

О Т З Ы В

официального оппонента, доктора физико-математических наук А.А. Вигасина, на диссертацию Владимира Юрьевича Махнева "Высокоточные квантовохимические расчеты спектров молекулярной системы HCN/HNC", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.03 – радиофизика

Диссертационная работа В.Ю. Махнева посвящена теоретическому исследованию структуры колебательно-вращательных уровней и характеристик переходов между ними на примере молекулярной системы HCN/HNC. Тематика исследования представляет большой интерес, в частности, для астрофизических и атмосферных приложений. При непосредственном участии автора диссертационной работы были проведены новые высокоточные расчеты положения колебательно-вращательных уровней и интенсивностей переходов для молекулы HCN, структурного изомера HNC и некоторых изотопозамещенных синильной кислоты. Особенностью расчетов, выполнявшихся В.Ю. Махневым и соавторами, явилось стремление достичь максимальной на сегодняшний день точности расчета положения высоколежащих энергетических уровней и интенсивностей переходов между ними. Для достижения поставленной цели В.Ю. Махнев успешно использовал сочетание 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 общим принципам построения списков линий, составляющих стандартное наполнение современных спектроскопических баз данных. Вторая глава диссертации в значительной степени формирует базис всей диссертационной работы. В ней описаны использованные В.Ю. Махневым методы расчетов поверхности потенциальной энергии и решения колебательно-вращательной задачи. Изложены детали введения отдельных поправок (адиабатической, неадиабатической, релятивистской) к каноническому решению задачи в приближении Борна-Оппенгеймера, учет которых необходим при высокоточном расчете положения уровней энергии. В этой же главе изложена процедура оптимизации или коррекции поверхности потенциальной энергии (ППЭ), полученной при квантово-химическом

решении электронной задачи. Коррекция ППЭ, выполняемая с привлечением экспериментальных данных, позволяет несколько улучшить в целом точность расчета положения спектральных линий, однако вносит элементы эмпирического «произвола» в исходную *ab initio* процедуру расчетов. В третьей главе приведено описание методики и результатов расчета интенсивностей колебательно-вращательных переходов в молекулах HCN и HNC. Наконец, в заключительной главе речь идет о составлении списка линий дипольно-разрешенных переходов и анализе некоторых особенностей спектра молекулярных систем HCN и HNC. В частности, проведено сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными спектрами высокотемпературных паров синильной кислоты. Имеющиеся в литературе теоретические построения использованы для уточнения фактора Германа-Уоллиса для полосы ν_3 молекулы $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$. Приложения содержат параметры найденной ППЭ, а также списки уровней энергии, частот переходов и их интенсивностей вплоть до 7500 см^{-1} .

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. Работа В.Ю. Махнева представляет собой один из 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 качество полученных В.Ю. Махневым результатов, нельзя не отметить, что новизна его диссертационной работы в большей степени определяется выбором объекта исследования, нежели выбором используемых методов и подходов. При этом целый ряд интересных теоретических вопросов, непосредственно относящихся к рассматриваемой теме, не получили, к сожалению, должных комментариев. Так, например, структура формулы (4.3) на стр. 83 показывает, что главный вклад в линейный фактор Германа-Уоллиса, учитывающий поправку к интенсивности за счет колебательно-вращательного взаимодействия,

вносят наличие статического дипольного момента молекулы HCN и эффект Кориолиса. Интересно было бы видеть в диссертации оценки величин этих вкладов по отдельности, сопровождаемые соответствующим обсуждением. Более детальное рассмотрение структуры выражения (4.3) позволило бы выявить неточность указанной формулы в статье Маки и др., из которой В.Ю. Махнев ее заимствовал.

Стилистика изложения и оформление диссертационной работы заслуживают, к сожалению, жесткой критики. Здесь можно было бы отметить использование сомнительных терминов, неграмотное построение фраз, большое количество опечаток, небрежное оформление библиографии. Приведу лишь малую часть замеченного мною (в квадратных скобках мой комментарий, если он требуется).

Примеры терминологии:

Стр. 6: ...изучения уномолекулярных реакций... [должно быть: мономолекулярных]

Стр. 58 ...расшифровка аббревиатур легенды... [должно быть: ...сокращенных обозначений на подрисуночной подписи]

Стр. 82 ...Хёнл-Лондона ...,...Германа-Уоллеса [должно быть: Хёнля-Лондона, Германа-Уоллиса]

Некоторые цитаты:

Стр. 14 ...точность и продуктивность ППЭ определяет точность и времязатратность...

Стр. 15 ...отдаление одного атомов от молекулы равносильно системе из отдельного атома и новой молекулы...

Стр. 28 ...часть уравнения соответствует матричным элементам...

Стр. 29 ...не подлежит для описания многих связанных с релятивизмом эффектов...

Стр. 41 ...Третий метод обладает преимуществами в скорости перед первым методом и диапазоном применимости, сопоставимому соответственно второму методу...

Стр. 58 ...фактор качества волновых функций на рассчитываемые интенсивности переходов...

Стр. 63 ...в условиях выбранного порядка разложения электромагнитного излучения...

Стр. 84 ...Выводом сопоставления величин таблицы 19 является улучшение производных значений расчета спектра полосы...

Стр. 87 ...Повышение точности интенсивностей ставят в однозначное соответствие кандидатов в искомые переходы...

Стр. 90 ...интенсивностное отношение составило около одного порядка...

Примеры оформления ссылок на одной из страниц библиографии:

12. HNC in Protoplanetary Disks / D. Graninger [и др.] // The Astrophysical Journal Letters. — 2015. — т. 807, № 1. — с. L15.

13. Bujarrabal, V. Molecular observations of O-and C-rich circumstellar envelopes / V. Bujarrabal, A. Fuente, A. Omont // *Astronomy and Astrophysics*. — 1994. — т. 285. — с. 247—271.

22. Кюберис, А. А. Колебательно-вращательные спектры малых молекул: высокоточные расчеты методами квантовой химии / А. А. Кюберис. — 2019.

Оформление списка литературы сделано, очевидно, без соблюдения единого стиля цитирования публикаций.

Высказанные замечания, к сожалению, заметно снижают общее впечатление и оценку данной работы. Тем не менее, содержание и объем проделанной работы позволяют характеризовать диссертацию как систематическое, законченное и актуальное научное исследование в области теоретической молекулярной спектроскопии. Всего по теме диссертации В.Ю. Махневым и соавторами опубликовано четыре статьи в престижных международных журналах по физической химии и спектроскопии и представлено одиннадцать докладов на ведущих мировых и региональных российских конференциях. Результаты, изложенные в диссертационной работе В.Ю. Махнева, получены с использованием наиболее современных методов квантовой химии и теоретической спектроскопии. Несмотря на отдельные недочеты и погрешности использования теоретических методов, для всей совокупности проведенных исследований и полученных результатов характерен высокий 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 В.Ю. Махнева, 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 В.Ю. Махнева 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 В.Ю. Махнева заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.03 – радиофизика.

Вигасин

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