

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Мартынова Артура Ильича
на тему: «Моделирование неадиабатического переноса экситона между
ковалентно связанными молекулярными логическими вентилями»
по специальности 1.4.4 Физическая химия**

Диссертационная работа Мартынова Артура Ильича посвящена квантовохимическому моделированию безызлучательной передачи внутренней энергии (сигнала) между органическими молекулами, служащими логическими вентилями (МЛВ).

Целью работы является исследование влияния молекулярного строения (топологии) ряда фоточувствительных органических молекул на скорость передачи внутреннего возбуждения за счет неадиабатического перехода между ковалентно-связанными МЛВ.

Актуальность

По мере возможного исчерпания потенциала миниатюризации кремниевой элементной базы микроэлектронники обращают все больше внимания на молекулы как на альтернативную компонентную базу. Особое значение приобретают процессы переноса внутренней энергии молекулы, способные выполнять функции передачи сигнала внешнего воздействия. В диссертации предложен вариант связи между молекулярными элементами (МЛВ) через неадиабатический перенос внутренней электронно-колебательной энергии, что создаёт теоретическую основу для управляемых внешним факторами экситонных схем. Особое значение в работе имеет разработка и реализация расчётной модели, позволяющей количественно описывать скорость неадиабатических переходов с учётом влияния внешней среды (растворителя) и сложной колебательной структуры используемой многоатомной молекулы. Предложенный упрощенный модельный подход сочетает строгую физическую основу с практической вычислительной эффективностью, что делает его удобным инструментом для прогнозирования фотофизических свойств новых фоточувствительных химических соединений. Таким образом, актуальность диссертационной работы определяется как фундаментальной задачей разработки приближенной модели оценки констант скоростей неадиабатических переходов в многоатомных молекулах, так и прикладной задачей по поиску подходящего способа контролируемой передачи внутримолекулярной энергии (сигналов) между конкретными МЛВ.

Общая характеристика работы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 193 страницах, содержит 43 рисунка, 37 таблиц и 207 источников литературы.

В **первой главе** представлен критический обзор литературы по тематике вариантов реализации МЛВ, механизмов их действия и теоретического аппарата, описывающего данные механизмы. Особое внимание уделено анализу существующих способов передачи сигнала: химического, фотонного и способа, основанного на Фёрстеровском резонансе – с чётким указанием их преимуществ и ограничений. Глава завершается логично сформулированными выводами, где автор убедительно аргументирует выбор экситона в качестве носителя сигнала и обосновывает применение модели Биксона–Джортнера–Плотникова для описания таких процессов.

Во **второй главе** разработана и математически обоснована модифицированная модель Биксона–Джортнера–Плотникова, где спектральная плотность электронно-колебательных состояний молекулы впервые аппроксимирована функцией Пекара, а влияние среды эффективно учтено через параметр сольватации. Автор демонстрирует грамотное соединение теоретического вывода с практической реализацией, представив расчётный комплекс NATRC, способный эффективно оценивать скорости неадиабатических переходов, вызванных различного рода (радиальными и спин-орбитальными) внутримолекулярными возмущениями. Приведённые результаты для малых по размеру флуоресцентных молекул показывают, что расчетные и экспериментальные данные отличаются с погрешностью 1-2 порядка, что соответствует наилучшим результатам, полученным с применением более строгих, но и более дорогостоящих квантовохимических моделей.

В **третьей главе** рассматриваются процессы направленного переноса локального внутримолекулярного фотовозбуждения в модельных экситонных системах на основе TTF-цепей и соединений TTF с 3Н-тиаксантен и дибензо-BODIPY. Особое внимание уделено сравнительному анализу времён релаксации и констант скоростей неадиабатического переноса энергии, который показывает, что неадиабатические переходы могут быть на несколько порядков быстрее излучательных и безызлучательных (релаксационных) процессов. Автор связывает эти фундаментальные физические результаты с возможностями реализации молекулярных логических связей на основе экситонного переноса энергии, что представляет интерес для проектирования фотонных вычислительных элементов.

В **заключении** диссертации суммированы основные положения и выводы проведенного исследования. С моей точки зрения, к наиболее существенным научным **результатам**, полученным автором, можно отнести

1. Разработку модифицированной модели Биксона-Джортнера-Плотникова (БДП), в которой спектральная плотность аппроксимирована функцией Пекара. Это решение позволило значительно расширить диапазон применимости метода – вплоть до энергий возбуждения $15000 - 20000 \text{ см}^{-1}$, а также снизить вычислительную сложность задачи с экспоненциальной зависимости до степенной. Таким образом, автору удалось объединить физическую обоснованность предложенной модели с ее вычислительной эффективностью, что делает работу ценной как с методологической, так и с прикладной точки зрения.
2. Установление влияния симметрии молекулярной системы на вероятности неадиабатических переходов в ней. Автор впервые показал, что для переходов между вибронными состояниями, принадлежащими разным неприводимым представлениям группы симметрии, вклад взаимодействия второго порядка обнуляется, что делает достаточным учет только первого порядка. Этот результат имеет фундаментальное значение для корректного описания фото процессов в органических молекулах и согласуется с современными представлениями квантовой теории неадиабатических молекулярных переходов.
3. Разработана методика применения модифицированной модели БДП, включающая подготовку исходных данных, анализ ангармонизма колебаний, а также учет влияния растворителя через энергию сольватации. Методика реализована в оригинальном программном комплексе NATRC, позволяющем рассчитывать константы скорости неадиабатических переходов с приемлимой для практических приложений точностью и скоростью. Достигнутый уровень автоматизации расчетов и воспроизводимости результатов можно рассматривать как серьезный шаг вперед в прикладной молекулярной спектроскопии.

Для данной диссертационной работы **обоснованность** достигнутых результатов подтверждается строгим построением квантовохимической модели, корректным выбором исходных предположений и последовательным сравнением расчётных данных с литературными экспериментальными результатами. **Достоверность** обеспечивается воспроизводимостью вычислений, логической согласованностью выводов и использованием апробированных квантовохимических методов, что гарантирует надёжность полученных зависимостей и параметров. **Новизна** работы заключается в

модифиции модели Биксона-Джортнера-Плотникова с использованием функции Пекара для описания спектральной плотности уровней энергии, в учёте влияния микросреды на вероятности неадиабатических переходов и в формулировке нового подхода к межмолекулярной связи между молекулярными логическими элементами через экситонный перенос возбуждения.

Представленная работа соответствует специальности 1.4.4 Физическая химия (физико-математические науки), а именно следующим направлениям:

10. 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.
11. 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.

При этом, к диссертационной работе есть несколько **замечаний**:

1. Полное исключение из рассмотрения недиагональных матричных элементов, связанных с колебательной кинетической энергией может приводить к неэрмитовости оставшегося оператора, зависящего только от 1-ой производной по колебательной координате. В каких случаях это приближение не влияет на получение физически оправданных решений?
2. В работе рассматриваются в основном только синглетные состояния, хотя наличие близлежащих триплетных состояний является общепринятым фактом. Насколько сильно учет спин-орбитальных синглет-триплетных внутримолекулярных взаимодействий может повлиять на суммарную скорость неадиабатического перехода и внутримолекулярной релаксации?
3. Появление неадиабатических внутримолекулярных переходов является прямым следствием использования приближенного разделения электронных и колебательных степеней свободы. Изменяются ли принципиально выводы вашей работы если бы вы смогли произвести аналогичные квантовохимические расчеты вибронной структуры вне рамок адиабатического приближения?

Вместе с тем, 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 также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено 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 Мартынов Артур Ильич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
заведующий кафедрой лазерной химии
Химического факультета
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»
Столяров Андрей Владиславович

27.11.2025

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-28-25, e-mail:

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

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
химический факультет, кафедра лазерной химии
Тел.: +7 (495) 939-28-25, e-mail: