

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор института оптики
атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН,
д.ф.-м.н., Пташник И.В.

« _____ » _____ 2019 г.

О Т З Ы В

ведущей организации о диссертации Кюберис Александры Александровны «Колебательно – вращательные спектры малых молекул: высокоточные расчеты методами квантовой химии», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.03 – радиофизика.

Колебательно- вращательные спектры молекулярных газов представляют уникальный источник информации о структуре молекул, внутримолекулярных силах, вероятностях переходов и процессах, происходящих при столкновениях молекул. Развитие и расширение экспериментальных и теоретических методов изучения спектров поглощения, излучения и рассеяния молекул представляют постоянную проблему для спектроскопии.

Целью диссертации Кюберис А.А. является создание на основе *ab initio* подхода, теоретической модели, способной описать на высоком уровне точности спектры ряда простых молекул, содержащих до 10 электронов и до 4-х атомов.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списков сокращений, публикаций, литературы и приложение. Диссертация содержит 143 страницы основного текста, 15 рисунков и 27 таблиц. Список литературы состоит из 171 цитированных работ.

В первой главе приводится необходимый литературный обзор, в котором рассматриваются квантово-химические методы вычисления электронной структуры и некоторые аспекты теории колебательно – вращательного движения в молекулах. Необходимо отметить, что обзор достаточно полный и правильно отражает состояние теории на данный момент.

Во второй главе представлен метод вычисления колебательно – вращательных уровней энергии, исходящий из первых принципов. Метод включает расчеты энергии электронной подсистемы в приближении Борна – Оппенгеймера с использованием многоссылочного метода конфигурационного взаимодействия, однако учитываются поправки, обусловленные отклонением от этого приближения. Автор учитывает также релятивистские поправки различного рода и Лэмбовский сдвиг уровней. В результате рассчитанные с методом DVR3D колебательные уровни энергии молекулы воды (с энергией до 15000 см^{-1}) согласуются с данными эксперимента со средней точностью 0.13 см^{-1} , что, очевидно, свидетельствует о значительном уточнении поверхности потенциальной энергии молекулы H_2O . Также показано, что для колебательно – вращательных состояний точность вычисленных уровней оказывается лучше, чем для чисто колебательных. Автор подтверждает разработанный им метод вычислений сравнением с колебательными состояниями пяти изотопных модификаций молекулы воды.

В третьей главе проводятся расчеты поверхностей потенциальной энергии молекулярного иона H_2F^+ и молекул H_2O , $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_2\text{D}$, $^{14}\text{NHD}_2$, $^{14}\text{ND}_3$. Применяется способ расчета, предложенный во втором разделе диссертации, однако некоторые поправки, рассмотренные ранее, в данном расчете игнорировались. В результате проведенных расчетов была получена *ab initio* поверхность потенциальной энергии иона H_2F^+ , которая оказывается значительно точнее, чем известные из литературы. Также проведен расчет вращательных уровней энергии и представлено сравнение с известными экспериментальными данными. Получено среднеквадратичное отклонение вращательных уровней энергии от измеренных 0.027 см^{-1} , что явно указывает на достоверность полученных результатов. Аналогичным способом проведен расчет поверхностей потенциальной энергии ряда изотопических модификаций аммиака, вычислены колебательно – вращательные уровни энергии, проведено сравнение как с экспериментальными данными, так и предыдущими расчетами. Убедительно показано, что представленная *ab initio* функция потенциальной энергии оказывается точнее, чем лучшая из опубликованных до настоящего времени (до 7000 см^{-1}).

В четвертой главе диссертации представлен новый расчетный спектр изотопологов молекулы воды – H_2^{17}O и H_2^{18}O . Прямое сравнение с

экспериментальными данными показало, что представленные списки линий являются наилучшими на данный момент.

В заключении формулируются основные результаты диссертационной работы.

Автореферат диссертации полностью соответствует ее содержанию.

Оценивая в целом диссертационную работу, необходимо отметить следующее.

Актуальность темы диссертации обусловлена тем, что вычисления внутримолекулярной потенциальной функции на основе *ab initio* методов, способной описать свойства молекул с точностью сравнимой с точностью измерений, является основной целью квантовой химии.

Научная значимость работы обусловлена в первую очередь тем, что высокоточная глобальная поверхность потенциальной энергии молекулы является фундаментальной молекулярной характеристикой, определяющая физико – химические свойства молекулы. Развитие *ab initio* методов, расчеты энергетических уровней и соответствующих волновых функций молекул имеют непосредственное приложение в различных областях науки.

Практическая ценность полученных результатов состоит в том, что колебательно – вращательные энергетические уровни иона H_2F^+ и молекул H_2O , $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_2\text{D}$, $^{14}\text{NHD}_2$, $^{14}\text{ND}_3$, H_2^{17}O , H_2^{18}O рассчитанные в данной работе с высокой точностью, необходимы для интерпретации спектров высокого разрешения.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается применением проверенных и апробированных расчётных методов квантовой механики, и подтверждается совпадением результатов расчётов энергетических уровней с экспериментальными данными и работами других авторов.

Новизна результатов работы несомненна, впервые получен целый ряд результатов, приоритет которых доказан соответствующими публикациями в ведущих российских и международных научных журналах.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в журналах, имеющий высокий рейтинг, и докладывались на Всероссийских и Международных конференциях.

Замечания по тексту диссертации:

1) В диссертации имеются утверждения, с которыми трудно согласиться. Например, на стр. 33 утверждается, что «...точность финальной ППЭ итерационно улучшается за счет точек, которые исключаются из процедуры оптимизации». Это неверно, исключение части данных, используемых в аппроксимации потенциальной поверхности, может уменьшить ошибку подгонки, но не увеличивает точность ППЭ. Последняя определяется (при адекватной аппроксимации) исключительно точностью определения энергии электронов.

2) Также возникает вопрос об использовании аппроксимации, представленной формулой (1.23). Непонятно, какую асимптотику имеет правая часть (1.23) при удалении одного из атомов на бесконечное расстояние. Согласно общему представлению это должны быть потенциальные функции OH или H_2 .

3) В диссертации имеются неисправленные опечатки и неудачные выражения. Например, на стр. 40 неверно определены квантовые числа K_a и K_c – проекции углового момента на оси наименьшего и наибольшего моментов инерции. На стр. 61 валентные колебания названы «растяжениями», на стр. 102 говорится «точность расчета этих экспериментальных данных» и т.д. Первое защищаемое положение сформулировано не вполне корректно – в действительности экспериментальные данные используются для уточнения неадиабатических поправок к энергии.

Однако указанные недостатки не препятствуют общей положительной и высокой оценке работы. Считаем, что в диссертации Кюберис Александры Александровны «Колебательно – вращательные спектры малых молекул: высокоточные расчеты методами квантовой химии», решена актуальная научная задача и представлены новые результаты, имеющие очевидное практическое и научное значение.

Результаты работы целесообразно использовать в ИОА им. В.Е. Зуева СО РАН, Институте прикладной физики РАН, Институте спектроскопии РАН, Санкт-Петербургском государственном университете, Томском государственном университете, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

Выводы. Диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему «Колебательно – вращательные спектры малых молекул: высокоточные расчёты методами квантовой химии». Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют очевидное значение для науки и практики. Выводы и основные результаты достаточно обоснованы. Работа отвечает всем критериям п. 9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.03 – радиофизика.

Диссертационная работа Кюберис А.А. была заслушана 4 сентября 2019 г. на заседании семинара отделения спектроскопии атмосферы Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук.

Отзыв составил: д.ф.-м.н., профессор



Быков А.Д.

04 сентября 2019 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук

634055, Россия, Томск, Площадь академика Зуева, 1.

Тел. (3822)492738

Факс (3822) 492086

e-mail: contact@iao.ru