

**ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Бойченко Антона Николаевича
на тему: «Развитие методов моделирования процессов электронной
эмиссии при фотовозбуждении молекулярных анионов»
по специальности 1.4.4. Физическая химия**

Фотоиндуцированный перенос электронов играет ключевую роль в различных процессах фотохимии и фотобиологии. В настоящее время одним из основных инструментов изучения механизмов образования и эволюции метастабильных электронных состояний, участвующих в таких процессах, является фотоэлектронная спектроскопия молекулярных анионов в газовой и конденсированной фазе. Наиболее прямой и перспективный способ получения данных, необходимых для интерпретации экспериментальных фотоэлектронных спектров, заключается в моделировании состояний указанных систем и процессов с их участием "из первых принципов" при помощи квантовохимических методов высокого уровня точности. Ввиду этого тема рассматриваемой диссертационной работы, посвященной разработке новых подходов к расчету энергий отрыва электрона от анионных хромофоров в водном окружении, а также к оценке характеристик слабосвязанных состояний молекулярных анионов в газовой фазе на основе моделирования электронной структуры этих объектов при помощи квазивыврожденной теории возмущений второго порядка, представляется весьма *актуальной*.

Диссертация включает введение, три главы, заключение и список цитируемой литературы. Во *введении* обосновывается актуальность выбранной темы, кратко формулируются проблемы и пути их решения, цели и задачи работы. В *первой главе* приведена классификация различных типов электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов валентного и невалентного типа, введены понятия мультиполь-связанных состояний, обсуждаются особенности анионных резонансов формы (shape resonances) и фешбаховских резонансов. Изложены общие принципы экспериментального

изучения механизмов электронной эмиссии с помощью фотоэлектронной спектроскопии в газовой фазе и растворе. Описаны технологии неэмпирического моделирования стационарных состояний многоэлектронных систем, применяемые в диссертационной работе для расчета энергетического спектра и энергий отрыва электрона от анионов, а также некоторые методы определения характеристик резонансных состояний.

Во *второй главе* изложена схема моделирования процессов электронной эмиссии из молекулярных анионов в газовой фазе. Описана разработанная диссертантом методика расчета энергий диполь-связанных состояний и энергии вертикальной ионизации в рамках одного расчета при помощи многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений второго порядка (вариант XMCQDPT2 Грановского) и ее приложения к процессам с участием анион-радикала нитробензола и аниона параклоранилина. Найденные положения резонансов позволили интерпретировать особенности 2D-фотоэлектронного спектра анион-радикала нитробензола. Проанализирована колебательная автоэмиссия электрона из диполь-связанного состояния анион-радикала нитробензола и разработана методика расчета фотоэлектронных спектров для этого канала. Идентифицированы нормальные колебания, ответственные за процесс колебательной автоэмиссии.

Третья глава посвящена моделированию электронной эмиссии из анионных биохромофоров в растворе. Предложена новая методика расчета вертикальной энергии отрыва электрона хромофоров в водном окружении, которая может быть использована как для анионных, так и нейтральных хромофоров. Методика апробирована на различных анионных системах (фенолят-анион, анионные хромофоры зеленого флуоресцентного и желтого фотоактивного белков), а также на молекуле фенола. Показано, что наблюдается хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями низших потенциалов отрыва электрона. Детально изучен механизм фотоокисления фенолят-иона в зависимости от длины волны электромагнитного излучения. Показано, что гидратированный фенолят-

анион при однофотонном резонансном возбуждении может подвергаться окислению с переносом электрона на растворитель, причем в зависимости от энергии фотона феноксильный радикал может образовываться как в основном, так и электронно-возбужденном состоянии. Выполнено моделирование фотоэлектронных спектров фенолята в водном растворе при резонансном двухфотонном возбуждении.

Достоверность результатов работы и надежность полученных данных обеспечены как использованием методов квантовой химии достаточно высокого уровня, так и тщательным анализом возможных источников погрешностей и подтверждаются хорошим согласием результатов расчетов и экспериментальных данных. Логичность приведенных в заключительном разделе выводов не вызывает сомнения.

Научная значимость представленного исследования определяется широкой областью возможных приложений разработанных в диссертации новых технологий моделирования в спектроскопии и фотохимии, в том числе фотохимии биологических процессов. Самостоятельную *научную ценность* имеют описанные в работе результаты применения новой методики к описанию таких систем, как анион-радикал нитробензола, фенолят-анион, анионные хромофоры желтого фотоактивного и зеленого флуоресцентного белков, фенол.

Диссертационная работа полностью отвечает требованиям *научной новизны*. Методика количественной оценки низших потенциалов отрыва электрона от гидратированных хромофоров в водном окружении на основе квазивырожденной теории возмущений является *новой*. *Впервые* дана интерпретация фотоэлектронных спектров анион-радикала нитробензола при возбуждении в широком диапазоне энергий и установлены общие закономерности процессов колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанных состояний, а также проведена интерпретация фотоэлектронных спектров гидратированного фенолят-аниона при двухфотонном возбуждении. *Оригинален* развитый в работе подход к расчету фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе. *Впервые* получены оценки первых трех

потенциалов отрыва электрона от анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка и продемонстрирована зависимость механизма фотоокисления фенолят-аниона от длины волны излучения для водных растворов этих объектов.

Материал диссертации изложен логично и компактно. Основные результаты работы *опубликованы* в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI. Четыре статьи опубликованы в высокорейтинговых международных изданиях из первого квартиля. Автореферат корректно и с необходимой полнотой отражает содержание диссертации.

У меня имеются следующие *замечания по диссертационной работе*:

- На мой взгляд, не уделено достаточного внимания месту выбранной автором технологии моделирования электронной структуры, ХМСQDPT2, среди других распространенных вариантов многоконфигурационных методов квазивырожденной теории возмущений второго порядка. Поэтому остались неясными мотивы выбора в пользу именно этой технологии, а не, например, популярной в последнее десятилетие техники ХМС-CASPT2 (Shiozaki et al., 2011).
- Метод ХМСQDPT2 накладывает ограничения на композицию модельных векторов (partial internal contraction) и неоптимален во многих ситуациях, когда эта композиция в значительной степени определяется эффектами динамической корреляции электронов. Именно такая ситуация имеет место для слабосвязанных (в том числе мультиполь-связанных) анионов, в связи с чем выбор ХМСQDPT2 как средства моделирования этих систем не выглядит обоснованным.
- Специфическая терминология диссертанта, именующего процесс отрыва электрона от отрицательного иона с образованием *электронейтральной* системы ионизацией, способна спровоцировать когнитивный диссонанс у читающего.

Указанные замечания относятся не к сути диссертационной работы, а к изложению ее материала, никоим образом не умаляют значимости

представленного исследования и не влияют на мою весьма высокую его оценку. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (по физико-математическим наукам), а именно направлениям

- "связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции",
- "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",
- "получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении",

а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Работа оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Бойченко Антон Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук, доцент,
главный научный сотрудник
кафедры лазерной химии химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова



Зайцевский Андрей Вениаминович

17.10.2023

Контактные данные:

тел.: _____, e-mail: _____

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация:

02.00.17 – Математическая и квантовая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3.

Подпись сотрудника
МГУ им. М.В. Ломоносова Д.В. Зайцевского удостоверяю:

Личную подпись Зайцевский
ЗАВЕРЯЮ: 
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ  Ошина Д.Х.