

**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»**

**Актуальность исследования и степень его разработанности**

Актуальность работы определяется фундаментальной проблемой определения реакционной способности и механизма элементарного акта фотовозбужденных состояний органических соединений. Биарильные соединения являются объектом многочисленных фотохимических исследований, поскольку представляют собой базовые системы, в которых реализуются различные типы фотоиндуцированных превращений.

Выполненное исследование является научно значимым с точки зрения разработки фундаментальных основ для перспективных прикладных разработок фотохромных молекулярных устройств. Вопросы строения и динамики возбужденных состояний этих соединений, а также возможность переключения между различными направлениями протекания фотохимических процессов или изменения их кинетических параметров посредством химической модификации имеют ключевое значение для конструирования различных молекулярных устройств с требуемыми свойствами.

Соискатель, Светлана Михайловна Сударькова, формулирует цель работы как: «исследование нижних возбужденных состояний и обусловленных ими фотохимических процессов в ряде базовых биарильных систем, влияния фторирования данных систем на их фотохимические свойства, а также вопросов применимости к рассмотрению таких систем различных методов квантовой химии».

**Теоретическая и прикладная значимость работы.**

Результаты, полученные в ходе выполнения работы, являются теоретически и практически значимыми. Научная новизна работы не вызывает сомнений.

«В работе были впервые получены следующие результаты:

1. На основании расчетов с помощью многоконфигурационной теории возмущений, а также экспериментальных данных, описаны особенности строения нижних синглетных возбужденных состояний бифенила в зависимости от мотива фторирования и продемонстрированы эффекты спонтанной поляризации и понижения симметрии возбужденных высокофторированных бифенилов, наблюдаемые в полярных растворителях.

2. На основании квантово-химических расчетов и спектральных данных определены барьеры фотоизомеризации 1,4-дифенил-1,3-бутадиена в различных направлениях. С помощью расчетов поляризуемости нижних возбужденных состояний 1,4-дифенил-1,3-бутадиена уточнены особенности перестановки порядка нижних синглетных возбужденных состояний в зависимости от полярности растворителя.

3. С помощью многоконфигурационной теории возмущений описаны особенности *транс/цис*-фотоизомеризации в 1,2-ди(3-фурил)этилене и его различных фторпроизводных и показано появление альтернативных координат релаксации возбужденных состояний в высокофторированных молекулах.

4. Показаны возможности и ограничения нестационарного метода функционала плотности в описании энергий вертикального возбуждения и относительного расположения синглетных состояний в биарильных системах различных видов.»

**Полнога опубликования основных результатов диссертации в рецензируемых научных изданиях.**

Результаты диссертации опубликованы в трёх рецензируемых журналах, в том числе и журналах высокого квартиля. Все перечисленные материалы полностью соответствуют содержанию и поставленным задачам диссертации.

Апробация работы: Основные результаты диссертационного исследования

были представлены на международных конференциях: “V. A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry”, Великий Новгород, Россия, 2021; “9th Molecular Quantum Mechanics Conference”, Гейдельберг, Германия, 2019; “XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2018»”, Москва, Россия, 2018.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), расчетной части (глава 3), обсуждения полученных результатов (глава 4), заключения, содержащего основные результаты и выводы данной работы, а также обсуждение перспектив дальнейших исследований, списка литературы, состоящего из 155 наименований, списка сокращений и условных обозначений. Материалы работы изложены на 127 страницах, и содержат 41 рисунок и 15 таблиц.

#### **Вопросы и замечания.**

№1. Реферат стр. 6. «Методология и методы исследования включают в себя комбинацию неэмпирических квантово-химических и экспериментальных методов для описания фотохимии и возбужденных состояний биарильных систем.» в этой формулировке было бы корректнее сформулировать как «...комбинацию неэмпирических квантово-химических методов...» **для интерпретации экспериментальных данных...** Как следует из текста диссертации эксперимент бы выполнен в группе С. Коваленко в лаборатории Н. Эрнстинга в Берлине.

№2. Реферат, стр. 6. Основные положения «..которое не является нижним в газовой фазе, но стабилизируется за счет эффектов среды...» Какие эффекты среды имеются в виду?

№3. Диссертация. Стр.57. «... объяснение осцилляций и других эффектов в спектре вынужденного испускания потерей планарности фенильного

кольца.» Почему не приводится в качестве обоснования этого утверждения FFT спектр осцилляций? Как колебания, связанные с потерей планарности фенильного кольца, проявляются в спектрах комбинационного рассеяния?

№4. Какое время затухания когерентного волнового пакета? Можно ли предположить, что это время отражает характерное время переходов между электронными состояниями?

№5. Диссертация. Стр. 109. «спонтанной поляризации и иным геометрическим искажениям.» какой смысл вкладывается в термин **спонтанная** поляризация? Чем отличается от поляризации? Не следует ли использовать понятие состояния с переносом заряда (charge transfer state CT)?

№ 6. Диссертация. Стр. 93, 110, 112 «...содержащего существенный вклад двукратного возбуждения.» Что понимается под термином двукратное возбуждение? В эксперименте было однофотонное возбуждение?

В целом, представленная диссертация интересная, научно значимая и полезная работа для последующих исследований в направлении фемтосекундной спектроскопии быстропротекающих фотохимических процессов.

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:

доктор химических наук,

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук»

Надточенко Виктор Андреевич

«08» ноября 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (499) 137-66-76, e-mail: nadtochenko@chph.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – «Химическая кинетика и катализ»

Адрес места работы:

119991, Москва, ул. Косыгина, 4, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук», дирекция.

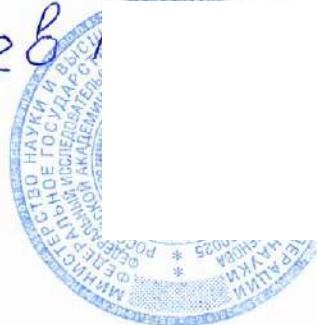
Тел.: +7 (499) 137-29-51, e-mail: icp@chph.ras.ru

Подпись сотрудника ФГБУН «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук»

В.А. Надточенко заверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН  
Ларичев

« 08 » ноября 2022 г.



*[Handwritten signature]*