

ОТЗЫВ официального оппонента на диссертационную работу на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Финенко Артёма Андреевича на тему “Моделирование инфракрасных спектров столкновительно-индуцированного поглощения методом классических траекторий” по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа А. А. Финенко посвящена развитию методов описания характеристик межмолекулярных взаимодействий и моделированию столкновительно-индуцированных спектров с использованием формализма классических траекторий. Работа А. А. Финенко находится в русле развития современной фундаментальной молекулярной спектроскопии, связанного с моделированием спектральных характеристик из первых принципов. Исследования спектральных эффектов, связанных с проявлениями межмолекулярных взаимодействий, представляют теоретический и практический интерес, в частности, для атмосферных и астрофизических приложений. В теоретическом плане, исследования индуцированных спектров позволяют установить природу спектральных проявлений межмолекулярных взаимодействий. В практическом плане, налицо все возрастающая потребность в высокоточном моделировании даже относительно слабого континуального поглощения в плотных планетных атмосферах, что продемонстрировано в настоящей работе на примере Титана. Такая потребность возникает при рассмотрении радиационного баланса атмосферы или при решении задач дистанционного зондирования в спектральной области относительной прозрачности атмосферы. Все возрастающие требования к точности описания плотных атмосфер привели к тому, что данные о бинарных спектрах поглощения включаются

в основные базы спектральных данных, например, в международную базу данных HITRAN, в последнем обновлении которой принимал участие диссертант.

Целью настоящей диссертации является развитие универсальных методов построения гладких и высокоточных аппроксимаций *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента слабосвязанных систем и их внедрение в расчеты спектров столкновительно-индуцированного поглощения в рамках классического формализма для количественного описания радиационных свойств атмосфер астрофизических объектов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений списка цитируемой литературы из 235 наименований и двух приложений. Работа изложена на 186 страницах и включает 38 рисунков и 13 таблиц.

В первой главе рассмотрены общие аспекты расчетов энергии и дипольного момента слабосвязанных комплексов. На примере системы N_2-Ar рассмотрены представления энергетических и дипольных свойств в виде рядов по угловым функциям и обсуждается вычислительный подход к нахождению их параметров.

Вторая глава посвящена развитию описанного в первой главе подхода для случая молекулярной пары симметрии $T_d-D_{\infty h}$ на примере CH_4-N_2 . На первом этапе производится симметризация базисных функций углового разложения при помощи метода собственных функций. Затем выстраивается многомерная квадратурная сетка из подмножества узлов квадратур Соболева, позволяющая находить скалярные произведения симметризованных угловых функций. В узлах построенной квадратуры производятся расчеты энергии и дипольного момента рассматриваемой

системы при помощи методов квантовой химии CCSD(T)-F12 и CCSD(T), соответственно. Найденные поверхности потенциальной энергии и дипольного момента были использованы для расчета температурных зависимостей второго вириального коэффициента и нулевого и второго спектральных моментов рототрансляционной полосы. Близкое согласие теоретических и экспериментальных значений подтверждает высокое качество построенных аппроксимаций.

В третьей главе развивается метод построения машинно-обучаемых поверхностей энергии и дипольного момента слабосвязанных систем с использованием перестановочно-инвариантных многочленов. Рассмотрено несколько вариантов сокращения полного базиса симметричных многочленов, что позволяет увеличить точность моделей в дальнедействующей области, а также обеспечить высокую вычислительную эффективность. Также для описания правильного асимптотического поведения энергии и диполя в области значительных межмолекулярных расстояний предлагается модификация переменных симметричных многочленов и представление суммарной аппроксимации в виде суперпозиции двух суб-моделей, построенных по *ab initio* значениям энергии или диполя при значениях меньших и больших выбранной отсечки по межмолекулярному расстоянию, соответственно. Предлагаемая техника была использована для построения полномерной поверхности потенциальной энергии системы $\text{CH}_4\text{-N}_2$, учитывающей внутримолекулярные степени свободы мономеров, а также поверхности потенциальной энергии и индуцированного диполя для системы $\text{N}_2\text{-Ar}$.

В главе 4 описан вычислительный подход к расчету спектров столкновительно-индуцированного поглощения с использованием метода классических траекторий. Кроме того, обсуждается расчет первых

спектральных моментов рототрансляционной полосы по фазовому пространству и сравнение теоретических значений, полученных в классическом формализме, с экспериментально полученными величинами. В главе 5 описанный подход применяется для моделирования индуцированных полос в системах N_2-Ar и N_2-CH_4 . Продемонстрирована эффективность разработанного подхода, который, как видно из представленных результатов, позволяет с высокой точностью описать экспериментально наблюдаемые результаты, не уступая в точности квантовомеханическим расчетам. Следует отметить, что решение квантовой задачи рассеяния двух несферических молекулярных систем с учетом анизотропии межмолекулярного потенциала и расчет интенсивности переходов между состояниями рассеяния является чрезвычайно трудоемкой задачей. Подобные расчеты к настоящему времени удалось реализовать только для малоатомных систем, наиболее сложной из которых была молекулярная пара N_2-N_2 . Рассчитанные в настоящей работе индуцированные спектры N_2-CH_4 были использованы для моделирования светимости в условиях атмосферы Титана. Была предложена полуэмпирическая схема коррекции траекторных спектров, с использованием которой было достигнуто наилучшее на данный момент согласие с наблюдаемыми спектрами светимости, зарегистрированными аппаратом "Кассини". Работоспособность предложенной схемы коррекции индуцированных спектров была также проверена путем сравнения со спектрами CH_4-N_2 , зарегистрированными в лабораторных условиях.

В заключении обобщены основные научные результаты диссертационной работы. Дополнительная информация, не вошедшая в основной текст, приведена в приложениях А и Б.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием проверенного математического аппарата, согласованностью результатов расчетов с известными экспериментальными данными. О достоверности и **научной значимости** результатов также свидетельствуют публикации в ведущих журналах и доклады на международных конференциях.

Имеются некоторые **замечания**:

1. На стр. 16 автореферата представлены результаты расчета температурной зависимости второго вириального коэффициента для системы N_2 -Ag. Исходя из данных, представленных на рисунке, следует, что учет нежесткости N_2 не приводит к улучшению согласия с экспериментальными данными, в особенности при низких температурах. Означает ли это, что неучтенные диссертантом квантовые поправки играют более важную роль, чем учет нежесткости?
2. На рис. 2.7 диссертации представлены потенциальные кривые системы CH_4-N_2 , рассчитанные методом CCSD(T) с различными базисными наборами. Из текста не ясно, относятся ли приведенные кривые к собственным расчетам диссертанта или данные частично заимствованы из литературы. Если речь идет о собственных расчетах, то хотелось бы видеть, в какой степени эти результаты согласуются с полученными ранее другими авторами.
3. В разделе 3.6 диссертации описан нейросетевой подход к представлению дипольной поверхности с использованием симметричных многочленов. При аппроксимации поверхности диполя для системы N_2 -Ag в разделе 3.6.1 диссертант привлекает

виртуальные атомы, образующие квадрат N_2X_2 . Неясно, для чего привлекаются виртуальные атомы, именно в таком числе и почему при помощи них образован квадрат, а не менее симметричная фигура?

4. Так как степень точности описания энергии межмолекулярного взаимодействия и индуцированного диполя разная, целесообразно обсудить, какая из двух поверхностей лимитирует точность описания спектров столкновительно-индуцированного поглощения.

Автореферат и публикации автора в ведущих зарубежных 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 Финенко Артёма Андреевича по своему содержанию, объему 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 специальности 1.4.4 – “Физическая химия” (по физико-математическим наукам), а именно направлениям: получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной энергии химических соединений, находящихся в различном окружении; создание и разработка методов компьютерного моделирования строения химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и

статистических методов, включая методы машинного обучения, 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 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Финенко Артём Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – “физическая химия”.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук (01.04.21 – лазерная физика)
Институт фотонных технологий РАН Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН, лаборатория лазерной диагностики в экологии и биомедицине, ведущий научный сотрудник

Иванов Сергей Викторович

24.10.2023

Контактные данные:

Тел.: e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.04.21 – “лазерная физика”

Адрес места работы:

108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Пионерская, д. 2

Институт фотонных технологий РАН

Тел.: +7 (499) 135-63-11; e-mail: office@crys.ras.ru