

**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 посвящена исследованию механизмов передачи электронного возбуждения в молекулярных логических системах по неадиабатическому каналу.

Целью работы является исследование влияния молекулярного дизайна на передачу возбуждения по неадиабатическому механизму между ковалентно-связанными МЛВ.

Актуальность. Работа Мартынова Артура Ильича посвящена исследованию механизмов передачи возбуждения в молекулярных логических вентилях по неадиабатическому механизму, который играет ключевую роль в динамике возбужденных состояний. Для анализа таких систем разработана вычислительно эффективная модель для расчета скоростей неадиабатических переходов, которая преодолевает NP-сложность традиционных методов и позволяет проводить расчеты для больших молекул за – полиномиальное время, что имеет большое значение для всего поля фотохимических исследований. Исходя из этого, актуальность диссертационной работы обусловлена необходимостью создания физически обоснованных и вычислительно эффективных моделей неадиабатической передачи возбуждения, которые позволили бы прогнозировать параметры молекулярных логических элементов и фотонных систем из первых принципов.

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 библиографических ссылок.

В **первой главе** проведён обстоятельный литературный обзор по тематике молекулярных логических вентилях, механизмов переноса энергии и неадиабатических переходов. Показано место предложенного подхода среди существующих моделей и обозначены их ограничения.

Во **второй главе** разработана модифицированная модель Биксона–Джортнера–Плотникова, в которой впервые спектральная плотность аппроксимирована функцией Пекара.

Для случая молекулы, окружённой растворителем, функция Пекара была дополнительно модифицирована так, чтобы она могла учитывать колебательные моды растворителя через энергию сольватации. Проведена верификация разработанной модели на ряде малых органических молекул (азулен, антрацен, хинолин и др.), для которых известны экспериментальные данные. Реализован программный комплекс NATRC, обеспечивающий расчёт констант скорости неадиабатических переходов с точностью до двух порядков по сравнению с экспериментом. Данный результат находится на уровне точности, который могут обеспечивать иные известные модели. Однако, разработанная модель выполняет расчет за полиномиальное время в отличие от аналогичных подходов, для которых время расчета растёт экспоненциально от размера молекулы.

В третьей главе рассмотрены динамика возбужденных состояний и передача экситонов в цепях на основе тетратиафульвалена и дибензо- BODIPY. Показано, что константы скорости неадиабатических переходов на 5–10 порядков превышают суммарные константы излучательной и безызлучательной релаксации, что делает возможным эффективный перенос возбуждения между фрагментами молекулярной логической системы. Проведено сравнение эффективности экситонных вентилях с фотонными и химическими аналогами.

Работа Мартынова А. И. отличается высоким уровнем физической строгости и методической проработанности.

В заключении изложены основные выводы и результаты, полученные в работе.

К основным научным результатам, полученным автором рецензируемой работы, с моей точки зрения можно отнести следующие:

1. Предложен новый принцип связи между молекулярными логическими вентилями – передача сигнала через неадиабатический перенос экситона. Автор впервые продемонстрировал, что такой механизм способен обеспечить направленное и эффективное распространение возбуждения между элементами молекулярной логической системы, устраняя фундаментальную проблему несовместимости входных и выходных сигналов у традиционных МЛВ
2. Разработана модифицированная модель Биксона–Джортнера–Плотникова, в которой спектральная плотность аппроксимируется функцией Пекара. Это позволило радикально сократить вычислительную сложность – с экспоненциальной до полиномиальной – и получить точные значения констант скоростей неадиабатических переходов для крупных молекул, что ранее было практически недостижимо

3. Проведен впервые анализ влияния симметрии молекулы на неадиабатические переходы. Автором установлено, что для переходов между состояниями, принадлежащими к разным неприводимым представлениям, вклад взаимодействия второго порядка исчезает, и процесс описывается в приближении первого порядка. Это существенно упрощает расчет и улучшает физическую интерпретацию результатов
4. Выполнены расчеты модельных молекул – TTF-цепей и гибридных систем с BODIPY и 3H-тиаксантен фрагментами. Показано, что экситонная передача по неадиабатическому каналу превосходит релаксационные процессы на 5–13 порядков, обеспечивая передачу сигнала с почти единичным квантовым выходом. Данный результат подтверждает реализуемость экситонной логики как основы для молекулярных процессоров нового поколения

Все основные выводы диссертации логически вытекают из проведённого теоретического анализа и подтверждаются расчётами, выполненными с использованием разработанного автором программного комплекса. **Обоснованность** результатов обеспечивается строгим физико-математическим выводом модифицированной модели Биксона–Джортнера–Плотникова, корректным применением функции Пекара. **Достоверность** подтверждается согласованием расчётных констант скорости безызлучательных переходов с экспериментальными данными для ряда тестовых молекул, а также сопоставлением с результатами независимых теоретических исследований. **Новизна** работы проявляется в оригинальной формулировке аналитического выражения для спектральной плотности в рамках БДП-модели, в учёте влияния колебаний растворителя и демонстрации применимости неадиабатического механизма для описания передачи возбуждения в молекулярных логических системах.

Автореферат полностью соответствует диссертации.

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 среды и белковом окружении.

Недостатки и замечания. К сожалению, диссертационная работа Мартынова А. И. не лишена недостатков. Отмечу следующие из замечанных:

1. Работа содержит значительный объём расчётных данных, однако восприятие их физического смысла могло бы быть существенно облегчено при более полном визуальном сопровождении результатов. Представление энергетических диаграмм, схем неадиабатических переходов и графиков плотности состояний позволило бы более наглядно показать взаимосвязь электронных и колебательных уровней, а также характер их перекрывания. Подобная визуализация облегчает интерпретацию процессов внутренней конверсии не только специалистам, но и более широкой аудитории, работающей в смежных областях фотоники и физической химии.
2. Разработанная в диссертации модель не учитывает влияние температуры, полагая, что в начальном состоянии все молекулы находятся на 0-ом колебательном уровне. Таким образом, модель может применяться лишь для описания экспериментов, протекающих при температуре близкой к абсолютному нулю. Учет температуры в модели позволил бы расширить область применимости модели.
3. Автор обоснованно ограничивается рассмотрением систем с энергиями переходов до $\approx 20000 \text{ см}^{-1}$, что соответствует области видимого и ближнего УФ-спектра, наиболее значимой для практических фотонных систем. Тем не менее, для завершённости картины целесообразно было бы более явно сформулировать физические причины снижения точности модели при более высоких энергиях — например, увеличение роли ангармонизма, нелинейных эффектов. Чёткое определение этих границ не умаляет достоинств метода, но делает его применение более прозрачным для исследователей, работающих с высокоэнергетическими переходами.

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 оптики и спектроскопии
Физического факультета
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
государственный университет»
Черепанов Виктор Николаевич

подпись

Дата подписания

05.11.25

Контактные данные:

тел.: +7 (3822) 529-640, e-mail: vnch@phys.tsu.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
01.04.05 – Оптика

Адрес места работы:

34050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
кафедра оптики и спектроскопии
Тел.: +7 (3822) 529-640; e-mail: vnch@phys.tsu.ru

Подпись Черепанова В.Н. удостоверяю: