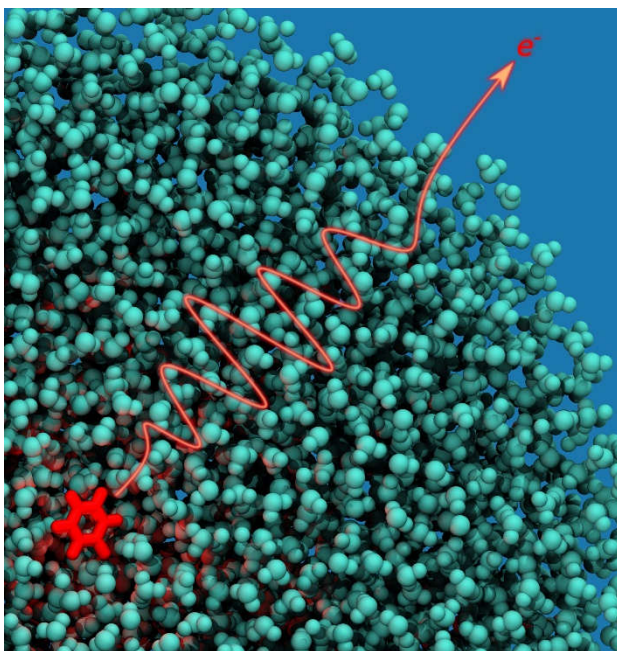


Химия и науки о материалах

Боченкова А.В., Бойченко А.Н. (лаборатория квантовой фотодинамики)

Разработан единый теоретический подход для количественного описания различных каналов фотоиндуцированного переноса электрона в газовой и конденсированной среде.



Актуальность. Фотоиндуцированный перенос электрона играет ключевую роль в различных биологических процессах, таких как преобразование солнечной энергии, фотодеструкция ДНК, фотоактивация сенсорных белков. В связи с этим выяснение механизмов отрыва и переноса электрона имеет ключевое значение для понимания фотоактивируемых биохимических процессов в целом. Одна из часто встречающихся здесь задач квантовой химии – оценка энергий отрыва и возбуждения электронов 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 теоретических подходов и методов квантовой химии.

Новизна:

- 1) Разработана новая методика многоуровневого описания окружения, обеспечивающая надежные количественные оценки низших потенциалов ионизации гидратированных органических и биологических хромофоров.
- 2) Предложен новый подход к расчету фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе при резонансном двухфотонном возбуждении, который позволяет предсказать положение и ширину спектральных полос в зависимости от энергии возбуждения.
- 3) Установлено, что в водном растворе преобладает резонансно усиленная многофотонная ионизация анионных биологических хромофоров при возбуждении в видимом и УФ диапазоне, при этом ключевым является одноэлектронный канал распада из промежуточных электронно-возбужденных состояний аниона.
- 4) Впервые показано, что механизм фотоокисления органических молекул в водном растворе зависит от длины волны возбуждения и может приводить к образованию продуктов фотохимической реакции как в основном, так и электронно-возбужденном состоянии.

Значимость результата: разработанный подход является универсальным и может быть использован для рассмотрения широкого круга задач фотофизики и фотохимии биосистем. Он дает возможность полной и детальной интерпретации фотоэлектронных спектров биологических хромофоров в различном окружении в случае как однофотонного, так и резонансного многофотонного возбуждения. Применение нового подхода к различным практически значимым системам может способствовать решению задач рационального дизайна фотосенсоров с заданными свойствами.

Опубликованные статьи:

K. Robertson, W.G. Fortune, J. A. Davies, A. N. Boichenko, M.S. Scholz, O. Tau, A. V. Bochenkova, H. H. Fielding. Wavelength dependent mechanism of phenolate photooxidation in aqueous solution // *Chemical Science* – 2023. – V. 14. – P. 3257–3264. (JIF WoS 8.4).

A.N. Boichenko, A.V. Bochenkova. Accurate Vertical Electron Detachment Energies and Multiphoton Resonant Photoelectron Spectra of Biochromophore Anions in Aqueous Solution // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2023. – V.19. – P. 4088–4099. (JIF WoS 5.5).

А.Н. Бойченко, А.В. Боченкова. Расчет энергии вертикальной ионизации биологических хромофоров в водном окружении на основе многоконфигурационной теории возмущений // *Журнал физической химии* – 2023. – Т. 97, С. 559-564. (Импакт-фактор РИНЦ 0.740).