

## О Т З Ы В

официального оппонента, доктора физико-математических наук А.А. Вигасина на диссертацию Александры Александровны Кюберис "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

Диссертационная работа А.А. Кюберис посвящена теоретическому исследованию структуры колебательно-вращательных уровней и характеристик переходов между ними на примере нескольких трех- и четырехатомных молекул. Тематика исследования, представляющего интерес, в частности, для астрофизических и атмосферных приложений, относится к одной из фундаментальных научных проблем, находящихся на стыке современной физики и химии. При непосредственном участии автора диссертационной работы были проведены новые высокоточные расчеты положения колебательно-вращательных уровней и интенсивностей переходов для молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и некоторых ее изотопозамещенных, иона  $\text{H}_2\text{F}^+$  и аммиака. Особенностью расчетов, выполнявшихся А.А. Кюберис и соавторами, явилось стремление авторов достичь максимальной на сегодняшний день точности локализации высоколежащих энергетических уровней без привлечения эмпирических параметров, то есть с использованием сочетания методов квантовой химии и вариационных методов решения колебательно-вращательной задачи.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и трех приложений. Первая глава представляет собой обзор общих сведений о квантово-химических методах расчета *ab initio* потенциальной и дипольной поверхностей. Особое внимание уделено в этой главе характеристике поправок к расчетам, проводимым в рамках приближения Борна-Оппенгеймера. Учет этих поправок в значительной степени составляет оригинальную часть проведенных в диссертационной работе расчетов для конкретных молекулярных систем. Вторая глава диссертации является основополагающей. В ней на примере молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  изложены детали расчетов поверхности потенциальной энергии и решения

колебательно-вращательной задачи. Приведены оценки, позволяющие заключить об относительном вкладе отдельных поправок (адиабатической, релятивистской, квантово-электродинамической и неадиабатической) при высокоточном расчете положения уровней энергии и частот переходов. В третьей главе приведено описание методики расчетов и дано описание результатов, полученных для иона  $\text{H}_2\text{F}^+$  и молекулы  $\text{NH}_3$ . В значительной степени методика этих расчетов аналогична той, что представлена в Главе II для молекулы воды. Одним из важных результатов, полученных в диссертационной работе, является представление поверхностей потенциальной энергии для всех рассмотренных в Главах II и III молекулярных систем в компактной аналитической форме, удобной для дальнейшего использования. В Приложениях приведены коэффициенты соответствующих аналитических выражений для потенциалов. Найденные в работе потенциальные поверхности характеризует высокий уровень квантово-химического расчета, дополненного введением упомянутых выше поправок. Полученные потенциалы фактически получили подтверждение своей работоспособности в результате сравнения рассчитанных и экспериментальных списков колебательно-вращательных линий. Наконец, в заключительной главе речь идет о расчете так называемых псевдо-экспериментальных списков линий для изотопозамещенных молекул  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Применяя методику неэмпирического расчета, дополненную коррекцией с использованием доступных экспериментальных данных, удалось составить список частот переходов указанных изотопологов в области частот от 0 до  $30000\text{ см}^{-1}$ . В отсутствие детальных экспериментальных или неэмпирических данных для указанных изотопозамещенных молекул воды полученные списки линий предоставляют возможность получения наиболее достоверных оценок радиационных эффектов, например, для условий высокотемпературного водяного пара. Заметим, что результаты, полученные А.А. Кюберис для всех изотопологов молекул воды, представляют интерес, в частности, для характеристики континуального поглощения водяного пара в атмосфере, при определении величины которого необходимо тщательным образом исключить вклад слабых резонансных линий.

Выводы, сформулированные в заключительном разделе диссертации, полностью соответствуют представленным в работе результатам.

Совокупность проделанной и представленной в диссертации работы позволяет характеризовать ее в качестве заметного вклада в развитие перспективного научного направления, предполагающего использование неэмпирических методов для пополнения спектроскопических баз данных наиболее достоверной информацией. Не подлежит сомнению, что принципиальные подходы, принятые при постановке и выполнении диссертационной работы А.А. Кюберис, будут составлять магистральное направление подобных исследований в самые ближайшие годы. В этом смысле работа А.А. Кюберис представляет собой один из все еще малочисленных, но весьма актуальных примеров современного исследования в области молекулярной спектроскопии, сочетающего в себе возможности современной квантовой химии и методов решения прямых колебательно-вращательных задач для многоатомных молекул.

Высоко оценивая большой объем и высокое качество проведенной А.А. Кюберис работы, нельзя не отметить ряд упущений, относящихся как к стилистике изложения, так и к оформлению диссертации. Прежде всего речь идет об изложении постановки задачи и характеристике данной работы в контексте других аналогичных исследований. В качестве элемента новизны в работе говорится о «Разработке нового теоретического подхода для создания *ab initio* ППЭ для малоатомных молекул...». Во-первых, многократно повторенное в работе словосочетание «создание поверхности потенциальной энергии/дипольного момента» стилистически не совсем корректно. В диссертации А.А. Кюберис речь идет, конечно, о разработке физически обоснованного представления поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента, то есть о нахождении формы максимально строгого описания зависимостей этих величин от внутренних координат, но не о создании самих величин. Во-вторых, принципиально новым является, главным образом, выбор объектов исследования, но не разработка теоретических основ учитываемых в работе поправок к расчетам, проведенным в приближении Борна-Оппенгеймера. Принципиальная необходимость учета всех рассмотренных в работе А.А. Кюберис поправок хорошо известна. По крайней мере частично эти поправки учитывались ранее в высокоточных расчетах уровней энергии малых молекул, например, водорода. Примечательно, что в работе практически не обсуждается обоснование сделанного автором выбора функциональной формы даже для наиболее важных по своей величине поправок.

Действительно, в литературе можно найти различные теоретические выражения для их описания. Вообще говоря, было бы интересно провести анализ погрешности расчетов, связанной с авторским выбором тех или иных допустимых поправок. В диссертации отмечено, например, что в литературе были предложены различные функциональные выражения для экстраполяции результатов расчета *ab initio* к бесконечному базису. Насколько сделанный автором выбор является оптимальным, коль скоро речь идет о высокоточном расчете, требующем детального учета даже самых малых по величине квантовых поправок? На с. 49 говорится о том, что "Разница между энергиями, рассчитанными при использовании различных формул для экстраполяции, гораздо меньше, чем разница между экстраполированным значением энергии и не экстраполированным." Интересно было бы сравнить первую упомянутую выше разницу с величинами поправок к электронной энергии, обусловленными каждым из учитываемых в работе факторов коррекции борн-оппенгеймеровской ППЭ.

Основной целью диссертационной работы А.А. Кюберис является расчет положения уровней и частот переходов, а отнюдь не только высокоточный расчет ППЭ. К сожалению, автор практически ничего не говорит о точности решения ядерного уравнения Шредингера. Впрочем, на с. 35 утверждается, что точность нахождения КВ уровней энергии определяется в основном точностью ППЭ. Краткое упоминание о сходимости расчета к вариационному пределу создает впечатление, что точность примененных вариационных методов DVR3D и TROVE не оказывает никакого влияния на точность получаемых списков колебательно-вращательных линий. Вряд ли это соответствует действительности, в особенности для высоколежащих состояний. В любом случае, коль скоро речь идет о достижении беспрецедентной точности неэмпирического расчета, подробное обсуждение величины погрешности, связанной с неточностью решения ядерной задачи, в диссертационной работе А.А. Кюберис представлялось бы уместным.

Вычисленные величины равновесных длин межатомных связей приводятся в диссертации с точностью до  $10^{-5}$  Å. Есть ли смысл в такой точности? Величины порядка  $10^{-4} \div 10^{-5}$  Å характерны для размеров атомных ядер, поэтому столь точное описание геометрической модели ковалентной связи вряд ли физически оправдано.

Наконец, несколько замечаний по оформлению работы. К сожалению, в тексте диссертации можно найти заметное количество стилистически небрежных формулировок. Так, например, неодушевленные объекты и понятия оказываются по воле автора способны к самостоятельным действиям: «...списки линий, способные практически предсказывать уровни энергии...» (с.12), «Выбор внутренних координат определяется молекулой...» (с.31), «...адиабатическая поправка сдвигает уровни энергии...» (с.50) и пр. Не сразу догадаешься, что имеет в виду диссертант, говоря: «Рассчитаны аналоги списка линий ВТ2...в плане предела по частотам переходов и вращательному числу...» (с.12) или «Выбор системы координат для поправочных поверхностей чаще всего аналогичен системе координат...» (с.33). Формулы (1.35) и (1.38) на с. 43 содержат опечатки. Оформление списка литературы сделано, очевидно, методом «копипаста», поскольку при этом единый стиль цитирования публикаций не соблюдается.

Высказанные небольшие замечания не снижают общей высокой оценки данной работы, которая представляет собой систематическое, законченное и актуальное научное исследование в области теоретической молекулярной спектроскопии. Всего по теме диссертации опубликовано четыре статьи в престижных международных журналах и представлено несколько докладов на ведущих мировых конференциях. Результаты, изложенные в представленной диссертационной работе, получены с использованием наиболее современных методов квантовой химии и теоретической спектроскопии. Для всей совокупности проведенных исследований и полученных результатов характерен самый высокий из доступных на сегодняшний день уровень точности и достоверности.

Полученные диссертантом результаты используются или могут быть использованы научными коллективами ряда зарубежных университетов и институтов. В частности, University College, London, и Center for Astrophysics, Harvard university, заинтересованы в этих данных для пополнения баз данных EXOMOL и HITRAN, соответственно. В России результаты, полученные в диссертации А.А. Кюберис, могут быть использованы в Институте физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, Институте прикладной физики РАН, Нижегородском государственном

университете им. Н.И. Лобачевского, на химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова и в других организациях.

Диссертационная работа А.А. Кюберис полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК Российской Федерации к кандидатским диссертациям и соответствует «Положению о порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24 сентября 2013 г. Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание. Исходя из вышеизложенного, считаю, что А.А. Кюберис заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.03 – радиофизика.



Вигасин Андрей Алексеевич,  
главный научный сотрудник, доктор  
физико-математических наук.

Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки Институт  
физики атмосферы им. А.М. Обухова  
РАН, Пыжевский пер., д.3  
Москва 119017  
Тел: +7 495 959 38 29  
Е-мэйл: vigasin@ifaran.ru

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

Подпись д.ф.-м.н. А.А. Вигасина заверяю.

Ученый секретарь ИФА им. А.М. Обухова РАН,  
к.г.н.



Л.Д. Краснокутская