

ОТЗЫВ официального оппонента
на (о) диссертацию(и) на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Сударьковой Светланы
Михайловны
на тему: «Строение и динамика незамещенных и фторированных
биарильных систем в электроновозбужденных состояниях»
по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Диссертация Светланы Михайловны Сударьковой посвящена интерпретации данных фемтосекундной спектроскопии и изучению специфики фотохимических процессов для некоторых биарильных систем при помощи высокоуровневых методов квантовой химии.

Несмотря на то, что выбранные конкретные объекты исследования носят, скорее, модельный характер, поставленная цель диссертационного исследования, фактически сочетающая в себе фундаментальные вопросы взаимосвязи химической природы и фотофизических свойств биарильных молекул с практически важным выбором пригодного метода расчета, является весьма актуальной с точки зрения развития физической химии возбужденного состояния и, в частности, для дизайна принципиально новых фотоактивных материалов и молекулярных устройств.

Необходимо сразу отметить, что выбранные методы исследования и, в особенности, референсный уровень теории квантово-химических расчетов позволяют считать все выносимые на защиту научные положения и выводы в достаточной степени обоснованными и достоверными. Более того, с учетом чрезвычайно ограниченного литературного набора данных по высокоуровневым расчетам возбужденных состояний молекулярных, в том числе хромофорных, систем любое подобное исследование характеризуется существенным и неоспоримым элементом научной новизны.

Диссертация построена классическим образом: ее основная часть состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной/расчетной

частей и объемной главы, содержащей обсуждение полученных автором оригинальных результатов. Важно отметить, что смысловая часть диссертации полностью основана на работах автора, опубликованных в релевантных и высокорейтинговых периодических изданиях.

В литературном обзоре суммируются результаты по спектроскопическим и квантово-химическим исследованиям некоторых простейших биарильных систем, а отдельный раздел посвящен описанию методов описания основного и возбужденного состояний, используемых в работе. К материалу, излагаемому в литературном обзоре, в целом, вопросов нет, однако необходимо отметить а) несогласованность единиц размерности для величин переходов (эВ , см^{-1} , нм), что слегка затрудняет сравнение данных и б) существенно различные по объему описания для, с одной стороны, весьма распространенных методов теории функционала плотности и, с другой, многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений. Последнее, хотя по всей видимости и обусловлено постановкой в качестве одной из задач исследования поиска пригодного для описания фотохимии биарильных систем метода функционала плотности, осложняет понимание некоторых из полученных в исследовании результатов.

Обсуждение результатов состоит из трех разделов, последовательно и весьма детально излагающих особенности процессов возбуждения/релаксации (в низколежащие синглетные состояния, наиболее важные с точки зрения переложения изучаемых принципов на сходные системы для потенциальных применений) для различных биарильных систем в порядке усложнения их химической природы. Так, в первом разделе речь идет о классической молекуле бифенила и изменениях в строении его возбужденных состояний при введении атомов фтора. Затем рассматривается влияние фторирования на фотохимические процессы в более сложных дифурилэтиленах. Важно, что описываемые в этом разделе результаты позволили предложить механизм фотоизомеризации и, более того, рассмотреть влияние природы заместителей на этот процесс, что является

достаточно важным с точки зрения дизайна управляемых молекулярных машин. Наконец, еще более детальная информация по механизму фотоиндуцируемой изомеризации представлена в третьем разделе, посвященном изучению фотохимии дифенилбутадиена.

Из несомненных достоинств структуры и языка диссертации, не часто встречающихся в аналогичных квантово-химических работах, следует выделить следующие:

1. Чрезвычайная детальность и, вместе с тем, сжатость изложения результатов. В общем случае весьма сложные для восприятия результаты по строению возбужденных состояний в данном случае формулируются в достаточной степени коротко и емко.
2. Явная визуализация активного пространства, которая существенно упрощает сравнение различных соединений и их свойств.

Существенные замечания к работе отсутствуют, хотя имеется ряд вопросов, носящих, скорее, дискуссионный характер:

1. В работе неоднократно отмечается влияние модельного пространства XMCQDPT2 на энергию электронных состояний, причем в основном при увеличении модельного пространства наблюдаются изменения энергии основного состояния, а не возбужденных. В то же время для соединения 3DFE наблюдается и существенное изменение энергии S_1 состояния. По мнению оппонента, этот результат может носить достаточно важный методологический характер, однако в диссертации отсутствуют предположения о его природе.
2. Для соединения 10F-bP метод TD-PBE0 оптимизирует состояние S_1 в цвиттер-ионную структуру, тогда как методы теории функционала плотности с большей долей точного обмена не фиксируют соответствующий минимум. Более того, эта точка оказывается

нестационарной и с точки зрения метода ХМСQDPT2. В работе делается промежуточный вывод о том, что данную точку на ППЭ можно стабилизировать в полярных растворителях. Вывод о важности данной точки на ППЭ для описания фотохимии 10F-bP представляется не до конца обоснованным, в связи с этим возникает два связанных вопроса:

- а. Проводили ли сканирование ППЭ методом TD-PBE0 для состояния S_1 с пониженными условиями останова для средних (максимальных) сил и смещений?
- б. Проводили ли поиск стационарных точек в S_1 с использованием сольватационных моделей?

Вместе с тем, указанные замечания несколько не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (по физико-математическим наукам), 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 приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Светлана Михайловна Сударькова заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

заведующий лабораторией квантовой химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»

Ананьев Иван Вячеславович



«3» ноября 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 775-65-85 (доб. 334), e-mail: ananyev@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04 – «Физическая химия»

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский проспект, 31, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», лаборатория квантовой химии.
Тел.: +7 (495) 952-07-87, e-mail: info@igis.ras.ru

Подпись сотрудника ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»

И.В. Ананьева заверяю:

«3» ноября 2022 г.