

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 AgH^+ и радикала CN »
по специальности 1.4.4 – «физическая химия».

Астрохимия – фундаментальная наука о составе и физико-химических механизмах эволюции молекулярного вещества Вселенной в космологическом масштабе времени – является важнейшей областью междисциплинарных исследований, потребляющей прецизионные лабораторные данные о структуре, спектрах и динамических параметрах малых молекулярных систем. Благодаря накопленным данным в настоящий момент однозначно идентифицировано более двухсот пятидесяти молекулярных соединений, встречающихся в самых разнообразных астрономических объектах, начиная с планетных атмосфер Солнечной системы и заканчивая межзвездными средами на разных фазах своей эволюции. Дальнейшее развитие астрохимии в существенной мере опирается на получение новых лабораторных или теоретических данных, включая данные о новых системах, новых состояниях и переходах, новых процессов, индуцированных столкновениями и воздействием внешних полей.

При отсутствии надежных спектральных данных высокого разрешения, включая структурно-динамические параметры распространенных в космической среде атомов и молекул, невозможно адекватно интерпретировать линейчатые и континуальные спектры, регистрируемые на современных телескопах наземного и космического базирования и дающие информацию о молекулярных компонентах изучаемых астрофизических объектов. Еще более требовательным к объему и качеству молекулярных данных является моделирование космологической эволюции молекулярного

состава, предполагающее знание огромного числа параметров, определяющих динамику и кинетику химических реакций, переноса энергии и радиационно-индуцированных молекулярных превращений.

Сильнейший импульс развитию астрохимии был дан открытием экзопланет (планет вне Солнечной системы), развитием методов спектрального анализа их атмосфер и реализацией и планированием нескольких международных мегапроектов, включающих инструменты космического и наземного базирования, такие как COROT, «Кеплер», Gaia, TESS, «SuperWASP», HATNet, HARPS, Обсерватория Кека, PEGASE, EChO, ATLAST и др. Необходимость в обработке больших массивов данных, накапливаемых экспериментальной инфраструктурой, обусловила создание и ведение специализированных баз первичных спектральных данных для изолированных (газофазных) молекул. Пополнение таких баз и развитие заложенных в них спектрально-динамических моделей, методов верификации и оценок погрешностей данных, стало приоритетным направлением исследований не только для астрохимии, но и молекулярной спектроскопии в целом. Наиболее универсальной является сейчас база, созданная в рамках международной программы ExoMol (www.exomol.com), цель которой состоит в развитии прецизионных спектроскопических моделей для генерации исчерпывающих данных по энергетическим и радиационным свойствам астрофизически важных молекул в максимально широком диапазоне энергий внутримолекулярного возбуждения. Кроме того, все большую актуальность приобретают задачи поуровневого описания радиационно-индуцированного и столкновительного переноса энергии в газо-плазменных средах, решение которых находит широкое практическое применение, например, при аэротермодинамическом анализе сверхзвуковых потоков, окружающих космическое тело во время его проникновения в атмосферу планет Солнечной системы.

Эти соображения четко определяют актуальность научного исследования, представленного в диссертационной работе Веры Андреевны

Терашкевич. Во-первых, изученные в работе характеристики избранных объектов, катиона ArH^+ и радикала CN , представляют большой интерес как для интерпретации конкретных измерений, так и для проверок механизмов радиационного переноса энергии и их зависимости от макроскопических условий. Во-вторых, эти характеристики получены на высоком уровне точности и представлены в формате, удовлетворяющем критериям ведущих баз молекулярных данных.

Особо следует отметить выбор объектов. Ионы ArH^+ , обнаруженные в галактике PKS 1830-211 в 2015 году, характеризуются специфическим изотопным составом. Интерпретация наблюдаемого изотопного состава дает редкую возможность количественного описания процессов термической диффузии атомов аргона в межзвездной среде и количественной же оценки скорости ионизации ее инертных компонентов космическими лучами. В настоящее время активно изучаются механизмы фотоионизации, фотодиссоциации и рекомбинации иона ArH^+ , а также возбуждение его вращательных уровней при столкновении с атомами гелия. Эти данные важны для поиска таких ионов (и, что более важно, тяжелых инертных газов) в других астрофизических объектах. Радикал же CN является одной из наиболее известных астрохимических молекул. Он спектрально исследуется уже более ста лет, его энергетические и радиационные характеристики важны для концентрационных исследований органических компонент в земной атмосфере, а также при анализе процессов разрушения углеродсодержащих конструкционных материалов при входе в плотные слои атмосферы планет Солнечной системы.

Анализ особенностей электронного строения столь разных объектов, как катион ArH^+ и радикал CN , позволил автору применить для их описания наиболее точные спектральные модели, как в рамках адиабатического приближения, основанные на современных высокоточных неэмпирических расчетах, так и выходящие за эти рамки и ориентированные на комбинированное использование результатов квантово-химических расчетов

и спектроскопических экспериментальных данных, а также охарактеризовать их точность и предсказательную способность.

Диссертационная работы Веры Андреевны Терашкевич состоит из введения, пяти основных глав и заключения, она содержит 30 рисунков, 21 таблицу и 158 библиографических ссылок.

Изложение работы логично, прозрачно и замкнуто.

В первых двух главах, которые носят вводный характер литературного обзора, изложены основные теоретические положения, на которых основывается современное прецизионное моделирование ровибронной структуры двухатомных молекул, и рассмотрены наиболее точные неэмпирические методы расчета электронных параметров двухатомных молекул как в основном, так и возбуждённых электронных состояниях. В третьей главе кратко рассмотрен метод решения прямой и обратной спектроскопической задачи.

Результаты оригинальных исследований представлены в двух последующих главах, составляющих основную часть диссертации. На мой взгляд, к наиболее важным, в существенной мере определяющим **научную новизну и практическую значимость** работы, результатам относятся:

- систематические неэмпирические расчеты электронной структуры основного электронного состояния катиона ArH^+ одноконфигурационными методами связанных кластеров с использованием нескольких семейств полноэлектронных атомных базисов с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора, экстраполяции к бесконечному базисному набору, скалярно-релятивистской и адиабатической коррекций, позволившие получить прецизионные межатомные потенциалы в широком интервале межъядерных расстояний;

- спектральные характеристики всех изотопологов катиона ArH^+ , а также макроскопические параметры, включая величины коэффициентов диффузии, вязкости, теплопроводности и сечения неупругих столкновений в системе $Ag - \text{протон}$, вычисленные на основе полученных неэмпирических

потенциалов в широком интервале поступательной температуры (от 100 до 10 000 K) и представляющие большой самостоятельный практический интерес;

- функции потенциальной энергии и неадиабатические электронные матричные элементы спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия между низколежащими дублетными состояниями радикала CN, вычисленные многоконфигурационными неэмпирическими методами квантовой химии, обеспечившие надежность начальных приближений электронных параметров для решения обратной спектроскопической задачи и в конечном итоге позволившие описать особенности тонкой структуры вращательных уровней для первых трех дублетных состояний радикала CN;

- неадиабатическая спектроскопическая модель описания энергетических свойств взаимно возмущенных $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$ электронных состояний радикала CN, позволяющая адекватно учесть как локальные, так и регулярные внутримолекулярные взаимодействия, а также решения соответствующих прямой и обратной спектроскопических задач в рамках редуцированного метода связанных колебательных каналов;

- масс-инвариантный набор эффективных межатомных потенциалов и неадиабатических матричных элементов, который воспроизводит ровибронную структуру комплекса взаимно возмущенных $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$ электронных состояний радикала CN на экспериментальном уровне точности.

Научные положения и выводы диссертационной работы сформулированы корректно и с должной степенью общности, полностью обоснованы представленными в работе результатами. Включенный в работу иллюстративный материал не только дает полное представление об объеме выполненных исследований, но и позволяет говорить о диссертации как о замкнутом полезном труде, дающем читателю возможность воспроизвести все основные теоретические модели и расчеты. Текст диссертации и автореферат полностью отражают содержание выполненной работы.

Достоверность и надежность полученных в диссертационной работе результатов не вызывает сомнений. Результаты проведенных исследований представлены в пяти научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, и полностью соответствующих научной области диссертации. Материалы работы прошли апробацию и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях.

Мои замечания к изложению диссертационной работы в основном сводятся к уточняющим вопросам.

1. Чем обусловлено отсутствие постановки и решения обратной спектроскопической задачи в адиабатическом случае катиона AgH^+ , вполне логичное в свете дальнейшего исследования радикала CN ? Насколько оно улучшило бы точность моделирования спектральных характеристик?
2. Учитывалось ли неадиабатическое взаимодействие между электронными состояниями одной симметрии радикала CN ?
3. Моделирование вероятностей ровибронных переходов внутри $\text{B}^2\Sigma^+ \sim \text{A}^2\Pi \sim \text{X}^2\Sigma^+$ комплекса радикала CN в контексте диссертации представляется очень логичным для дополнительного обоснования адекватности предложенной неадиабатической модели. Что помешало его осуществить?

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает 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 Вера Андреевна Терашкевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физ.-мат. наук,
профессор Центра науки и технологий в энергетике Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Бучаченко Алексей Анатольевич

«18» октября 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 280 14 81 доб. 3119, e-mail: a.buchachenko@skoltech.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.17 - Математическая и квантовая химия (физ.-мат. науки)

Адрес места работы:

121205, г. Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, д. 30 стр.1

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Центр науки и технологий в энергетике

Тел.: +7 (495) 280 14 81; e-mail: inbox@skoltech.ru

Подпись сотрудника Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» профессора Бучаченко Алексея Анатольевича удостоверяю:

Руководитель отдела
Кадрового администрирования

18.10.2022

