

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

Актуальность диссертационной работы Бойченко А.Н. определяется общей биологической направленностью представленных в ней исследований, имеющих прямое отношение к процессам фотоиндуцированного переноса электрона и фоточувствительности белковых молекул. Одна из часто встречающихся здесь задач теоретического моделирования – оценка энергий отрыва и возбуждений электрона для анионов в газовой фазе и среде, в качестве которой в биосистемах, чаще всего, выступает вода. Кроме проблем адекватного учета окружения трудности теоретических методов при рассмотрении таких систем связаны с наличием у них, как правило, плотного спектра состояний, приводящего к сильным эффектам электронной корреляции, неадиабатическим эффектам, а также слабосвязанным и метастабильным резонансным состояниям. Все это делает актуальным дальнейшее развитие соответствующих расчетных квантовохимических методик, которые на сегодняшний день в плане перечисленных вопросов все еще довольно далеки от состояния, обеспечивающего возможность их рутинного применения.

Первая глава работы представляет собой литературный обзор, посвященный основным концепциям, объектам, методам и подходам, необходимым для понимания материала последующих глав. В частности, рассмотрены различные типы электронных состояний молекулярных анионов и связанные с ними процессы, а также экспериментальные и теоретические методы их изучения. Подробно рассмотрен метод расширенной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2, являющийся в ра-

боте основным инструментом исследования. Содержание главы весьма полезно и помогает ориентироваться в рассматриваемых в работе аспектах фотофизики анионных состояний.

Вторая глава посвящена процессам электронной эмиссии из анионов в газовой фазе. Объектом исследования здесь выступает молекула нитробензола, интересная тем, что обладает положительным сродством к электрону и образует устойчивый анион-радикал. Возбужденные электронные состояния данного анион-радикала представляют собой резонансы, за исключением низшего состояния, относящегося к дипольно-связанному типу, которое лежит примерно на 0.03 эВ ниже порога ионизации анион-радикала. Последнее формально не является резонансом, но становится таковым при колебательном возбуждении. Образующиеся при этом колебательно-возбужденные состояния распадаются с выбросом электрона по механизму колебательной автоэмиссии. Все это делает рассматриваемую систему хорошим тестом для теоретических методов изучения фотофизических процессов в анион-радикалах. В главе приводятся результаты методической работы по расчету спектра анион-радикала нитробензола в рамках подхода XMCQDPT2/SACASSCF, включавшей выбор активного пространства метода CASSCF, отбор состояний для усреднения, а также построение адекватных базисных наборов. Успехом развитой методики можно считать хорошее воспроизведение экспериментальных величин, таких как вертикальная энергия отрыва электрона от анион-радикала, а также положений резонансов. Здесь же следует отметить точное предсказание положения дипольно-связанного низколежащего возбужденного состояния, для нахождения которого в работе использовался специальный стабилизационный подход. Важным в методическом плане является применение в работе для данного состояния расчета матричных элементов неадиабатического взаимодействия с состояниями электронного континуума вдоль колебательных мод анион-радикала, на основании которого была подтверждена возможность колебательной автоэмиссии.

Очень полезной составляющей выполненного исследования является разработка и реализация метода моделирования статистического процесса электронной эмиссии с колебательно-возбужденных уровней основного электронного состояния, что позволило разделить различные каналы эмиссии при анализе экспериментальных данных.

Третья глава работы посвящена моделированию электронной эмиссии из анионов в водном окружении. В первой части главы представлена разработанная для этих целей расчетная схема, представляющая собой многоуровневый подход, в котором специфическая сольватация аниона молекулами воды описывается на квантовом уровне в рамках метода ХМСQDPT2, эффекты микросольватации учитываются на уровне приближения эффективных потенциалов фрагментов (EFP), а макросольватация – в приближении молекулярной механики. В последующих разделах данной главы описываются результаты применения разработанного подхода для решения ряда прототипных задач, возникающих в связи с биологическими хромофорами в водных средах: расчета энергии отрыва электрона от фенолят-аниона, фенола, хромофоров желтого фотоактивного и зеленого флуоресцентного белков. Рассматриваются также спектры многофотонной ионизации в водном окружении и фотоокисление фенолят-аниона. Рассчитанные энергии отрыва электрона хорошо согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает надежность разработанного подхода и его способность правильно оценивать эффект сольватации. Последнее, как хорошо видно из представленных данных, является весьма нетривиальной задачей, так как в отличие от нейтральных молекул, в случае анионов данный эффект достигает нескольких электрон-вольт и составляет существенную часть энергии отрыва электрона.

Характеризуя работу в целом следует отметить, что она выполнена на очень высоком научном уровне. Соискателем была проделана большая рабо-

та, в том числе методическая, которая привела к ряду новых нетривиальных результатов. К числу последних относится объяснение механизма автоэмиссии электронов из дипольно-связанного состояния анион-радикала нитробензола; определение трех низших энергий отрыва электрона от анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка в водном растворе, позволившее объяснить результаты его многофотонной ионизации; установление ключевой роли высоколежащих электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов в переносе электрона на растворитель; демонстрация того, что протекание фотоокисления фенолят-аниона в воде зависит от энергии возбуждающего кванта и может приводить к образованию феноксильного радикала как в основном, так и электронно-возбужденном состояниях. Все это определяет **научную новизну** работы.

Вполне очевидна также **научная значимость** работы: разработанные методы и подходы могут быть использованы для рассмотрения самого широкого круга задач фотофизики и фотохимии анионов. При необходимости они легко могут быть адаптированы под условия других задач, например, для случая неводного окружения. Кроме того, здесь можно отметить, что работа продемонстрировала блестящий пример использования квантовохимического моделирования для интерпретации эксперимента, а также плодотворного сотрудничества теоретиков и экспериментаторов.

Достоверность результатов работы не вызывает сомнений и подтверждается хорошим согласием результатов расчетов с экспериментальными данными. Кроме того, она обеспечивается высоким уровнем используемых квантовохимических приближений и внимательным подходом к проведению соответствующих расчетов.

Материалы, изложенные в диссертации, **опубликованы** в 5 статьях в рецензируемых журналах, входящих в реферативные базы данных Scopus,

Web of Science, RSCI, среди которых есть такие престижные издания как Nature Communication, Physical Review Letters и Chemical Science.

По работе имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. В диссертации хорошо продемонстрирована эффективность подхода XMCQDPT2/SA-CASSCF для расчета анионных состояний. В то же время, было бы весьма желательно привести результаты и других "конкурирующих" методов, таких как EA-ADC(3) и EA-EOM-CCSD, полученные для тех же базисов и геометрических параметров, которые использовались в XMCQDPT2-расчетах (например, для анион-радикала нитробензола в газовой фазе).

2. В работе не сказано, является ли обсуждаемое состояние дипольно-связанного типа анион-радикала нитробензола единственным или имеется целый класс подобных состояний (что можно было бы предположить, исходя из того, что электрон, скорее всего, захватывается ридберговскими орбиталями нитробензола). Если такое понимание справедливо, то было бы важно знать, где лежит следующее по энергии состояние данного типа, так как в случае плотного спектра переходы с участием этих состояний могут образовывать альтернативный канал эмиссии низкоэнергетических электронов.

3. Интересным результатом, который почти не комментируется, является предсказание того, что одно из низших состояний анион-радикала нитробензола D_{1n} (2B_2) представляет собой резонанс Фешбаха с конфигурацией типа $2p-1h$ по отношению к основному состоянию нейтральной молекулы. Есть ли какое-то объяснение тому, почему в данном случае анионное состояние с конфигурацией $2p-1h$ оказывается низколежащим (что довольно необычно)?

4. В тексте встречаются термины "референсная конфигурация", "многореференсный метод Меллера-Плессета" (см., например, стр. 7, 23-29, 95). Более подходящим русским эквивалентом представляются устоявшиеся вы-

ражения "исходная конфигурация", "метод Меллера-Плессета с несколькими исходными конфигурациями (НИК)".

5. В таблицах 2, 3, 6 не для всех приводимых величин указаны размерности.

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 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 заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

Трофимов Александр Борисович



18 октября 2023 г.

Контактные данные:

Телефон:

E-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация: 02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», Лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем

Телефон: +7 (3952) 521211

E-mail:

Подпись сотрудника Лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем ИГУ А.Б. Трофимова удостоверяю:

