

«УТВЕРЖДАЮ»



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

« 08 » сентября 2021 г.

О Т З Ы В

ведущей организации о диссертации Махнева Владимира Юрьевича «Высокоточные квантовохимические расчеты спектров молекулярной системы HCN/HNC», 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, внутримолекулярных силах, вероятностях переходов и процессах, происходящих при столкновениях молекул. Развитие и расширение как экспериментальных, так и теоретических методов изучения спектров поглощения, излучения или рассеяния электромагнитного излучения молекулами представляют постоянную задачу спектроскопии.

Целью диссертации Махнева Владимира Юрьевича является определение на основе *ab initio* расчетов функции внутримолекулярной потенциальной энергии и дипольного момента молекул HCN и HNC, проведение расчетов центров и интенсивностей линии в широком спектральном диапазоне и создание подробной базы данных по спектрам поглощения, необходимой для широкого круга приложений.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списков литературы, сокращений, обозначений, рисунков, таблиц и трех приложений. Диссертация содержит 127 страниц, 18 рисунков и 26 таблиц. Список литературы состоит из 131 цитированной работы.

В первой главе представлен обзор методов вычисления колебательно-вращательных уровней энергии в рамках приближения Борна - Оппенгеймера в приложении к молекулярной системе HCN/HNC. Введены и описаны основные

понятия и методы квантовой химии, проведен анализ различных приближений, сформулирована методика и алгоритмы расчета энергии электронной подсистемы в молекуле HCN/HNC.

Во второй главе представлены результаты определения функции потенциальной энергии HCN/HNC на основе *ab initio* подхода. Здесь автор следует методу, предложенному ранее в работах различных научных групп и успешно примененному к изучению различных трех- и четырехатомных молекул. Все расчеты проведены с помощью программного пакета MOLPRO. Необходимо отметить, что вычисления проведены для весьма широкого набора конфигураций молекулы, соответствующих по энергии барьеру к изомеризации и сравнимому с энергией диссоциации по связи СН. Автор учитывает релятивистские поправки к энергии и поправки, обусловленные отклонением от приближения Борна – Оппенгеймера. Необходимо отметить, что полученная в диссертации *ab initio* функция потенциальной энергии является на данный момент наилучшей среди других, имеющих в литературе. Далее *ab initio* поверхность потенциальной энергии корректируется с помощью имеющихся на данный момент экспериментальных данных о колебательно – вращательном энергетическом спектре системы HCN/HNC. При этом рассмотрены и проанализированы критически важные точки на поверхности потенциальной энергии - энергия изомеризации и диссоционный предел. Достоверность результатов подтверждается расчетом колебательно – вращательных энергетических уровней изотопных модификаций.

В третьей главе проведено построение *ab initio* поверхности дипольного момента молекулы HCN, вычислены матричные элементы и интенсивности колебательно – вращательных линий в широком спектральном диапазоне до 7800 см^{-1} . Проведено сравнение с экспериментальными данными, проанализировано влияние различных приближений на интенсивности линий. Для линий фундаментальных полос впервые достигнута точность вычисления интенсивностей, сравнимая с точностью их определения из эксперимента для комбинационных, обертоновых и горячих полос, значительно улучшено согласие с имеющимися экспериментальными данными.

В заключительной четвертой главе диссертации представлен новый расчетный спектр HCN/HNC. Центры и интенсивности 17033 спектральных линий поглощения $J < 20$ рассчитаны в широком спектральном диапазоне до 8000

см⁻¹, в расчет включены все линии с интенсивностями более 10⁻²⁷ см/молекула. Практическую ценность проведенных расчетов автор демонстрирует на примере анализа высокотемпературных спектров HCN/HNC; и спектра изотопной модификации H¹³CN.

В заключении формулируются основные результаты диссертационной работы.

Автореферат диссертации полностью соответствует ее содержанию.

Оценивая в целом диссертацию Махнева В. Ю. «Высокоточные квантовохимические расчеты спектров молекулярной системы HCN/HNC», необходимо отметить следующее.

Актуальность темы диссертации обусловлена тем, что определение внутримолекулярной потенциальной функции и функции дипольного момента молекул на основе *ab initio* методов, способных описать спектры с точностью, сравнимой с точностью измерений, является одной из основных задач молекулярной квантовой механики.

Научная значимость работы обусловлена тем, что функции потенциальной энергии и дипольного момента молекулы являются фундаментальными характеристиками молекулы. Развитие *ab initio* методов, расчеты энергетических уровней и соответствующих волновых функций молекул имеют непосредственное приложение в различных областях науки. Научная значимость заключается также в том, что предложенная автором поверхность потенциальной энергии и дипольного момента являются «глобальными», то есть они правильно описывают молекулу, как при малых, так и больших смещениях ядер из равновесных положений. Это позволяет провести расчеты центров линий и их интенсивностей в широком спектральном интервале, включая также и переходы на высоковозбужденные состояния.

Практическая ценность полученных результатов состоит в том, расчетный спектр, представленный в диссертации, «закрывает» практически все потребности в спектроскопических данных, необходимых для анализа, интерпретации и моделирования спектров различного характера, например спектров горячих сред, спектров изотопологов HCN/HNC.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается применением проверенных и апробированных расчётных методов квантовой химии, и

подтверждается хорошим согласием между вычисленными уровнями энергии, интенсивностями линий и экспериментальными данными.

Новизна результатов работы не вызывает сомнений, в диссертации Махнева В. Ю. представлены результаты, приоритет которых доказан публикациями в ведущих международных научных журналах.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 15 работах, 4 из которых опубликованы в журналах, имеющий высокий рейтинг, и докладывались на Всероссийских и Международных конференциях.

Замечания по тексту диссертации:

- 1) В разделе 2.3.1 представлены две поправочные поверхности к функции потенциальной энергии, относящихся к изомерам HCN и HNC. Введение этих величин, определяемых сравнением с экспериментом, является важнейшим моментом работы. Однако этот момент изложен в диссертации недостаточно ясно. Формулы (2.19) и (2.20) приведены с ошибками — отсутствует определение переменной s_2 , переменная s_1 определена дважды. В формулах (2.19) - (2.21) неявно принято соглашение о суммировании по повторяющимся индексам. Однако в тексте диссертации это не отмечено. Также возникает вопрос об использовании аппроксимаций, аналогичных (2.19). Константы c_{ijk} , b_{ijk} , d_{ijk} в (2.19) — (2.21) определялись, по-видимому, методом наименьших квадратов. Непонятно, каким критерием руководствовался автор в выборе варьируемых констант.
- 2) В диссертации имеются многочисленные неисправленные опечатки и неудачные выражения. Например, стр. 12. «неупругих сечений рассеяния» вместо «сечений неупругого рассеяния»; стр. 28, «кинетический оператор ядер» вместо «оператор кинетический энергии ядер»; стр. 30 «...введение зависимых от положения масс поправок...», непонятно что такое «положение масс»; стр. 69, «полоса растяжения CN(v3)...», вместо «валентная полоса»; стр. 125, «... $h\nu$ — константа ангармоничности силового поля молекулы ». В действительности это постоянная центробежного искажения 6-го порядка. На стр. 25 неверно указана асимптотика потенциала Морзе, «...при $r \rightarrow 0 V \rightarrow +\infty$ ». В действительности при $r = 0$ потенциал Морзе принимает конечное значение $V(0) = D_e(1 - e^\beta)^2$. Также при $r \rightarrow \infty$ потенциал $V \rightarrow D_e$ согласно формуле (2.1). На стр. 71 (и других страницах раздела 3.3) приводится совершенно

непонятное выражение «...слабая зависимость от количества дипольных моментов...». Вероятно автор имел в виду зависимость от плотности сетки в узлах которой вычислялись дипольные моменты. Также в диссертации имеется и другие ошибочные или неудачные выражения.

3) Необходимо отметить, что автореферат также страдает некоторой небрежностью в оформлении: в тексте имеются непонятные выражения типа: «...электродипольное приближение разложения электромагнитного излучения...» (стр. 11 автореферата), «...улучшение комбинации первой константы Германа-Уоллиса...» (стр. 13), «...характерные паттерны спектра...» (стр.15), «...наложение полосы перехода $2\nu_1+\nu_2$ на $2\nu_1$, а именно 39 линии перехода на линию обертона P20.» (стр. 17) «Точность списка линий позволила разложить наложение спектров»; и т.д.


Однако указанные недостатки не препятствуют общей положительной и высокой оценке работы. Считаем, что в диссертации Махнева Владимира Юрьевича «Высокоточные квантовохимические расчеты спектров молекулярной системы HCN/HNC», полностью решена актуальная научная задача и представлены новые результаты, имеющие очевидное и весьма существенное 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, Томском политехническом университете.

Диссертационная работа была рассмотрена и обсуждена на заседании семинара отделения спектроскопии атмосферы ИОА СО РАН.

Выводы. Диссертация Махнева Владимира Юрьевича «Высокоточные квантовохимические расчеты спектров молекулярной системы HCN/HNC» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, направленную на решение актуальной задачи по теме «Колебательно – вращательная спектроскопия малых молекул». Новые результаты, представленные в диссертации, вполне обоснованы и имеют очевидное приложение в различных областях астрофизики и спектроскопии атмосферы. Работа удовлетворяет всем критериям п. 9 действующего «Положения о

присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико – математических наук по специальности 01.04.03 – радиофизика.

Отзыв составил: д.ф.-м.н., профессор  Быков А.Д.
07 сентября 2021 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