

**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»**

Представленная диссертационная работа Чистикова Даниила Николаевича относится к области теоретической молекулярной спектроскопии. Основной фокус исследования сосредоточен на изучении и моделировании таких слабых спектроскопических эффектов, как столкновительно-индуцированное поглощение, а также поглощение, вызванное квадрупольным и магнитно-дипольным механизмами. *Актуальность* выбранной тематики связана с важным прикладным значением обозначенных слабых эффектов в задачах астрохимии и физики атмосферы. В частности, континуальное поглощение, вызванное межмолекулярным взаимодействием в парах воды, играет важную роль для моделирования радиационного баланса атмосферы Земли. Индуцированное поглощение молекул N_2 , CO_2 , CH_4 оказывается существенным в атмосферах Марса и Титана. Континуальное поглощение в системах, содержащих H_2 , He, необходимо для корректного моделирования спектров планет-гигантов и холодных звезд. Принимая во внимание высокую вариативность термодинамических условий на астрофизических объектах, а также сложную структуру парных комплексов, в которых даже при умеренных температурах заселено большое число энергетических уровней, необходимо развитие специальных моделей, позволяющих эффективно и точно описывать наблюдаемые спектральные эффекты.

Диссертация включает в себя введение, три главы, заключение и список цитируемой литературы. Во *введении* обозначена актуальность проведенного исследования, показана научная новизна, а также сформулированы цели и задачи проведенного исследования. В первых двух главах диссертационной работы представлено развитие траекторного метода расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения. Необходимо отметить, что в

отличие от обычных малых молекул при стандартных температурах, для которых колебательно-вращательная задача может быть решена с высокой точностью и лимитируется в основном лишь точностью квантово-химического описания поверхностей потенциальной энергии и диполя, квантово-механическое моделирование задачи парного рассеяния является нетривиальной и весьма трудоемкой с вычислительной точки зрения задачей. Однако в связи с высокой плотностью состояний, принимающих участие в формировании профилей поглощения, оправданным является применение методов классической механики, обладающих существенно меньшей ресурсоемкостью.

Первая глава посвящена основным аспектам применения методов классической механики для описания спектров индуцированного поглощения. Также здесь введены основные понятия, применяемые при статистико-механическом рассмотрении индуцированного поглощения в слабосвязанном комплексе.

Во *второй главе* рассмотрено практическое применение метода классических траекторий для расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения в дальней ИК области. В разделе 2.2 рассмотрено поглощение в системе N_2-N_2 . Для данной системы доступно большое число экспериментальных данных при различных температурах. Сравнение спектров, полученных в рамках данной работы, с экспериментом, показывает хорошее согласие даже для сравнительно низких температур (78 К). Раздел 2.3 посвящен моделированию спектра системы CO_2-Ar . Особенностью данной системы является необходимость учета вклада истинно связанных димеров даже при комнатной температуре.

Третья глава посвящена теоретическому исследованию запрещенных в дипольном приближении спектров квадрупольного и магнитно-дипольного поглощения, возникающих за счет поглощения индивидуальными молекулами. В данной работе рассмотрена составная полоса $\nu_2+\nu_3$ молекулы CO_2 . Ранее в этой спектральной области была известна лишь полоса

индуцированного поглощения, возникающая за счет взаимодействия между молекулами углекислого газа между собой. Впервые магнитно-дипольный и квадрупольный спектры в молекуле CO_2 были зарегистрированы при исследовании атмосферы Марса в рамках миссии ExoMars. В данной главе построено теоретическое описание магнитно-дипольных спектров в многоатомных молекулах, а также проведено численное моделирование спектра в области колебаний $\nu_2+\nu_3$ молекулы CO_2 .

Достоверность описанных в диссертации результатов обеспечена хорошим согласием предсказаний теоретического моделирования с экспериментальными измерениями, а также обоснованностью выбора теоретических методов и инструментов.

Научная значимость и научная новизна представленного исследования не вызывают сомнений. В данной диссертационной работе развит оригинальный подход для описания спектров индуцированного поглощения в рамках классического траекторного метода. Разработанный комплекс программ протестирован на примере систем $\text{N}_2\text{-N}_2$ и $\text{CO}_2\text{-Ar}$ и может применяться для широкого класса других систем при описании спектров индуцированного поглощения. Развитое теоретическое описание магнитно-дипольного поглощения в молекуле CO_2 позволило провести моделирование спектра в области колебательной полосы $\nu_2+\nu_3$. Корректность построенной теории подтверждается хорошим согласием с результатами лабораторного эксперимента, что позволяет провести дальнейшее обобщение теоретического подхода для других молекулярных систем.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых международных рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science, RSCI. Автореферат корректно и с необходимой полнотой отражает содержание диссертации.

К работе имеются следующие незначительные *замечания*:

1. Во введении на стр. 5 используемая в диссертационной работе аббревиатура «СИП» определена как «столкновительно-индуцированные спектры» вместо «столкновительно-индуцированное поглощение».

2. На стр. 7 во втором абзаце говорится, что квадрупольные и магнитно-дипольные переходы, запрещенные в дипольном приближении, возникают от мультипольных моментов более высоких порядков. Это относится только к квадрупольным переходам. Магнитно-дипольные переходы связаны с магнитным диполем в первом порядке мультипольного разложения.

3. На стр. 8 в первом абзаце в предложении «Поскольку ранее магнитно-дипольные колебательно-вращательные спектры не регистрировались экспериментально, ...» следует после слова «спектры» добавить «многоатомных молекул».

4. На рисунках (например, 1.5, 1.6, 2.8, 2.12, 2.13), где представлено сравнение с экспериментальными данными, было бы уместно показывать их ошибки либо давать соответствующие комментарии о величине этих ошибок.

5. При расчете спектров столкновительно-индуцированного поглощения методом классических траекторий молекулы рассматриваются как жесткие ротаторы. Отсутствуют комментарии на предмет применимости метода к молекулам, проявляющим эффекты нежесткости. Было бы уместно включить обсуждение величины возможных ошибок в полученных результатах из-за этого приближения.

Сделанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает всем 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,
зам. директора по научной работе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт спектроскопии Российской
академии наук (ИСАН)

Сурин Леонид Аркадьевич

 23.11.2023

Контактные данные:

тел.: + 

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

1.3.6 (01.04.05) – «Оптика»

Адрес места работы:

108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, 5
ФГБУН «Институт спектроскопии РАН», дирекция

Тел.: 

Подпись сотруд
Сурина Л.А. уд  опии РАН

Ученый секретарь

 Р.Р. Кильдиярова

23.11.2023