

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Светланы Михайловны Сударьковой "Строение и динамика незамещенных и фторированных биарильных систем в электровозбужденных состояниях", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – "Физическая химия"

Моделирование строения и динамики возбужденных электронных состояний относительно простых биарильных молекул следует рассматривать как один из наиболее перспективных подходов к пониманию и прогнозированию фотоиндуцированных процессов в системах, представляющих интерес как с технологической точки зрения (разработка молекулярных переключателей), так и для фотохимии биологических объектов. Особую важность построению количественных моделей придает то обстоятельство, что экспериментальные исследования подобных процессов с приемлемым для практических целей временным разрешением в сущности только начинаются. Данные моделирования к моменту начала работы диссертанта также оставались фрагментарными; обращает на себя внимание почти полное отсутствие информации о замещенных биарильных соединениях, необходимой для дизайна систем с заданными фотохимическими свойствами. Поэтому тема диссертационного исследования С.М. Сударьковой — исследование низколежащих возбужденных состояний биарильных систем, фотохимических процессов с их участием и влияния фторирования этих систем на их фотохимические свойства при помощи современных технологий моделирования "из первых принципов" — безусловно *актуальна*.

В *первой главе* диссертации дан исчерпывающий обзор описанных в литературе исследований электронных возбуждений молекул бифенилов, стильбенов и 1,4-дифенил-1,3-бутадиена при помощи спектроскопических методов и компьютерного моделирования электронной структуры. В этой же главе приведены элементарные сведения о расчетных технологиях, использованных для моделирования в диссертационной работе. *Вторая глава* кратко описывает схему спектроскопического эксперимента, обработка результатов

которого была выполнена диссертантом. Детали методики квантовохимического моделирования, однозначно ее определяющие, приводятся в *третьей* главе. Основным инструментом моделирования возбужденных состояний послужила теория возмущений второго порядка для многомерных модельных пространств в варианте ХМСQDPT — надежный неэмпирический подход, допускающий оценку точности найденных характеристик по их устойчивости по отношению к изменениям параметров расчетной схемы; основные электронные состояния описывались также в рамках теории функционала плотности. Все важнейшие результаты и их обсуждение собраны в *четвертой* главе диссертации. Свойства и эволюция электронно-возбужденных состояний биарильных систем и их фторпроизводных и динамика фотохимических реакций этих соединений исследуются путем анализа спектров (в том числе высокого временного разрешения) и прямого квантовомеханического моделирования; совместное использование этих двух подходов является отличительной чертой работы диссертанта и резко повышает ее ценность. Адекватно описывается влияние среды (растворителя) на фотохимические свойства биарильных соединений. Важно отметить также успешный поиск закономерностей в характеристиках возбуждений и путях эволюции возбужденных состояний в рядах соединений, отличающихся глубиной фторирования. Большое внимание уделено качественной интерпретации полученных результатов и найденных закономерностей в терминах особенностей граничных молекулярных орбиталей. Методический аспект работы связан с исследованиями применимости нестационарного варианта теории функционала плотности (TD DFT) к моделированию электронных возбуждений в рассматриваемом классе систем. *Пятая* глава, помимо выводов автора, указывает на перспективы дальнейшего исследования фотохимии биарильных систем.

В работе представлен большой объем полученной диссертантом *новой* информации об особенностях строения низколежащих синглетных возбужденных состояний бифенила и его фторпроизводных. *Впервые* описаны эффекты спонтанной поляризации и понижения симметрии высокофторированных бифенилов в электронно-возбужденных состояниях в полярных средах, определены барьеры изомеризации 1,4-дифенил-1,3-бутадиена в возбуж-

денных состояниях, исследована зависимость порядка следования низколежащих возбужденных состояний от полярности среды, изучена транс/цис-фотоизомеризация 1,2-ди(3-фурил)этилена и его фторпроизводных и продемонстрировано изменение характера релаксации возбужденных состояний при глубоком фторировании. *Новым* элементом является детальное исследование эффективности TD DFT как средства прогнозирования различных характеристик синглетных возбужденных состояний в биарильных системах. С учетом упомянутого выше актуальности темы работы как для фундаментальной науки, так и для технологии указанные результаты определяют большое *научное и практическое значение* рассматриваемого исследования.

Использование надежных квантовохимических методов, хорошо зарекомендовавших себя в многочисленных приложениях к фотохимии органических соединений, удачная комбинация прямого моделирования объектов исследования с интерпретацией современных данных электронной спектроскопии высокого временного разрешения, а также хорошее согласие результатов расчетов и обработки экспериментальных данных гарантируют *достоверность* как этих результатов, так и сделанных на их основании выводов.

Все важнейшие результаты работы опубликованы в наиболее авторитетных международных изданиях, специализирующихся в области физической химии и химической физики.

Изложение материала в диссертации последовательно и логично, текст удобен для чтения, научные положения и выводы диссертанта сформулированы корректно и полностью обоснованы представленными результатами. Автореферат правильно и с необходимой полнотой отражает основное содержание работы.

Мне представляются уместными следующие *замечания*:

- часть обзора, относящаяся к методикам неэмпирического моделирования (раздел 1.4.3) не содержит сопоставления выбранного диссертантом метода решения многоэлектронной задачи — ХМСQDPT2 — с возможными альтернативными подходами (за исключением заведомо малоприменимого для рассматриваемых задач метода конфигурационного

взаимодействия). В качестве таких подходов можно было бы рассматривать, в частности, квазивырожденный вариант теории возмущений N -электронных валентных состояний (QD NEVPT2) или методы уравнений движения (EOM). В связи с этим мотивы выбора основного инструмента исследований не вполне ясны;

- неудачны названия разделов 4.1.1, 4.3.1 “Экспериментальная часть — ...”, относящихся к *обработке* результатов экспериментов, которые проводились, насколько я смог понять, без участия диссертанта.

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,

главный научный сотрудник

химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

доктор физ.-мат. наук

Зайцевский Андрей Вениаминович



Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-28-25, e-mail: zaitsevskii_av@pmpi.nrcki.ru

07.11.2022

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.17 – Математическая и квантовая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова”, химический факультет, кафедра лазерной химии

Тел.: +7(495) 939-35-71, e-mail: dekanat@chem.msu.ru
