

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию 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**

В диссертации исследуются механизмы фотоиндуцированных процессов ионизации биологически значимых молекул и переноса оторвавшегося электрона, имеющих важное значение для функционирования живых организмов. Сложность проблемы связана, в частности, с большим числом каналов релаксации и наличием водной среды, и глубокое понимание механизмов этих процессов требует надёжных теоретических методов, позволяющих рассчитать параметры, недоступные прямому экспериментальному определению. Разработка нового подхода, позволяющего учесть одновременно начальные, промежуточные и конечные состояния сложной системы, включающей исходную нейтральную или ионизированную молекулу и электрон в водной среде, является, безусловно, актуальной задачей.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, перечислены имеющиеся проблемы и методы их решения, сформулированы новые подходы, развиваемые в работе.

В главе 1 дан подробнейший (треть диссертации!), очень содержательный обзор свойств молекулярных анионов в газовой фазе и водных растворах, экспериментальных и теоретических методах их исследования. Интересно описание (в разд. 1.4) экспериментального метода характеристических потерь энергии электронами, в котором возбуждённые состояния системы возникают вследствие *электронного удара*, что несколько выходит за рамки темы диссертации, сформулированной в названии.

В главе 2 описаны результаты расчётов свойств дипольно-связанных состояний молекулярных анионов с достаточно большим дипольным моментом нейтральной молекулы, что необходимо для существования таких

состояний. Получены значения энергии вертикального (на графике электронных термов, в геометриях нейтральной молекулы и иона) отрыва электрона и энергии связи нитробензола и его анион-радикала. Сравнение расчётных и экспериментальных значений энергии связи для анионов нитробензола и пара-хлоранилина показывает, что разработанная методика может быть использована для качественной оценки наличия диполь-связанного состояния у нейтральной молекулы, а для энергии вертикального перехода в нитробензоле получается точное (в пределах 10%) совпадение с экспериментом. Рассчитанные положения резонансов позволили объяснить наблюдаемые фотоэлектронные спектры аниона нитробензола.

Далее в главе 2 проведен анализ механизмов формирования спектров фотодиссоциации и характеристических потерь аниона нитробензола на основе сравнения теории с экспериментом. Оба экспериментальных спектра структурированы, тогда как теоретические спектры, учитывающие лишь механизм статистического распада возбуждённых состояний, имеют вид гладких кривых. Отсюда сделано правильное предположение о вкладе механизма колебательной автоэмиссии из дипольно-связанного состояния, подтверждённое последующим расчётом. Важным результатом проведенного анализа является идентификация нормальных колебаний, ответственных за этот процесс (рис. 20). Появление пиков, т.е. структурирование спектра, происходит вследствие потери одного колебательного кванта при эмиссии электрона.

В главе 3 развит новый метод учёта водного окружения в расчётах энергии отрыва электрона от анионных хромофоров при вертикальных переходах, т.е. в фиксированных ядерных конфигурациях. Рассчитанные значения первого потенциала ионизации гидратированных фенолят-аниона и фенола находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Таким образом, разработанная методика может быть использована как для анионных, так и для нейтральных хромофоров; далее в этой главе показано,

что она работает также для более сложных биологических хромофоров, таких как жёлтый фотоактивный белок, в растворе.

Анализ механизмов фотоокисления фенолят-иона в водном растворе показал, что наиболее вероятны одноэлектронные процессы отрыва электрона. Проведенный расчёт позволил соотнести пики в экспериментальных спектрах с возможными каналами реакции отрыва, показанными на рис. 29.

Рассмотрены также процессы двухступенчатой (неправильно называемой многофотонной, см. замечание 5) реакции отрыва электрона от фенолят-иона и зелёного флуоресцентного белка в водном растворе. В этом случае важную роль играет неравновесная заселённость колебательных уровней в промежуточном состоянии. Хорошее совпадение расчётных максимумов и других параметров фотоэлектронных спектров с экспериментальными (табл. 6 и 8) свидетельствует о высоком качестве теории.

Резюмируя, можно сказать, что в работе получено много новых интересных результатов и развиты новые универсальные методы, применимые к широкому кругу органических и биологических хромофоров в газовой и жидкой фазах. Статьи опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных изданиях, особо отмечу высокоцитируемые Nature и PRL. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

По работе имеются следующие замечания.

1. В качестве объектов исследования выбраны анион-радикал нитробензола, фенолят-анион и фенол, анионные хромофоры зеленого флуоресцентного и желтого фотоактивного белков, но не объяснено, с чем связан такой выбор.

2. В разд. 1.3.5 упоминаются процессы присоединения электрона к нейтральной молекуле, но непонятно, в какой связи. В случае диссоциативного присоединения «первоначальный захват электрона

(нейтральной молекулой?) приводит к фрагментации молекулы с образованием нейтрального и анионного фрагментов. В этом случае фотоэлектронный спектр анионного фрагмента также может быть зарегистрирован» – речь идёт о многостадийном процессе захват-распад-фотоотрыв электрона, как в разд. 1.4?

3. Показанная на рис. 6 внутренняя конверсия, как правило, идёт через каскад нижележащих возбуждённых электронных состояний, а не непосредственно в основное состояние [Э.С. Медведев, В.И. Ошеров. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983. §1]. Загадочна фраза: «может происходить внутренняя конверсия и без участия конического пересечения между электронными состояниями», – имеется в виду, что она бывает быстрая (с коническим пересечением) и медленная (без него)?

4. В табл. 2 на с. 41 не указано, что последняя колонка (27 мэВ) – это эксперимент. Утверждение, что «рассчитанное значение энергии связи в диполь-связанном состоянии ... 7-9 мэВ ... удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением» кажется сомнительным.

5. Хочу отметить терминологическую ошибку, которая искажает смысл исследуемого процесса, а потому нежелательна. Следуя экспериментаторам [94], диссертант называет двухступенчатый процесс многофотонным. Многофотонное возбуждение – это *нелинейный* процесс поглощения n фотонов ($n > 1$) одного мощного инфракрасного лазера. В диссертации же, как и в эксперименте, речь идёт о последовательном облучении системы двумя лазерами, каждый из которых *линейно* возбуждает систему ($n = 1$). Оба процесса, двухступенчатый и многофотонный, наглядно изображены на рис. 1.5 (стр. 19) монографии В.С. Летохова «Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах» (М.: Наука, 1983).

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. 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 следующим её направлениям: «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 сред и белковом окружении», «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также 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 безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
Теоретического отдела Федерального исследовательского центра проблем
химической физики и медицинской химии РАН
МЕДВЕДЕВ Эмиль Самуилович



« 13 » октября 2023 г.

Контактные данные:

тел.: +

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

Адрес места работы:

142432 Московская обл. г. Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семёнова, д. 1,
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Теоретический отдел,
Тел.: +7 (495) 993-57-07; e-mail: _____

Подпись главного

ФИЦ ПХФ и МХ РАН д.ф.-м.н. Э.С. Медведева

/удостоверяю:



/М.М. Клетченкова/

« 13 » октября