

**ОТЗЫВ официального оппонента  
о диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук Чистикова Даниила Николаевича  
на тему: «Квантовые и классические методы расчета дипольно-  
запрещенных спектров малых молекул»  
по специальности 1.4.4. «Физическая химия»**

Диссертационная работа посвящена развитию методов расчета трех типов дипольно-запрещенных спектров в газах: спектров столкновительно-индуцированного поглощения, квадрупольных и магнитно-дипольных спектров в колебательно-вращательной области. Спектры столкновительно-индуцированного поглощения востребованы в настоящее время при моделировании радиационных процессов в планетных атмосферах. Так, например, учет континуального поглощения в атмосфере Марса, состоявшей на ранних стадиях его геологической истории из углекислого газа с примесями  $H_2$  и  $CH_4$ , позволяет объяснить возможность существования на его поверхности воды в жидком состоянии, о чем свидетельствуют многочисленные современные данные. В радиационных процессах в земной атмосфере существенная роль принадлежит так называемому континууму водяного пара, также имеющему индуцированную природу. Вследствие высокой важности индуцированного поглощения для климатических и астрохимических задач *актуальным* является развитие теоретических моделей, позволяющих достоверно и эффективно описывать спектры индуцированного поглощения в широких диапазонах термодинамических условий. Спектры магнитно-дипольного поглощения в ИК области в многоатомных молекулах ранее, по всей видимости, не рассматривались как имеющие какое-либо существенное значение ввиду своей низкой интенсивности. Тот факт, что мало интенсивная магнитно-дипольная полоса поглощения молекулы  $CO_2$  впервые была

зарегистрирована в атмосфере Марса, доказывает необходимость тщательного изучения таких слабых спектроскопических эффектов.

Диссертация включает в себя введение, три главы, заключение и список цитируемой литературы. Во *введении* обозначена актуальность проведенного исследования, научная новизна, сформулированы цели и задачи, а также описана применяемая методология. *Первая глава* диссертации посвящена статистико-механическим аспектам теоретического моделирования спектров столкновительно-индуцированного поглощения. В разделах 1.1-1.2 приведен общий обзор применения классической статистической механики для исследования слабосвязанных молекулярных комплексов. Ключевым в данном случае является деление фазового пространства молекулярной пары на области связанных, метастабильных и свободных состояний. В разделах 1.3-1.4 получены выражения для кинетической части классической функции Лагранжа для произвольной системы двух жестких молекул в подвижной системе отсчета. С помощью приведения кинетической части функции Лагранжа к главным осям предложен способ генерации начальных условий для траекторного расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения. Разделы 1.5-1.8 посвящены интегральным характеристикам индуцированных спектров – спектральным моментам. В контексте данной диссертационной работы спектральные моменты в первую очередь существенны тем, что могут служить относительно простым тестом сходимости траекторного расчета, не требующим явного моделирования динамики столкновений. На основании введенных функций Лагранжа и Гамильтона описаны схемы расчета нулевого и второго спектрального моментов для произвольной системы из двух жестких молекул.

Во *второй главе* диссертации описаны основные особенности развиваемого траекторного метода расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения в дальней ИК области. Применение траекторного метода проиллюстрировано на примере расчета спектров систем  $N_2-N_2$  и  $CO_2$ -

Ar. Основное различие в спектрах столкновительно-индуцированного поглощения этих систем заключается в том, что в случае  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  доля истинно связанных состояний существенна даже при комнатной температуре, что в первую очередь проявляется при сравнении с результатами микроволновых измерений. Система  $\text{N}_2\text{-N}_2$  интересна, в частности, тем, что для нее, как и для очень ограниченного числа других молекулярных пар, был проведен квантовый расчет с учетом анизотропии потенциальной и дипольной поверхностей. Классический траекторный расчет с использованием тех же поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента дает основания судить о применимости классико-механического подхода к описанию индуцированных спектров в таких системах.

*Третья глава* диссертации посвящена теоретическому моделированию дипольно-запрещенных спектров в многоатомных молекулах, возникающих за счет квадрупольного и магнитно-дипольного механизма. Объектом исследования является запрещенная в дипольном приближении полоса  $\nu_2+\nu_3$  молекулы  $\text{CO}_2$ , слабые линии в ИК спектре поглощения которой впервые были зарегистрированы при исследовании атмосферы Марса в 2020 году в рамках миссии ExoMars. В данной главе диссертации развито теоретическое описание колебательно-вращательных магнитно-дипольных спектров многоатомных молекул, ранее отсутствовавшее в литературе. Показано, что для корректного моделирования спектров магнитно-дипольного поглощения необходимо учитывать как вращательную составляющую магнитного момента, так и колебательную. При помощи *ab initio* рассчитанных поверхностей магнитного момента молекулы  $\text{CO}_2$  проведено моделирование магнитно-дипольного спектра в области  $\nu_2+\nu_3$  колебания. Кроме этого, проведен расчет квадрупольного спектра в той же полосе. Сравнение с предыдущим расчетом (Yachmenev et al, *J. Chem. Phys.* 154, 211104 (2021)) показывает существенное отличие в интенсивности порядка 40%. Путем исследования более простых примеров чисто вращательных линий обнаружена вероятная неточность в

предыдущем расчете, связанная с расчетом сферических компонент тензора квадрупольного момента. Коррекция допущенной ранее неточности приводит к улучшению согласия расчетных значений интенсивности с экспериментальными.

*Достоверность* описанных в диссертации результатов обеспечивается выбором подходящих методов численного моделирования, квантово-химических подходов к описанию используемых в расчетах поверхностей молекулярных свойств, а также сравнением с экспериментальными данными, включая современные измерения.

*Научная новизна* представленного диссертационного исследования не вызывает сомнений. Предложена и реализована в виде программного пакета оригинальная схема траекторного расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения в дальней ИК области для произвольных молекулярных пар, состоящих из жестких мономеров. Данный подход позволяет использовать рассчитанные на высоком уровне квантово-химической теории поверхности потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента комплекса. Эффективность развиваемого подхода подтверждается согласием как с данными экспериментальных измерений, так и имеющимися результатами квантово-механического моделирования. В работе впервые теоретически проанализированы колебательно-вращательные спектры магнитно-дипольного поглощения в многоатомных молекулах. Проведено теоретическое моделирование спектра магнитно-дипольного поглощения молекулы  $\text{CO}_2$  и показано хорошее согласие предсказанного теоретически распределения интенсивностей колебательно-вращательных линий с данными лабораторных измерений.

Результаты работы *опубликованы* в 5 статьях в высокорейтинговых международных рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science, RSCI. Результаты диссертационного исследования доложены на шести конференциях, в том числе на 4-х международных, так что уровень

апробации работы вполне достаточен. Автореферат корректно и с необходимой полнотой отражает содержание диссертации.

В целом работа впечатляет как объемом проведенных расчетов, так и высоким уровнем новаторского теоретического подхода, а ее результаты интересны как для широкого круга теоретиков и экспериментаторов, так и для исследований физических свойств планетных атмосфер.

К работе имеются следующие *замечания*:

1. Отметим ошибки и пропуски в нескольких формулах: (1) на стр. 22 в гамильтониане отсутствует потенциальная энергия; (2) на стр. 24 есть ошибка в ограничении области интегрирования; (3) на стр. 35 пропущен знак дифференциала у плотности распределения

2. В работе содержатся терминологические неточности. Так, часто употребляемая в работе аббревиатура СИП определена во Введении через «Столкновительно-Индукцированный Спектр» так что только из последующего текста становится понятным, что под этим подразумевается «Столкновительно-Индукцированное Поглощение», являющееся лишь частным случаем спектров, индуцированных столкновениями. Введенная на стр. 22 «лабораторная система координат» привязана к центру масс комплекса, что противоречит ее общепринятому определению. Из-за отсутствия ссылки непонятно, что автор подразумевает под термином «корреляционная теорема» (стр. 71)

3. По непонятной причине не рассмотрен самый простой способ десимметризации классического спектра, приводящий к фактору  $2/[1+\exp(-\hbar\omega/kT)]$ .

4. Желателен комментарий к Рис. 2.5, объясняющий причину несимметричности траектории по отношению к обращению времени

5. Также необходим комментарий к разделению переменных в ф-ле 3.4, из которой следует, что ее первое слагаемое отвечает чисто вращательному спектру поглощению, а второе — колебательному.

6. Главным недочетом работы является недостаточный анализ причин расхождения расчета и эксперимента для спектра смеси углекислого газа с аргонном, тем более что разработанный диссертантом пакет программ дает возможность сравнительно легко провести модельные расчеты и установить причину этих расхождений. Желательно было бы также привести графики радиальных зависимостей коэффициентов в разложении энергии взаимодействия и индуцированного дипольного момента по функциям Лежандра и сопоставить полученные результаты с уже опубликованными данными.

Сделанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. «Физическая химия» (по физико-математическим наукам), а именно следующим её направлениям: «создание и разработка методов компьютерного моделирования строения химических соединений на основе представлений квантовой механики, статистических методов, методов молекулярной динамики»; «получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре химических соединений, находящихся в различном окружении», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Чистиков Даниил Николаевич заслуживает

присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, доцент,  
профессор физического факультета Федерального  
государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Коузов Александр Петрович



20.11.2023

Контактные данные:

тел.:

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

01.04.05 – «Оптика»

Адрес места работы:

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9,  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет», физический факультет

Тел.:

Подпись сотрудника ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет» Коузова А.П. удостоверяю:



20.11.2023

Текст документа размещен  
в открытом доступе  
на сайте СПбГУ по адресу  
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен  
в порядке исполнения  
трудовых обязанностей