



Professeur Vladimir TYUTEREV

GSMA, Groupe de Spectrométrie Moléculaire
et Atmosphérique

Unité Associée au CNRS : UMR 7331

Faculté des Sciences, Université de Reims

BP 1039 - 51687 REIMS Cedex 2 - France

Téléphone : 03.26.91.33.80

Télécopie : 03.26.91.31.47

Email : vladimir.tyuterev@univ-reims.fr

Отзыв на автореферат диссертации МАХНЕВА Владимира Юрьевича
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук:
**“ВЫСОКОТОЧНЫЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ HCN/HNC ”**

Работы, выполненные в представленной диссертации в междисциплинарной области - на стыке квантовой химии и молекулярной спектроскопии, - принадлежат к перспективному направлению в глобальных расчетах колебательно-вращательных состояний и интенсивностей спектральных линий в инфракрасном диапазоне.

Развитие этого направления, основанного на вариационных методах расчета спектров высокого разрешения, использующих детальную и очень точную количественную информацию об электронной структуре молекулы, позволило в последние десятилетия достигнуть прогресса в точности предсказания радиационных свойств молекул атмосферного класса. *Ab initio* методы позволяют, в принципе, получить общую картину всей совокупности связанных колебательно-вращательных состояний и переходов молекулы, вследствие этого соответствующие расчеты часто называют “глобальными” в отличие от “локальных” эффективных моделей, ориентированных на определенный диапазон спектра или интервал энергий.

Объектом диссертационной работы выбрана система HCN/HNC, спектральный анализ которой имеет большое значение как для фундаментальных исследований квантовой химии, так и для астрофизики. В плане био-химических приложений, синильная кислота HCN представляет собой важный реагент для создания более сложных азотосодержащих молекул, составляющих блоки аминокислот. Она играет роль элементарного блока многих протоогранических соединений, чем обусловлен возрастающий интерес к ее диагностике в межзвездных облаках, внешних галактиках, кометах и атмосферах планет.

Помимо важности этой молекулы для астрофизики, в теоретическом плане интерес к ней определяется сложностью учета нежесткости, вызванной большой возможной амплитудой колебаний атома водорода, а также тем, что эффекты ангармоничности существенно различны в двух потенциальных ямах. Детальное исследование спектральных свойств этой относительно простой системы играет ключевую роль для общего понимания динамики процессов изомеризации: ее два изомера – HCN и HNC – разделены барьером, высота которого намного ниже энергии диссоциации молекулы.

Диссертантом успешно освоены и применены передовые *ab initio* методы расчетов электронных структур молекул, включая асимптотическую экстраполяцию базиса электронных функций, учет релятивистских поправок и вкладов в энергию за пределами приближения Борна-Оппенгеймера. Ссылки на предыдущие работы исследовательской группы естественны и уместны в этом контексте, но в качестве общего пожелания можно было бы отметить, что учет соответствующих эффектов в спектрах молекул (в том числе с большим числом атомов как аммиак или метан) с точностью близкой к экспериментальной, проводится также в других лабораториях.

Важно подчеркнуть, что несмотря на наличие коммерческих (MOLPRO для MRCI) или публичных (CFOUR для DBOC) программ расчетов электронных структур, получение поверхностей дипольного момента и потенциальной энергии с точностью, необходимой для корректной интерпретации спектров высокого разрешения, требует высокого уровня квалификации и творческого подхода. В этом плане диссертационную работу В.Ю.Махнева отличает тщательный и всесторонний анализ всей совокупности внутримолекулярных взаимодействий и вкладов, относящихся к основному электронному состоянию молекулы и ее изотопологов. В работе получены наиболее достоверные к настоящему времени результаты, позволяющие на порядок улучшить точность расчета уровней энергии по сравнению с предыдущими *ab initio* работами. Точность расчета интенсивностей линий также существенно улучшена, что определяет новизну защищаемых положений.

Другой важный результат относится к эмпирической оптимизации потенциала с использованием экспериментальных данных по уровням энергии, что требует квалификации в смежной области и владения сложными методами вариационных расчетов спектров и решения обратных задач. В работе получены списки параметров спектральных линий для моделирования поглощения или эмиссии инфракрасного излучения. Это определяют несомненную практическую значимость работы, в частности, для приложений в диагностике газовых сред и астрофизике.

Одно из замечаний касается формулировки первого защищаемого положения, которое при чтении Автореферата может быть интерпретировано как достижение среднеквадратичного отклонения $\approx 0.3 \text{ см}^{-1}$ для уровней энергии HCN до 7800 см^{-1} от экспериментальных данных в рамках *ab initio* расчета. С другой стороны, из публикации автора A2 можно заключить, что такое отклонение было получено с помощью эмпирической подгонки двух параметров a и b неадиабатического взаимодействия. Для ясности, следовало бы привести также точность чисто *ab initio* расчета.

Эти замечания носят редакционный характер и не влияют на общую высокую оценку работы и полученных результатов. Работа достойно продолжает традиции научной школы Института Прикладной Физики Нижнего Новгорода, которая является одной из ведущих не только в России, но и на мировом уровне - как в теоретической так и в экспериментальной спектроскопии.

Работы опубликованы в профильных международных журналах, доложены на многих международных конференциях. Достоверность результатов апробирована детальными сравнениями с экспериментальными данными. Списки параметров спектральных линий, в разработку которого внес вклад диссертант, включены в основную международную базу данных HITRAN-2020 Гарвардского Университета, что свидетельствует о признании результатов коллегами и специалистами в области спектроскопии и квантовой химии.

Считаю, что работа В.Ю.Махнева несомненно соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения искомой степени.

Реймс 19.09.2021



В. Г. Тютерев

Д.ф.-м.н

Эмерит-профессор физики
Реймского Университета,
Франция