



ИНСТИТУТ  
ОПТИКИ АТМОСФЕРЫ  
им. В.Е. ЗУЕВА СО РАН

ФАНО России

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки  
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева  
Сибирского отделения  
Российской академии наук  
(ИОА СО РАН)

Пл. Академика Зуева, д.1, г. Томск, 634055  
тел.: (3822) 492 738, факс: (3822) 492 086  
email: mgg@iao.ru, www.iao.ru  
ОКПО 03534050, ОГРН 1027000880268  
ИНН/КПП 7021000893/701701001

02.03.2017 № 15305-09.3/57

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Председателю диссертационного совета  
Д 501.001.50 при  
Московском государственном  
университете им. М.В. Ломоносова  
Профессору, д.х.н. А.В. Немухину

Глубокоуважаемый Александр Владимирович!

Направляем Вам официальный отзыв ведущей организации о диссертации 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.

Приложение: официальный отзыв на 7 стр. – 2 экз.

Директор Института,

д.ф.-м.н.



Г.Г. Матвиенко

В.И. Перевалов

49-17-94



«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор института оптики  
атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН,  
д.ф.-м.н., профессор  
Матвиенко Г.Г.

« 02 » марта 2017 г.

## О Т З Ы В

ведущей организации о диссертации 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

Спектры поглощения, излучения и рассеяния электромагнитного излучения многоатомными молекулами представляют уникальный источник информации о структуре молекул, внутримолекулярных силах и вероятностях переходов. Развитие и расширение методов вычисления энергетических уровней и волновых функций является неизменно актуальной задачей квантовой химии и смежных разделов физики.

Диссертация Краснощекова Сергея Вадимовича направлена на развитие вычислительного метода и предсказания колебательных энергетических уровней и вероятностей переходов многоатомных молекул, имеющих десятки степеней свободы.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы. Диссертация содержит 394 страниц текста, список цитированной литературы состоит из 505 пунктов.

В первой главе приводится необходимый литературный обзор, в котором рассматриваются различные аспекты квантовой теории колебаний в молекулах.

Во второй главе рассматриваются основные моменты операторной теории возмущений Ван-Флека – Вейскопфа. Особое внимание уделяется т.н.

случайным резонансам Ферми, Дарлинга – Деннисона и др., обусловленным нарушением условий применимости теории возмущений.

Третья глава посвящена изучению полиадной структуры колебательного энергетического спектра молекул, рассматриваются множественные резонансы и развивается полиадный метод, применимый к многоатомным молекулам. Автором предложен систематический метод, связывающий критерии отбора резонансных операторов с возможностью определения однозначного набора полиадных коэффициентов. Метод позволяет установить критерий для выбора резонансных операторов на примере хорошо изученных малых молекул, где наличие резонансов доказано экспериментально, а затем применять тот же критерий для молекул большего размера, где полиадная структура колебательных состояний имеет менее выраженный характер.

В четвертой главе рассматривается применение техники кватернионов для определения фиксированной в молекуле координатной системы, удовлетворяющей условиям Эккарта. Показано, что определение Эккартовой системы координат (МФКС) удобно проводить с помощью минимизации суммы массово-взвешенных квадратов расстояний между атомами в равновесной и смещенной конфигурациях. Указанный минимум отвечает наименьшему собственному значению некоторой симметрической матрицы четвертого порядка, зависящей от масс атомов и их декартовых координат. Доказано, что задача определения Эккартовой координатной системы может быть решена в замкнутой форме, что является важным результатом для теории строения и динамики молекул.

Пятая глава посвящена анализу исходных данных для расчетов методом операторной теории возмущений Ван Флека, рассмотрены теоретические вопросы расчетов вероятностей переходов в колебательных спектрах поглощения и комбинационного рассеяния, а также описаны ключевые алгоритмы развиваемого автором численно-аналитического подхода к решению ангармонической колебательной задачи.

В шестой главе приводятся результаты численных экспериментов, иллюстрирующих применение предлагаемых расчетных методов.

Седьмая глава посвящена расчетам колебательных состояний и интерпретации колебательных спектров ряда молекул на основе этих расчетов. На примере ряда достаточно сложных молекул (акрилоилфторид, 1,3-бутадиен,

урацил), в том числе с поворотной изомерией, продемонстрирована эффективность предложенной методологии CVPT. Использование аналитического варианта колебательной теории возмущений второго порядка, полудиagonalного силового поля и экономичного метода гибридного функционала плотности DFT-B3LYP/6-31+G(d,p) позволило изучить колебательные спектры биологически важной молекулы порфина, содержащей 38 атомов.

В заключении формулируются основные результаты и выводы диссертационной работы.

Автореферат диссертации полностью соответствует ее содержанию.

Оценивая в целом диссертационную работу, необходимо отметить следующее.

**Актуальность темы диссертации** обусловлена в первую очередь тем, что детальное знание колебательной структуры энергетического спектра молекул необходимо для решения широкого круга научных и практических задач. Развитие вычислительных средств и, в более широком плане, развитие теоретических основ физики молекул, имеют непосредственное приложение в практической химии. К ним относятся изучение различных химических процессов, получение сверхчистых веществ, экологический контроль окружающей среды, лазерная техника, физика пламени и низкотемпературной молекулярной плазмы, разделение изотопов и ряд других.

**Научная значимость работы** заключается, прежде всего, в том, что предложен расчетный метод, в котором достаточно полно учитываются ангармонические эффекты в сложных многоатомных молекулах, содержащих десятки атомов. Предложенный метод, а также целый ряд уточнений, упрощений, и новые алгоритмы позволили автору пройти длинный путь от *ab initio* вычислений электронной структуры до интерпретации экспериментальных спектров сложных молекул. Автором предложен оригинальный метод анализа колебательных резонансов в любом порядке теории возмущений на основе введенного им безразмерного параметра. Существенным также является обнаружение вклада резонансов Ферми в константы резонансного взаимодействия второго порядка Дарлинг-Деннисона. Обнаружены неизвестные ранее закономерности, в частности попарное

равенство соответствующих спектроскопических постоянных в смежных четных порядках теории возмущений при условии «фиксирования» резонансов, найденных в первом и втором порядках. Автором также предложены оригинальные алгоритмы и разработан пакет программ для эффективной реализации операторной теории возмущений Ван Флека, включая алгоритм приведения подобных членов в операторных полиномах, основанный на сжатии и хешировании данных.

**Практическая ценность** выполненных исследований состоит в том, что предложен новый эффективный практический метод априорного предсказания колебательных спектров многоатомных молекул. Внесен вклад в создание нового высокого стандарта интерпретации колебательных спектров молекул, основанного на неэмпирическом расчете энергетического спектра, вероятностей переходов в спектрах поглощения и рассеяния, а также описания резонансных эффектов. В практическом плане результат подкреплён созданным программным обеспечением. Предлагаемый подход позволяет повысить надежность результатов и компактность программного кода и выводит практические расчеты на новый уровень достоверности и детализации результатов.

**Достоверность результатов** работы доказана совпадением расчетных и экспериментальных спектров.

**Новизна результатов** работы несомненна, впервые получен целый ряд результатов, приоритет которых доказан соответствующими публикациями в ведущих международных журналах.

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 25 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и докладывались на Всероссийских и Международных конференциях.

Имеются следующие замечания по тексту диссертации:

1. Защищаемое положение № 4 в приведенной общей формулировке не является новым результатом. В теории колебательно – вращательных спектров соответствующий подход широко используется, в частности, при вычислении вероятностей чисто колебательных переходов (см., например, V.I. Perevalov et al J. Mol. Spectrosc. (1995) 435-453). Защищаемое положение № 6 является тривиальным. Соответствующие вклады всегда учитываются в теории

колебательно – вращательных спектров (см., например, выражение для аналога константы Дарлинг-Деннисона в молекуле метана на стр. 185 монографии Б.И. Жилинского, В.И. Перевалова, Вл.Г. Тютерева «Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул», Наука, 1987).

2. Четвертая глава диссертации внутренне не связана с остальным содержанием работы и ее результаты в последующих разделах не используются. По – видимому, более логичным было бы включить ее в качестве отдельного параграфа в первую главу, в которой обсуждается молекулярный гамильтониан и условия Экарта.

3. В ряде формул имеется некоторая путаница в обозначениях. Например, на стр. 36-38 используются обозначения  $\hat{\pi}_\alpha$  и  $\pi_\alpha$  для оператора кориолисова взаимодействия.

4. Используются явно неудачные выражения, например,

-«Далее оператор Гамильтона можно интегрировать в том или ином базисе...», стр. 39. По – видимому, имеется в виду переход к матричному представлению гамильтониана;

-«...выражаются рядами сравнительно высокого порядка», стр. 43. Здесь использована не вполне корректная терминология;

-о применении операторов рождения и уничтожения: «...поскольку они ближе к физической сути задачи, чем операторы координаты и импульса», стр. 75. В действительности применение метода вторичного квантования упрощает вычисления, но никак не уточняет физическую картину.

-«...в малых молекулах с более разреженной плотностью состояний...», стр. 82;

5. В тексте имеются некорректные утверждения, например:

«...и жесткому ротатору, если решается и вращательная задача», стр. 40. При преобразовании полного колебательно-вращательного гамильтониана вращение молекулы чаще всего рассматривается как возмущение.

«...где анти-эрмитовый оператор  $S_k = -S_k^+$  ... называется генератором унитарного преобразования...», стр. 66. В действительности  $S_k$  является эрмитовым, анти-эрмитовым является оператор  $iS_k$ .

-«...внешние трансляционные и вращательные масс-зависимые координаты  $R_0$ , число которых равно  $6(5) \times 3N_{\text{АТОМ}}$ ...», стр. 50. В действительности внешних координат, описывающих трансляционное движение молекулы и ее вращение

равно 6 для нелинейных молекул и 5 для линейных. Здесь автор, очевидно, имеет в виду блок матрицы перехода от декартовых координат лабораторной системы к внутренним координатам. Также в тексте встречаются терминологические неточности. Например, на стр. 94 речь идет о резонансе Дарлинга – Деннисона, но автор употребляет термин «резонанс Кориолиса». Резонанс Кориолиса – это колебательно – вращательный резонанс.

Однако указанные недостатки не препятствуют общей положительной и высокой оценке работы. Считаем, что в диссертации Краснощекова Сергея Вадимовича «Решение ангармонической колебательной задачи для многоатомной молекулы на основе операторной теории возмущений Ван Флека» внесен крупный вклад в физику молекул.

Результаты работы целесообразно использовать в ИОА им. В.Е. Зуева СО РАН, Институте прикладной физики РАН, Институт спектроскопии РАН, Ивановском химико-технологическом университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Томском государственном университете, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Казанском федеральном университете.

**Выводы.** Диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему «Теоретическое описание ангармонических состояний многоатомных молекул». Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для науки и практики. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Работа отвечает критериям «Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико–математических наук по специальности 02.00.17 – «математическая и квантовая химия».

Диссертационная работа была заслушана 01 марта 2017 г. на заседании семинара отделения спектроскопии атмосферы Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, протокол № 01.

Председатель семинара отделения спектроскопии атмосферы,

д.ф.-м.н.,



Перевалов Валерий Иннокентьевич

Отзыв составили

гл.н.с. ИОА СО РАН,

д.ф.-м.н., профессор



Быков Александр Дмитриевич

гл.н.с. ИОА СО РАН,

д.ф.-м.н.,



Ташкун Сергей Анатольевич

02 марта 2017 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук

634055, г. Томск, площадь Академика Зуева, 1; <http://www.iao.ru/>;  
[mgg@iao.ru](mailto:mgg@iao.ru); +7 (3822) 492738