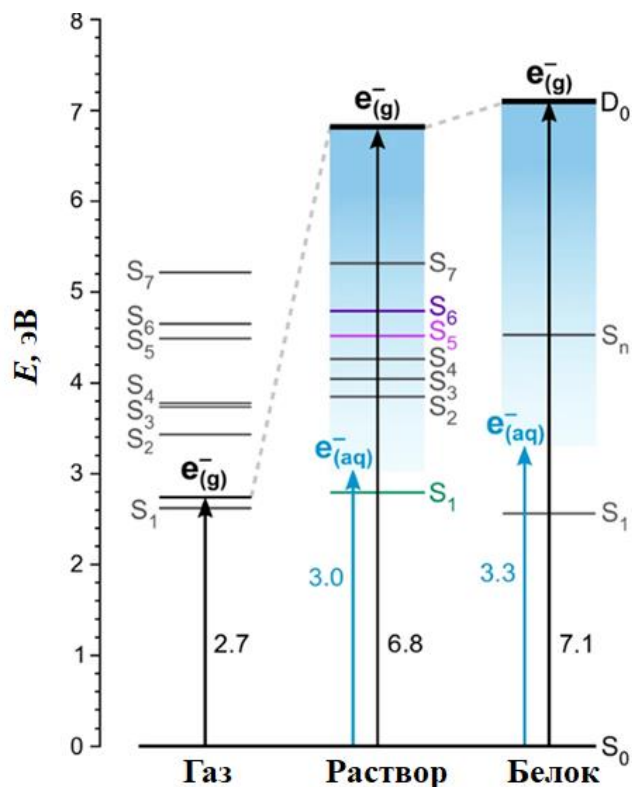


Рисунок 9. Энергетическая диаграмма электронно-возбужденных состояний и энергий вертикального срыва электрона с анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка в газовой фазе (слева) [7], водном растворе (в центре) и белке S65T-GFP (справа) [7]. Энергия образования сольватированного электрона оценена с учетом экспериментального значения $VDE\ e^-(\text{сольв}) \rightarrow e^-(\text{газ})$ (3.76 эВ [8]) и рассчитанных значений $VDE\ D_0$ анионного хромофора в растворе и белке.

Рассчитанные значения энергии ионизации $VDE\ D_0$ анионного хромофора GFP в растворе (6.9 эВ) и белке (7.1 эВ, [7]) близки. Важно отметить, что высоковозбужденные электронные состояния анионного хромофора как в газовой фазе, так и в растворе и белковом окружении играют ключевую роль в процессах фотопереноса электрона. В конденсированных средах возбужденный резонанс формы наблюдается по отношению к квазиконтинууму сольватированного электрона. Дипольный переход в это состояние разрешен при однофотонном возбуждении в УФ диапазоне и способствует резонансному переносу электрона на растворитель, так как является одноэлектронным каналом распада. Таким образом, фотоокислительные свойства хромофора в белке и растворе схожи, а эффективность переноса электрона на растворитель зависит от длины волны возбуждения. **Раздел 3.8** является заключением главы 3, содержит обобщение результатов, полученных в данной главе, и выводы.

В заключении приведены основные результаты и выводы работы, которые заключаются в следующем:

1. Установлены общие закономерности процесса колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанных состояний молекулярных анионов и выявлены особенности структуры соответствующих фотоэлектронных спектров. Впервые проведена интерпретация фотоэлектронных спектров анион-радикала нитробензола при возбуждении в широком диапазоне энергий и идентифицированы каналы статистической электронной эмиссии и колебательной автоэмиссии из диполь-связанного состояния.
2. Предложена новая методика количественной оценки низших потенциалов ионизации гидратированных хромофоров в водном окружении на основе квазивырожденной теории возмущений ХМСQDPT2 с применением специальным образом расширенных базисных наборов и многоуровневого описания окружения. Показано, что сольватный сдвиг энергии вертикальной ионизации преимущественно определяется электростатическим вкладом, при этом поляризационный вклад растворителя является существенным для количественных оценок.
3. Предложен новый подход к расчету фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе при резонансном многофотонном возбуждении, позволивший впервые интерпретировать спектры двухфотонной ионизации гидратированного фенолят-аниона. Показано, что в механизме фотоионизации фенолят-аниона в водном растворе преобладает резонансный канал распада $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow D_0$ при возбуждении в диапазоне 320–285 нм.
4. Впервые получены оценки первых трех потенциалов ионизации анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка в водном растворе, позволяющие интерпретировать его поведение в условиях многофотонной ионизации при возбуждении в УФ диапазоне.
5. Показано, что высоколежащие электронно-возбужденные состояния молекулярных анионов, являющиеся резонансами формы по отношению к квазиконтинууму сольватированного электрона, играют ключевую роль в переносе электрона на растворитель.
6. Впервые показано, что механизм фотоокисления фенолят-аниона в водном растворе

зависит от длины волны возбуждения, что может приводить к образованию феноксильного радикала как в основном, так и электронно-возбужденном состоянии.

Список литературы

1. J. Schiedt, R. Weinkauff. Resonant photodetachment via shape and Feshbach resonances: p-benzoquinone anions as a model system // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 304-314.
2. C.S. Anstöter, G. Mensa-Bonsu, P. Nag., M. Ranković, R. Kumar T.P., A.N. Boichenko, A.V. Bochenkova, F. Juraj, J.R.R. Verlet. Mode-specific vibrational autodetachment following excitation of electronic resonances by electrons and photons // *Phys. Rev.Lett* – 2020. – V. 124. – P. 203401.
3. C. Desfrancois, V. P'eriquet, S. A. Lyapustina, T. P. Lippa, D.W. Robinson, K. H. Bowen, H. Nonaka, and R. N. Compton. Electron binding to valence and multipole states of molecules: Nitrobenzene, para- and meta-dinitrobenzenes // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V.111. – P. 4569–4576.
4. D. Ghosh, A. Roy, R. Seidel, B. Winter, S. Bradforth, A.I. Krylov. First-principle protocol for calculating ionization energies and redox potentials of solvated molecules and ions: theory and application to aqueous phenol and phenolate // *J. Phys. Chem. B* – 2012. – V. 116. – P. 7269-7280.
5. M.S. Scholz, W.G. Fortune, O. Tau, H.H. Fielding. Accurate vertical ionization energy of water and retrieval of true ultraviolet photoelectron spectra of aqueous solutions // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2022. – V. 13. – P. 6889–6895.
6. O.Tau, A. Henley, A.N. Boichenko, N.N. Kleshchina, R. Riley, B. Wang, D. Winning, R. Lewin, I.P. Parkin, J. M. Ward, H.C. Hailes, A.V. Bochenkova, H.H. Fielding. Liquid-microjet photoelectron spectroscopy of the green fluorescent protein chromophore // *Nat Commun* – 2022. – V.13, № 1 – P. 507-514.
7. A.V. Bochenkova, B. Klaerke, D.B. Ranbek, J. Rajput, Y. Toker, L.H. Andersen. UV Excited-state Photoresponse of Biochromophore Negative Ions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – P. 9797–9801.
8. Nishitani J. et al. Binding energy of solvated electrons and retrieval of true UV photoelectron spectra of liquids // *Sci. Adv.* – 2019 – V. 5 – P. eaaw6896.

Список публикаций по теме работы

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. C.S. Anstöter, G. Mensa-Bonsu, P. Nag., M. Ranković, R. Kumar T.P., **A.N. Boichenko**, A.V. Bochenkova, F. Juraj, J.R.R. Verlet. Mode-Specific Vibrational Autodetachment Following Excitation of Electronic Resonances by Electrons and Photons // Physical Review Letters – 2020. – V. 124. – P. 203401-1- 203401-6. (JIF WoS 8.6).
2. O.Tau, A. Henley, **A.N. Boichenko**, N.N. Kleshchina, R. Riley, B. Wang, D. Winning, R. Lewin, I.P. Parkin, J. M. Ward, H.C. Hailes, A.V. Bochenkova, H.H. Fielding. Liquid-microjet photoelectron spectroscopy of the green fluorescent protein chromophore // Nature Communication – 2022. – V.13, № 1 P. 507-514. (JIF WoS 16.6).
3. K. Robertson, W.G. Fortune, J. A. Davies, **A. N. Boichenko**, M.S. Scholz, O. Tau, A. V. Bochenkova, H. H. Fielding. Wavelength dependent mechanism of phenolate photooxidation in aqueous solution // Chemical Science – 2023. – V. 14. – P. 3257–3264. (JIF WoS 8.4).
4. **A.N. Boichenko**, A.V. Bochenkova. Accurate Vertical Electron Detachment Energies and Multiphoton Resonant Photoelectron Spectra of Biochromophore Anions in Aqueous Solution // Journal of Chemical Theory and Computation – 2023. – V.19. – P. 4088–4099. (JIF WoS 5.5).
5. **А.Н. Бойченко**, А.В. Боченкова. Расчет энергии вертикальной ионизации биологических хромофоров в водном окружении на основе многоконфигурационной теории возмущений // Журнал физической химии – 2023. – Т. 97, С. 559-564. (Импакт-фактор РИНЦ 0.740).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность и особенную признательность своему научному руководителю, зав. лаб. квантовой фотодинамики, доценту, к.ф.-м.н. Боченковой Анастасии Владимировне за неоценимую помощь и всестороннюю поддержку при выполнении исследования, а также за бесценные опыт и знания, преданные автору в процессе работы. Автор выражает благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы (грант №20-33-90183, «Аспиранты»).