

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

Молекулы с включением элементов инертных газов долгое время оставались в тени при исследовании ближнего и дальнего космоса, пока в 2013 году в работе [Barlow M. J. et al. Detection of a noble gas molecular ion, $^{36}\text{ArH}^+$, in the Crab Nebula //Science. – 2013. – Т. 342. – №. 6164. – С. 1343-1345] не были обнаружены результаты, полученные космическим телескопом «Гершель» перед окончанием своей миссии. Согласно результатам микроволновых наблюдений Крабовидной туманности был обнаружен спектр катиона $^{36}\text{ArH}^+$, отвечающий чисто вращательным переходам. На Земле доминирующим изотопом является ^{40}Ar , в космосе же аргон, производимый в термоядерных котлах массивных звезд, в основном представлен изотопами ^{36}Ar и ^{38}Ar . По этой причине большая часть данных, накопленных в ходе лабораторных исследований, принадлежит $^{40}\text{ArH}^+$, а не $^{36}\text{ArH}^+$. Восполнить пробел, однако, можно теоретически, тем более, что в лабораторно-контролируемых условиях эмулировать протекающие в межзвездных облаках процессы формирования молекулярных ионов – задача сложная. Квантово-механический расчет величин изотопологов катиона ArH^+ , необходимых для спектроскопического диагностирования, и явился по сути целью первой части данной диссертации. Вторая же часть работы посвящена молекуле CN . Для CN , в отличие от ArH^+ , к настоящему времени накоплен достаточно обширный материал, включающий данные для десятков тысяч переходов. Поэтому задача была несколько иной. В

частности, построить решение не только прямой, но и обратной задачи спектроскопии, в рамках которого можно корректно описать как все имеющиеся спектральные данные, так и предсказать ряд данных, еще не подтвержденных на опыте.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, где приводятся основные результаты и выводы, списка литературы и четырех приложений. Во введении объяснены цели, задачи, актуальность и новизна исследования, сформулированы выносимые на защиту положения. В первых трех главах, по существу носящих методический характер, рассматривается выбор гамильтониана двухатомной молекулы, включая как неадиабатические поправки, так и взаимодействия спин—спин и спин—орбита; анализируются квантово-химические методы расчета электронной структуры CI, CCSD(T), MRCI, CASSCF; обсуждаются возможности корректировки систематических ошибок при вычислении электронной энергии, возможности включения на правах возмущения скалярно-релятивистской поправки; моделируется общая схема решения радиальной квантово-механической задачи для двухатомной молекулы. К недостаткам изложения материала в главах 1, 2 и 3 следует отнести нечеткость границы между обзорной частью и, собственно, началом оригинального исследования. Возможно их можно было бы объединить в одну главу в духе традиционного литературного обзора. Кроме того, в части, касающейся релятивистской поправки, опирающейся на оператор Кована—Гриффина, отсутствуют ссылки на литературу.

Четвертая глава, посвященная квантово-химическому описанию AgH^+ , открывает оригинальное исследование диссертанта. В пакете MOLPRO, используя метод связанных кластеров с ограничением по спину, определены функциональные зависимости потенциальной энергии основного состояния от межъядерного расстояния, рассчитаны равновесные межъядерные расстояния, значения энергий диссоциации и функция дипольного момента катиона AgH^+ . Показано, что рост числа базисных волновых функций ведет к уменьшению глубины ямы Борн—Оппенгеймеровского потенциала (Рисунок 4). Для $^{40}\text{AgH}^+$

вычисленные энергии диссоциации и равновесные межъядерные расстояния хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными и теоретическими данными (Таблица 4). Сравнение, однако, рассчитанных и найденных экспериментально величин последовательных разностей энергий колебательных уровней дает небольшое расхождение — порядка 4 обратных сантиметров — и не зависит при этом от колебательного квантового числа. С замещением же Н на более тяжелый D эта ошибка заметно уменьшается (Таблица 5). Такое расхождение, конечно, нельзя считать критичным, тем не менее, мнения автора на этот счет явно не хватает. Для полосы 0 — 1 катиона $^{40}\text{AgH}^+$ построен колебательно-вращательный спектр; корректно объясняя обратное распределение в R-ветви при больших значениях вращательного квантового числа, рассчитанный спектр практически точно воспроизводит экспериментальный. Найденные значения частот вращательных переходов $^{36}\text{AgH}^+$ и $^{38}\text{AgH}^+$ прекрасно согласуются с данными наблюдений (Таблица 6). В качестве замечания отметим странное определение интенсивности перехода (формула (60)), где матричный элемент дипольного момента появляется не квадратично, а линейно; даже в отсутствие учета колебательно-вращательного взаимодействия появление фактора Хенля—Лондона подразумевает, что суммируются квадраты матричных элементов. Последний параграф главы 4 затрагивает интересный вопрос о том, как меняется со временем отношение масс протона и электрона. Необходимая поправка вводится в формулу для красного смещения и рассчитывается в формализме Данхэма.

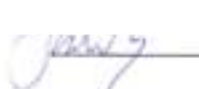
Глава 5 посвящена молекуле CN. С помощью программного пакета MOLPRO были рассчитаны функции потенциальной энергии для электронных состояний $(1-3)^2\Sigma^+$, $(1)^2\Sigma^-$, $(1-2)^2\Delta$ и $(1-4)^2\Pi$, определены значения равновесного межъядерного расстояния и энергии диссоциации, вычислены матричные элементы неадиабатического влияния электронно-вращательного взаимодействия и взаимодействия типа спин—орбита, построены функции электрических дипольных моментов и моментов переходов между электронными состояниями. Наиболее интересно выглядит область

сравнительно малых значений межъядерного расстояния (Рисунок 20), где значения некоторых моментов переходов между высоковозбужденным и основным электронными состояниями оказываются довольно ощутимыми. По нашему мнению, недостатком изложения материала является отсутствие определений матричных элементов, отвечающих спин-орбитальному и электронно-вращательному взаимодействиям, при этом вместо привычных терминов, характеризующих матричные элементы, автором используются выражения “значения спин-орбитального взаимодействия” и “величины СОВ и ЭВВ”, не особо понятные широкой аудитории. Во второй части главы проводится расчет ровибронных уровней CN, делается вывод, что полученные значения по точности немного уступают значениям, которые найдены с помощью техники эффективных операторов. Решается обратная задача спектроскопии. Касательно радиальной задачи отметим, теория эффективной параметризации молекулярного гамильтониана действительно позволяет учесть взаимодействие ядерного движения, скажем, колебаний с движениями прочих степеней свободы; простота, однако, отмечается лишь для случая одной переменной. Неэмпирические же методы, в частности, развиваемые автором диссертации, масштабируются и на многоатомные молекулы.

В целом диссертация выполнена на высоком научном уровне и удовлетворяет требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М. В. Ломоносова к работам подобного рода. Материалы диссертации отражены в публикациях автора, содержание 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.

По нашему мнению, соискатель Терашкевич Вера Андреевна бесспорно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «физическая химия».

Официальный оппонент: Казаков Константин Вячеславович,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник Лаборатории атмосферной спектроскопии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН

« 14 » октября 2022 г.  /Казаков Константин Вячеславович/

Контактные данные:

тел.: +7(495)9515565; e-mail: k.kazakov@ifaran.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 01.04.05 – оптика

Адрес места работы:

119017, г. Москва, Пыжевский пер. 3,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики
атмосферы им. А.М. Обухова РАН,

Лаборатория атмосферной спектроскопии,

тел.: +7(495)9515565; e-mail: ifaran@ifaran.ru

Подпись К.В. Казакова удостоверяю:

Ученый секретарь

ИФА им. А.М. Обухова РАН

К.Г.Н.



/Л. Д. Краснокутская/

« 14 » октября 2022 г.