

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Кюберис Александры Александровны

«КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ:
ВЫСОКОТОЧНЫЕ РАСЧЕТЫ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.03 — радиофизика

Системные квантовохимические исследования из первых принципов (*ab initio*) ровибронной структуры и радиационной динамики изолированных молекул в газовой фазе представляют собой важную и наиболее интенсивно развивающуюся область современной теоретической молекулярной спектроскопии. Прецизионное (приближающееся к спектроскопическому уровню точности) теоретическое описание положения, интенсивностей и форм молекулярных линий имеет решающее значение для однозначной интерпретации спектров поглощения и испускания астрономически важных объектов, включая атмосферы планет солнечной системы, экзопланет, холодных звезд, метеоров, кометных ком и даже межзвездной среды. Это обстоятельство вызвано тем, что только квантовохимическая теория очень высокого уровня точности может реально обеспечить исчерпывающую полноту спектральных данных, которая однозначно необходима для адекватного моделирования спектров различных астрономических объектов регистрируемых (наблюдаемых), как правило, в очень широком частотном и температурном интервалах. Создание полноценных электронных баз данных (например, таких как HITRAN и EXOMOL) содержащих высокоточные списки линий для большого числа молекул, представляющих астрофизический интерес, является актуальной задачей современной теоретической и экспериментальной молекулярной спектроскопии. В частности, соответствующие спектральные данные необходимы как для молекулы воды, так и для молекулы аммиака изучаемые в работе Кюберис А.А. Таким образом, **актуальность** темы выполненных в представленной диссертации исследований не вызывает у меня никаких сомнений. Более того, недавнее феноменальное открытие (на основании спектральных данных EXOMOL) водяного пара в атмосфере экзопланеты K12-18b, находящейся в называемой обитаемой зоне, только усиливает мою уверенность.

Научная новизна диссертационной работы Кюберис А.А. заключается, на мой взгляд, в разработке уникальной многоступенчатой рецептуры проведения систематических *ab initio* расчетов ровибронной структуры ряда трех и четырехатомных гидридов в широкой области энергий колебательно-вращательного возбуждения на беспрецедентном уровне

точности, который стал сопоставим теперь с точностью прямых спектральных измерений.

Работоспособность предлагаемой квантохимической методики и **достоверность** рассчитанных на ее основе ровибронных термов молекул воды и аммиака подтверждается их совпадением с имеющимися экспериментальными данными на уровне 0.1 и 1 см^{-1} , соответственно. В частности, на основе результатов проведенных *ab initio* расчетов электронной структуры удалось впервые построить глобальную неэмпирическую поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для молекулы воды, которая воспроизводит, в диапазоне до 15000 см^{-1} , экспериментальные колебательно-вращательные (КВ) уровни энергии для пяти основных изотопомеров молекулы воды на уровне 0.1 см^{-1} . Построена также новая *ab initio* ППЭ для катиона H_2F^+ . Точность описания фундаментальных частот которого сравнима с экспериментальной, что в 30 раз превышает результат предшествующих *ab initio* расчетов. Сконструирована наиболее точная, на настоящий момент, *ab initio* ППЭ для молекулы аммиака, которая позволяет производить предсказания КВ переходов для всех изотопомеров NH_3 с недостижимой ранее точностью. Впервые рассчитаны наиболее полные (по энергии до 30000 см^{-1} и для J до 50) списки КВ линий для изотопомеров воды содержащих изотопологи ^{17}O и ^{18}O .

Очевидно, что результаты неэмпирических расчетов электронной структуры, представленные в настоящей диссертационной работе, могут получить дальнейшее применение путем относительно тривиальной экстраполяции в область высоких энергий, что позволит в дальнейшем упростить интерпретацию новых экспериментальных данных исследуемых в работе молекул.

Диссертация Кюберис А.А. состоит из введения, четырех глав (включая обзор литературы), заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Должен сразу отметить, что диссертация изложена хорошим (литературным) русским языком, весьма лаконично, но без излишнего профессионального сленга и вполне информативно для беспрепятственного понимания сути работы.

В первой главе представлен исчерпывающий обзор численных методов, применяемых в современной теоретической молекулярной спектроскопии при расчете и анализе ровибронных уровней энергии и молекулярных спектров изолированных молекул в газовой фазе. Во второй главе дано детальное (пошаговое) описание новой вычислительной методики

построения ППЭ для *ab initio* расчетов ровибронных уровней энергии малых молекул с точностью сопоставимой с экспериментальной. Третья глава посвящена распространению предложенного неэмпирического подхода на молекулярный катион H_2F^+ и молекулу аммиака, находящихся в основных электронных состояниях. В четвертой главе представлены систематические расчеты линий для двух изотопмеров молекулы воды: H_2^{17}O и H_2^{18}O .

Оценивая диссертацию в целом, необходимо, прежде всего, отметить свободное владение Кюберис А.А. нетривиальным математическим аппаратом численного решения как электронной, так и колебательно-вращательной задачи, что безусловно свидетельствует о высокой профессиональной квалификации диссертанта. Благоприятное впечатление произвел на меня также разумный компромисс между обсуждением методических (численных) особенностей используемых квантовохимических подходов, полученных теоретических результатов и их тщательным сопоставлением с имеющимися экспериментальными данными.

В качестве требуемых от оппонента **замечаний** хотелось бы обсудить на заседании диссертационного совета следующие вопросы:

1. Каким образом по результатам квантовохимических расчетов полученных исключительно для 3х и 4х атомных гидридов с числом атомов водорода от 2х до 3х и общим числом электронов не больше 10 можно судить о точности расчетов произвольной 3-5 атомной молекулы с общим числом электронов до 20?
2. На основании каких тестовых расчетов было выбрано оптимальное активное пространство для методов МКССП и КВ? Почему для расчета динамической корреляции был выбран именно метод КВ с поправкой Давидсона, а не альтернативный многоконфигурационный метод функционала усредненных связанных пар (MR-ACPF) и другие возможные методы?
3. Почему и где именно в исследуемых Вами молекулах перестает работать метод “золотого стандарта” квантовой химии (CCSD(T))?
4. Учитывалась ли в работе так называемая суперпозиционная ошибка базисного набора (basis set superposition error (BSSE)) и какова абсолютная погрешность используемой схемы экстраполяции к бесконечному базисному набору?
5. В двухатомных молекулах неadiaбатические сдвиги энергий пропорциональны величине кинетической энергии колебаний и вращения. Наблюдаются ли аналогичные закономерности в многоатомных молекулах?

Разумеется, сделанные вопросы-замечания носят исключительно рекомендательно-дискуссионный характер и ни в коей мере не влияют на высокую оценку диссертационной работы.

Диссертация Кюберис А.А. представляет законченную научно-квалификационную работу, соответствующую критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, в которой решена задача прецизионного описания энергетических и радиационных свойств высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний ряда трех и четырехатомных гидридов в рамках неэмпирических квантовохимических расчетов высокого уровня.

Все выводы и положения диссертационной работы убедительно аргументированы. Основные материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в международных высокорейтинговых журналах, которые известны своим объективным и беспристрастным рецензированием. Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание. У меня нет сомнений, что Кюберис А.А. заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.03 — радиофизика.

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

Заведующий кафедрой лазерной химии
химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
доктор физ.-мат. наук

Столяров Андрей Владиславович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Химический факультет

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3
avstol@phys.chem.msu.ru; +7-495-939-12-93;

Приложение: список научных трудов Столярова А.В.



Ларионова Н.С.