

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора физико-математических наук С.В. Краснощекова, на диссертацию Владимира Юрьевича Махнева “Высокоточные квантовохимические расчеты спектров молекулярной системы HCN/HNC”, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.03 -- радиофизика.

Диссертация В.Ю. Махнева посвящена построению спектров молекулярной системы HCN/HNC с применением современных теоретических методов расчетов “из первых принципов” (*ab initio*).

Актуальность темы заключается в получение полных и точных списков линий системы, необходимых для анализа широкого ряда объектов, в том числе атмосфер экзопланет. В ситуациях, когда значительное число исследуемых объектов являются высокотемпературными, имеющиеся списки линий обладают данными лишь об малом числе наиболее интенсивных полос, измеренных при комнатной температуре. Созданный в диссертации список линий охватывает все колебательные состояния с энергиями ниже 8000 см^{-1} и способен адекватно воспроизводить как низко-, так и высокотемпературные спектры.

Обоснованность и достоверность полученных в диссертации теоретических результатов и рассчитанных спектральных характеристик исследуемых молекул подтверждаются многочисленными сравнениями с экспериментальными данными, а в частности, с высокотемпературными спектрами. Достоверность полученных результатов подтверждается еще и тем, что они прошли экспертизу в международных журналах с высоким импакт-фактором и неоднократно докладывались на российских и международных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов диссертации. Полученные в рамках излагаемой работы поверхности потенциальной энергии, поверхность дипольного момента и списки линий рекомендуются к применению в ряде исследований, включая атмосферные измерения, идентификацию молекулярной системы HCN/HNC в космических объектах, химические исследования динамики мономолекулярных реакций и фундаментальных исследованиях. Список линий изотополога H^{13}CN , рассчитанный в данной работе, будет включен в планируемое новое издание спектроскопической базы HITRAN2020, а список линий основного изотополога рекомендован к использованию.

Краткая характеристика основного содержания диссертации. Диссертация В.Ю. Махнева состоит из введения, четырех глав (включая обзор литературы), заключения, списка цитируемой литературы и приложений.

Первая глава содержит в себе описание цикла задач для построения списков линий молекулы из “первых принципов”. В него входит описание решения квантовохимической системы с применением приближения Борна-Оппенгеймера, построение ab initio поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента, а также расчеты интенсивностей и частот самих переходов.

Вторая глава описывает глобальную ab initio поверхность потенциальной энергии системы HCN/HNC, поверхности поправок, связанных с приближением Борна-Оппенгеймера (адиабатическая и релятивистская поправки), а также расчеты уровней энергий системы со вышеперечисленными потенциалами.

Третья глава содержит описание поверхности дипольного момента и расчетов интенсивностей переходов системы. Для определения точности расчетов были проведены сравнения с обширным набором экспериментальных данных.

Четвертая глава описывает построение списка линий с частотами переходов до 7500 см^{-1} , а также задействование списка линий для анализа экспериментальных данных и уточнения значения констант колебательно-вращательного взаимодействия полосы растяжения связи C—N. В заключительном разделе диссертации сформулированы выводы, которые полностью соответствуют результатам работы.

Научная новизна и практическая значимость исследований заключается в демонстрации возможности расширения области применимости известных ранее методов расчетов для малых молекул. Достижение точности воспроизведения энергетических уровней из теоретических моделей, ранее полученное лишь для ряда 10-электронных систем (вода, аммиак, катион фторония), ранее было недостижимо для 14-электронной системы. Также новизна исследования заключается в создании списка линий HCN/HNC, значительно превосходящего по точности описания интенсивностей и частот переходов ранее существовавшие списки.

Всего по теме диссертации В.Ю. Махневым и соавторами опубликовано 4 научные статьи в престижных рецензируемых журналах по спектроскопии и молекулярной физике, а также представлено одиннадцать докладов на международных и российских конференциях.

Замечания по работе.

1. В названии диссертации следовало конкретизировать слово «спектров», ибо существует значительное число различных видов спектроскопии молекул. Лишь из контекста становится ясно, что речь идет об «ИК спектрах поглощения». Далее, термин «молекулярная система HCN/HNC» может быть трактован как ассоциат, состоящий из двух молекул, хотя речь идет о системе из трех атомов, претерпевающих мономолекулярную изомеризацию при возбуждении. Можно было, например, использовать обозначение «система [H,C,N]».

2. Во введении используется тривиальное химическое название цианистоводородной кислоты – «синильная кислота», что не совсем уместно в контексте данной диссертации по специальности радиофизика.
3. Набор диссертации, выполненный с помощью LaTeX, повышает удобство ее восприятия, но следует заметить, что в русском языке двойные кавычки обозначаются «елочками». Также замечены опечатки, в том числе в начале введения говорится о «равновесном состоянии молекулы». Имеется и неудачная терминология, например вместо «приписывания колебательных квантовых чисел» следовало говорить об их «отнесении».
4. В положениях, выносимых на защиту, имеются не совсем удачные формулировки. В первом положении утверждается, что результаты работы «демонстрируют возможность проведения высокоточных *ab initio* расчётов спектров молекулярной системы с двумя молекулами, разделёнными барьером изомеризации». Следовало бы дать ссылки на лучшие предшествующие работы и конкретизировать преимущества новых результатов. Например, есть классические нежесткие молекулы NH_3 , HCP , H_5^+ , которым посвящено множество работ. Отсутствует ссылка на важную работу по системе $\text{HCP} \leftrightarrow \text{CPH}$ [Annu. Rev. Phys. Chem., 50:443], методологически весьма близка теме диссертации. Далее, утверждается, что указанные «спектры позволяют значительно продвинуться в понимании динамики изгибных колебаний при приближении к седловой точке». При этом в выводах диссертации отсутствует обсуждение таких достижений.
5. Во втором и третьем защищаемом положении говорится о прогрессе при переходе от 10-электронных систем к 14-электронной системе и об эмпирической оптимизации неэмпирических ППЭ и ПДМ. На самом деле вопросы точности расчета ППЭ и ПДМ выходят за рамки диссертации, поскольку они являются прерогативой смежной области знаний – теории электронного строения молекул. Следовало бы обсудить достоинства использованного вариационного метода для расчета спектров на основе заданных ППЭ и ПДМ по сравнению с другими существующими методами, хотя бы в общих чертах.
6. Совокупность уровней энергии может быть охарактеризована полиадными квантовыми числами, как это было сделано в упомянутой выше работе по системе $\text{HCP} \leftrightarrow \text{CPH}$. Концепция полиад и колебательных резонансов, к сожалению, не использована в диссертации, что понижает ее уровень.
7. Проведенные расчеты выполнены с использованием существующих программ, в том числе MOLPRO и DVR3D. Поскольку диссертация является расчетной и посвящена трехатомным молекулам, было бы полезно часть расчетов провести с помощью оригинального программного обеспечения, созданного диссертантом. Это способствовало бы повышению квалификации и уровню понимания тонких деталей теории со стороны диссертанта.

Тем не менее, указанные замечания не умаляют достоинства проведенной работы, значительную важность полученных результатов и не подвергают сомнению достигнутый высокий уровень научной квалификации диссертанта.

Диссертационная работа В.Ю. Махнева удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК Российской Федерации к кандидатским диссертациям и соответствует "Положению о присуждении ученых степеней" №842 от 24 сентября 2013 г. Автореферат диссертации полностью отражает её содержание. Исходя из вышеизложенного, считаю, что В.Ю Махнев заслуживает присуждение ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.03 – радиофизика.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук (02.00.17 – математическая и квантовая химия), ведущий научный сотрудник, лаборатория квантовой химии и молекулярного моделирования, кафедра физической химии, химический факультет



Краснощеков Сергей Вадимович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Телефон: (495) 939-35-71

Эл. почта: dekanat@chem.msu.ru

Выражаю свое согласие на обработку моих персональных данных, связанных с защитой диссертации.

Подпись Краснощекова С.В. заверяю:

Декан химического факультета МГУ,
член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук



Калмыков Степан Николаевич

Дата: « 15 » 09 2021 г.