

## О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе

**Краснощекова Сергея Вадимовича «РЕШЕНИЕ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ НА ОСНОВЕ ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ВАН ФЛЕКА»,**

представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, по специальности 02.00.17 – математическая и

квантовая химия

**Актуальность.** Современная молекулярная спектроскопия постоянно нуждается в интерпретации колебательных спектров многоатомных молекул, информация о структуре колебательных уровней необходима как для развития теории молекул, так и для решения широкого круга практических задач. Необходимость учета внутримолекулярных взаимодействий и анализа колебательных резонансов заставляет исследователей продвигаться по пути развития теории, учитывающей многообразные ангармонические эффекты. Особую важность этот учет приобретает в анализе колебательно-вращательных спектров комбинационного рассеяния и спектров поглощения молекул в широком спектральном диапазоне.

Докторская диссертация Краснощекова С.В. посвящена разработке метода решения ангармонической колебательной задачи для полужестких молекул на основе теории возмущений в формулировке Ван Флека, а также демонстрации эффективности предлагаемого подхода для колебательного анализа ряда органических молекул. Помимо данных молекул в диссертации рассматриваются также конформационные изомеры и таутомеры этих соединений. Актуальность общей задачи работы не вызывает сомнений, по сравнению с вариационным методом, теория возмущений обладает лучшими характеристиками при увеличении числа степеней свободы изучаемых молекул. Прямой вариационный метод активно используется в настоящее время применительно к малым молекулам, содержащим примерно пять-шесть атомов. В свою очередь, колебательная теория возмущений второго порядка достаточно хорошо изучена и активно применяется как при решении прямой, так и обратной ангармонических колебательных задач.

В диссертации решается задача усовершенствования теории и практической реализации неэмпирического моделирования колебательных спектров на основе операторной теории возмущений во втором и более высоких порядках с использованием

колебательного гамильтониана. Диссертант приходит к выводу, что при использовании операторного подхода достигается радикальное упрощение формализма теории возмущений при одновременном повышении степени ее надежности. Среди первостепенных целей работы находится практическая реализация неэмпирического моделирования колебательных спектров с корректным учетом резонансов.

Эффективность решений достигнута с помощью совокупности оригинальных алгоритмов аналитических преобразований операторных полиномов, в том числе расчета коммутаторов, раскрытия скобок, приведения подобных членов и других аналитических преобразований. Разработанная совокупность теоретических методов позволяющих предсказывать колебательные спектры, может в дальнейшем стать основой, так называемого «виртуального спектрометра».

**Структура диссертации.** Диссертация Краснощекова С.В. содержит 394 страницы машинописного текста, который включает 31 рисунок и 54 таблицы, и состоит из введения, семи глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, а также списка литературы, насчитывающего 505 ссылок.

Во введении собраны материалы, позволяющие оценить состояние вопроса и выявить недоработки предыдущих исследований. Обсуждаются актуальность темы исследования, степень ее разработанности, цели работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Анализируются взаимодополняющие подходы к решению квантово-механической ангармонической задачи о движении ядер в молекуле. Это наиболее общий вариационный метод, а также традиционный подход к решению задач квантовой механики – теория возмущений. Несмотря на востребованность и активное использование методов интерпретации колебательных спектров, потенциальные возможности усовершенствования теоретических методов раскрыты далеко не полностью и требуют проведения новых систематических исследований. Здесь же обосновывается тема работы, направленная на усовершенствование существующих теоретических моделей, поиск более эффективных приемов для решения математических и расчетных задач, обсуждается разработка практических моделей, методик и программного обеспечения для предсказания и интерпретации экспериментальных данных.

В первой главе рассматриваются общие аспекты физики ангармонических колебаний молекул, обсуждается выбор колебательного гамильтониана. В рамках развития традиционной колебательной теории возмущений дискутируется использование различных модификаций гамильтониана Ватсона, обсуждаются варианты эмпирического исправления результатов решения гармонической и ангармонической колебательных задач.

Во второй главе представлено систематическое изложение методологии решения колебательного уравнения Шредингера на основе канонической операторной теории возмущений Ван Флека. Автор также рассматривает корректность учета резонансов Дарлинга-Деннисона, Ферми и других.

Глава, III посвященная изучению полиадной структуры колебательного спектра, по мнению автора, представляет особый интерес для понимания закономерностей структуры возбужденных колебательных состояний многоатомных молекул и дальнейшего развития этой концепции. Перераспределение колебательной энергии внутри полиад осуществляется за счет присутствия множественных резонансов, возмущающих внутрполиадные уровни энергии. Количественное описание полиадной структуры высоковозбужденных состояний, таким образом напрямую связано с весьма актуальной задачей возбуждения определенных колебательных мод и изучения процессов колебательной релаксации, перераспределения энергии и лазерной диссоциации молекул. Диссертант предложил оригинальную методику определения вида полиадных коэффициентов, задающих вид полиадных квантовых чисел, для молекул существенно большего размера (до 10 атомов), чем это было достигнуто в работах предыдущих исследователей. Предыдущие исследования были главным образом сфокусированы на изучении полиад малых молекул, для которых системы колебательных резонансов достаточно легко определить на основе экспериментальных данных.

Весьма важен теоретический результат, касающийся задачи о нахождении молекулярно-фиксированной системы координат, полученный автором в гл. IV. Эта задача, связанная с построением колебательно-вращательного гамильтониана была рассмотрена ранее в большом числе теоретических работ. Оказалось, что применение кватернионной техники позволяет решить задачу определения Экартовой координатной системы в замкнутой форме.

Глава V, где описаны практические методы подготовки исходных данных, дополняет теоретическую часть работы путем описания методов и алгоритмов проведения расчетов оптимизированных равновесных структур, ангармонических силовых полей и вероятностей переходов в спектрах ИК и КР. Автор диссертации подробно описывает алгоритмы аналитических манипуляций с операторными полиномами,

В VI главе в численном виде рассмотрен ряд модельных задач, ранее описанных с теоретической точки зрения. Диссертант показывает, что предсказанный им теоретически эффект «интерференции» резонансов Ферми и резонансов Дарлинга-Деннисона действительно проявляет себя на практике. Суть предсказанного в работе эффекта в том, что традиционная техника учета резонансов первого порядка путем удаления из

численных выражений слагаемых, ответственных за резонансы Ферми, может приводить к неполному учету последних. В завершении гл. VI приводятся коэффициенты полиадных векторов для молекул воды, формальдегида и этилена.

Завершающая глава VII, самая большая по объему, посвящена интерпретации ангармонических колебательных спектров как достаточно хорошо изученных молекул (например, галогенпроизводные метана и этилена), так и более сложных объектов. В основе интерпретации лежат полученные теоретические результаты и разработанное программное обеспечение. Очевидно, что выбор объектов анализа в определенной степени случаен, тем не менее, этот выбор охватывает различные группы многоатомных молекул. Особенно интересны соединения, с возможными конформационными эффектами. Нельзя не отметить подробного анализа спектра комбинационного рассеяния 1,3-бутадиена в газовой фазе при изменении температуры от 25 до 250<sup>0</sup>С, когда доля гош-конформера возрастает до 20%.

Неэмпирическое предсказание колебательных переходов, существенно возмущенных множественными резонансами, интерпретация большинства бинарных комбинационных тонов демонстрирует работоспособность предлагаемого в диссертации С.В. Краснощекова подхода к интерпретации реальных спектров. Представляется эффективным предложенное диссертантом использование «гибридного» ангармонического силового поля, в котором гармонический потенциал, полученный на весьма высоком уровне квантово-механического расчета, дополняется ангармонической частью, рассчитанной более экономичным методом. Такой подход дает неплохие результаты при сравнении расчета и эксперимента. Завершает главу VII пример интерпретации спектра наиболее сложной из изученных молекул – молекулы порфина. Расчет ангармонических колебательных спектров, который опирался на квантово-механический расчет силового поля, выполненный на суперкомпьютере МГУ, позволил провести уверенную интерпретацию экспериментальных КР и ИК спектров молекулы, содержащей 38 атомов.

В заключении формулируются основные выводы работы.

Оценивая диссертацию в целом необходимо, прежде всего, отметить, что в работе предложен теоретически обоснованный расчетный метод, в котором учтена совокупность ангармонических эффектов, возникающих в многоатомных молекулах. Этот метод априорного предсказания колебательных спектров с учетом различных резонансных эффектов может быть эффективно использован в современной молекулярной спектроскопии больших молекул. Публикация принципиальных результатов в ведущих научных журналах подтверждает приоритет автора и **новизну** полученных им **результатов**. Предложенные автором оригинальные алгоритмы расчета, создание

программного обеспечения определяют **научную и практическую ценность** работы. Полученные в диссертации результаты сравнения экспериментальных и рассчитанных спектров многообразных молекул доказывают **достоверность результатов**.

В диссертации получены новые важные результаты:

- Разработан методический комплексный подход к решению многомерной ангармонической колебательной задачи, базирующийся на аналитической операторной теории возмущений Ван Флека. Впервые удалось расширить границы применимости этого метода для молекул, содержащих до 30 колебательных степеней свободы.
- При совместном использовании экспериментальных методов оптической (КР и ИК) спектроскопии и этого подхода была проведена детальная интерпретация спектров ряда сложных молекул, в том числе с учетом температурной зависимости и конформационной изомерии. Для этих молекул идентифицированы фундаментальные переходы и большое число обертоновых и комбинационных тонов.
- Разработан новый подход к определению вида полиадной структуры колебательных состояний на основе изучения совокупности резонансных операторов, представленных в виде целочисленных векторов. Теория колебательных полиад существенно дополнена, а границы ее применимости расширены на молекулы достаточно большого размера.
- Получен достоверный вид формулы для расчета колебательной энергии нулевого состояния, что актуально для проведения прецизионных термодинамических расчетов.
- Продемонстрирована эффективность гибридного ангармонического силового поля для весьма точного предсказания колебательных переходов.

Как любое разностороннее исследование диссертация не лишена ряда недостатков.

- Основное замечание, которое приходится высказать по тексту диссертации это ее большой объем, имеется в виду не только реальный объем произведения (хотя он и не мал - 400 стр.), но и количество решаемых теоретических задач, поэтому ряд разделов написан излишне кратко.
- В диссертации имеется ряд фрагментов слабо связанных с основной темой работы, например, это ряд материалов IV главы, которые практически не используются в дальнейших разделах.
- Раздел «положения выносимые на защиту» выглядит несколько аморфно, было бы лучше сформулировать защищаемые положения более четко, уменьшить их число и среди них оставить только те, где приоритет диссертанта не вызывает сомнений.
- Хотя и очевидно, что увеличение числа объектов анализа задача непростая, однако хотелось бы включить в число этих объектов симметричные и сферические волчки. В литературе имеется богатая информация по их спектрам.

- Естественно, что расчет вероятностей переходов между колебательными состояниями является важной задачей ангармонической теории, однако в целом результатам таких расчетов (особенно при сравнении теории и эксперимента) в работе уделено заметно меньшее внимание. Что касается представления материалов в главе VII, то спектры поглощения для наглядности было бы разумнее представлять, не в шкале пропускания, а в шкале оптической плотности.

Очевидно, что указанные недостатки не снижают общей высокой оценки данного исследования.

По материалам диссертации опубликовано 25 научных статей в ведущих российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК РФ, они достаточно полно отражают содержание работы. Результаты многократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат диссертации адекватно представляет ее содержание.

С диссертацией целесообразно ознакомить Институт спектроскопии РАН (г. Троицк), Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН (г. Москва), Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва), Объединенный институт высоких температур РАН (г. Москва), Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (г. Москва), Институты химии и физики Санкт-Петербургского государственного университета, Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань), Ивановский государственный химико-технологический университет, Иркутский государственный Университет, Казанский государственный университет.

В целом автором проделана весьма значительная по объему и трудоемкая работа как при проведении теоретической части работы, так и при выполнении интерпретации спектров сложных молекул, что потребовало создания нового весьма сложного и высокотехнологичного программного обеспечения. Результаты диссертации являются оригинальными и соответствуют поставленным целям, а ее выводы являются убедительными и носят принципиальный и целенаправленный характер. По нашему мнению, диссертация представляет собой фундаментальное научное исследование, которое вносит новый вклад в современную теоретическую химию и фундаментальную теорию колебаний многоатомных молекул, устанавливает новый уровень стандарта интерпретации колебательных спектров многоатомных молекул на основе неэмпирических предсказаний квантовой химии.

