

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертационную работу на соискание ученой степени**  
**кандидата физико-математических наук Терашкевич Веры Андреевны**  
**на тему: «Неэмпирический расчет и неадиабатический анализ**  
**структурно-динамических параметров астрофизически важных**  
**двухатомных частиц: катиона  $\text{ArH}^+$  и радикала  $\text{CN}$ »**  
**по специальности 1.4.4 – «физическая химия».**

Диссертация Терашкевич Веры Андреевны посвящена прецизионному расчету структурно-динамических параметров и моделированию спектров катиона  $\text{ArH}^+$  и радикала  $\text{CN}$ , включая их изотопологи ( $^{36,38,40}\text{ArH(D)}^+$  и  $^{12,13}\text{C}^{14,15}\text{N}$ ). Изучение спектральных характеристик таких астрофизически значимых молекул непосредственно связано с вопросами изучения межзвездного пространства и имеет большое прикладное значение. Тематики по исследованию механизмов химической эволюции межзвездной среды входят, в той или иной формулировке, в перечень приоритетных направлений развития науки, а технологии мониторинга и диагностики состояния межзвездной среды относятся к разряду наиболее важных для человечества технологий.

Поскольку экстремальные условия существования большинства космических объектов приводят к образованию крайне активных, с химической точки зрения, частиц (ионы, радикалы), которые часто очень трудно получить в лабораторных условиях, то теоретические методы молекулярной спектроскопии для описания энергетических, радиационных, а также транспортных свойств астрофизически значимых молекул приобретают большое значение. Поэтому тема диссертационной работы В.А. Терашкевич связана, без сомнения, с **актуальными проблемами** современной молекулярной астрофизики и спектроскопии.

Важным шагом при исследовании спектров  $\text{ArH}^+$  в работе В.А. Терашкевич стало построение прецизионного адиабатического

потенциала с учетом скалярно-релятивистской и масс-зависимой адиабатической коррекций, что позволило уточнить энергию диссоциации и рассчитать инфракрасные спектры изотопологов  $^{36,38,40}\text{ArH(D)}^+$  в широком интервале колебательно-вращательного возбуждения, а также оценить величины коэффициентов диффузии, вязкости, теплопроводности, сечения неупругих столкновений в системе Ar – протон. Для радикала CN определено влияние локальных и регулярных спин-орбитальных и электронно-вращательных взаимодействий на тонкую структуру низколежащих дублетных состояний, решена обратная спектроскопическая задача и получен масс-инвариантный набор структурно-динамических параметров, позволяющий воспроизводить энергетические характеристики рассмотренных состояний на экспериментальном уровне точности. С учетом выполненных исследований и достигнутой точности расчетов можно однозначно утверждать, что полученные в диссертационной работе результаты являются **новыми**. Новизна работы В.А. Терашкевич подтверждается рядом приведенных в ней оригинальных фактов.

**Практическая значимость** полученных результатов бесспорна, поскольку данные по спектральным характеристикам астрофизически значимых двухатомных молекул  $\text{ArH}^+$  и CN активно используются в спектральной диагностике газофазных и газоплазменных сред и крайне востребованы. Ценность результатов работы для практических приложений состоит в высокой точности и надежности выполненных расчетов.

### **Структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и обозначений, одного приложения и списка литературы. Работа изложена на 122 страницах.

**Введение** представляет мотивацию проводимого исследования. Сформулированы цели и задачи диссертационной работы, их научная новизна и практическая значимость. Перечислены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** дает краткие сведения о гамильтониане двухатомной молекулы в адиабатическом приближении. Рассмотрены неадиабатические эффекты и определены ненулевые матричные элементы неадиабатического взаимодействия в случае дублетных электронных состояний.

**Вторая глава** дает обзор современных методов квантово-химических расчётов электронной структуры малых молекул. Показано, что использование методов связанных кластеров (CCSD(T), CCSDT, CCSDT(Q), CCSDTQ) дает наиболее точные результаты для основного электронного состояния, а для описания возбужденных электронных состояний необходимо использовать многоконфигурационные методы расчета, например, многоссылочные методы конфигурационного взаимодействия (MRCI). Рассмотрены методы коррекции для уточнения расчетной функции потенциальной энергии: коррекция на суперпозиционную ошибку базисного набора (BSSE), экстраполяция к «полному» базисному набору (CBS), а также скалярно-релятивистская и адиабатическая коррекции.

**Третья глава** представляет методы решения прямой и обратной задач спектроскопии. Рассмотрены модели неадиабатического описания структурно-динамических параметров. Метод связанных колебательных каналов (СКК) выбран как наиболее эффективный способ расчета ровибронной структуры взаимодействующих электронных состояний. При большом числе взаимодействующих состояний предлагается использовать метод СКК в редуцированном варианте. Рассмотрены варианты аналитической аппроксимации функций потенциальной энергии и параметризации электронных матричных элементов неадиабатического взаимодействия.

**Четвертая глава** посвящена исследованию аргония ( $\text{ArH}^+$ ). Дан краткий обзор экспериментальной и теоретической информации о структурно-динамических свойствах катиона  $\text{ArH}^+$ . Представлены схемы и результаты квантово-химического расчета электронной структуры,

полученные в пакете программе MOLPRO. Представлены результаты неэмпирических расчетов функций потенциальной энергии, собственного дипольного момента, а также скалярно-релятивистской коррекции. Выполнен анализ функции потенциальной энергии, моделирование колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров изотопологов  $\text{ArH}^+$ . Определены макрокинетические параметры в системе  $\text{Ar} + \text{протон}$  в рамках теории разреженных газов с использованием полученного межатомного потенциала. Представлено сравнение лабораторных и астрофизических спектров перехода  $J = 1 - 0$ . Оценена возможная вариация фундаментальной постоянной  $\mu = m_p/m_e$ .

**Пятая глава** посвящена исследованию радикала  $\text{CN}$ . Представлен обзор основных экспериментальных и теоретических работ, описаны алгоритмы проведенных квантово-химических расчетов электронной структуры и полученные результаты. В отличие от катиона  $\text{ArH}^+$ , интерес представлял рассмотрение не только основного,  $X^2\Sigma^+$ , но и возбужденных электронных состояний.

**В Заключении** сформулированы наиболее существенные результаты и выводы работы.

В качестве основного достоинства работы стоит выделить успешную демонстрацию использования как традиционного для молекулярной спектроскопии, адиабатического, так и строгого (и весьма трудоемкого) неадиабатического подходов к моделированию структурно-динамических параметров основного и ряда возбужденных электронных состояний двухатомных молекул на почти экспериментальном (спектроскопическом) уровне точности. Так, например, в рамках традиционного адиабатического приближения энергетические и радиационные характеристики изотопологов  $^{36,38,40}\text{ArH}(\text{D})^+$  рассчитаны с точностью, достаточной для однозначного отнесения наблюдаемых колебательно-вращательных астрономических спектров аргона, а также использования их для решения задач оптической

диагностики межзвездной среды. В случае радикала CN, при решении обратной спектроскопической задачи в рамках неадиабатической модели связанных колебательных каналов, был впервые получен масс-инвариантный набор структурных параметров дублетного комплекса  $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$ , который воспроизводит тонкую структуру ровибронных спектров основного и всех минорных изотопологов радикала CN со средней погрешностью около  $0.015 \text{ см}^{-1}$ , что сопоставимо с предельной точностью доплеровской спектроскопии.

**Достоверность** представленных в диссертационной работе результатов и выводов определяется хорошо отработанными методами проведения расчетов, детальным сравнением с экспериментальными и литературными данными. Положения, выносимые на защиту, научно обоснованы.

Текст диссертации логично структурирован и грамотно изложен. Оценивая диссертацию В.А. Терашкевич очень положительно, по работе есть несколько небольших замечаний:

1. В Табл. 6, где представлено сравнение расчетных и экспериментальных частот вращательных переходов изотопологов  $^{36}\text{ArH}^+$  и  $^{38}\text{ArH}^+$ , видно, что отклонения заметно возрастают по мере увеличения вращательного квантового числа  $J$ . Было бы уместно представить комментарии о возможных причинах такой зависимости.
2. Было бы интересно сопоставить границы прогнозируемой вариации отношения массы протона к массе электрона, оцененные по вращательным спектрам  $\text{ArH}^+$  и CN. Линии поглощения CN обнаружены в направлении квазара PKS 1830–211, что указывает на перспективы их детального исследования с целью определения вариации фундаментальных физических констант со временем.
3. Автор использует термин «комплекс» для системы электронных состояний радикала CN, но обороты « $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$  комплекса радикала CN» или « $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$  комплекса CN» звучат

двусмысленно, допуская, что речь может идти о молекулярных комплексах. Лучше термин «комплекс» писать перед обозначением системы, т.е. «комплекса  $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$  радикала CN».

4. Представляется не очень удачным использование оборота «двухатомные частицы» (и в названии диссертации и по тексту) по отношению к  $AgH^+$  и CN. Мне кажется, что общепринятое название «двухатомные молекулы» тут совершенно уместно.

Указанные замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки представленной диссертационной работы В.А. Терашкевич **«Неэмпирический расчет и неадиабатический анализ структурно-динамических параметров астрофизически важных двухатомных частиц: катиона  $AgH^+$  и радикала CN»**. Она представляет собой законченную научно-квалификационную исследовательскую работу, в которой содержится решение задачи, имеющей большое значение для молекулярной спектроскопии и физики межзвездной среды. Исследование выполнено на высоком теоретическом уровне, научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы и достоверны.

Автореферат и публикации автора в ведущих зарубежных и отечественных журналах в полной мере отражают основное содержание диссертации. Тема исследования соответствует заявленной **научной специальности 1.4.4 – «Физическая химия»**, по которой она представлена к защите.

Все вышеизложенное позволяет сделать вывод о том, что диссертация Терашкевич Веры Андреевны по своему содержанию, объёму выполненных исследований, новизне, научной и практической значимости результатов в полной мере соответствует требованиям установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (по физико-математическим

наукам), 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 приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Терашкевич Вера Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «физическая химия».

Официальный оппонент:  
доктор физико-математических наук (01.04.05 – «Оптика»),  
дирекция, зам. директора по научной работе  
ФГБУН Институт спектроскопии РАН

Сурин Леонид Аркадьевич

 – 14.10.2022

Контактные данные:  
тел.: +7 (495) 851-0227, e-mail: surin@isan.troitsk.ru  
Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:  
01.04.05 – Оптика

Адрес места работы:  
108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5  
Институт спектроскопии РАН, дирекция  
Тел.: +7 (495) 851-0227; e-mail: isan@isan.troitsk.ru

Подпись сотрудника  
Института спектроскопии РАН Л.А. Сурина удостоверяю:

Ученый секретарь ИСАН, к.ф.-м.н.  – Р.Р. Кильдиярова

14.10.2022

