

**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»**

Возросшая в последние годы точность экспериментальных методов молекулярной спектроскопии и астрохимических исследований накладывает повышенные требования к используемым для их описания теоретическим моделям. Существенное расширение арсенала *ab initio* методов современной квантовой химии сделало возможным моделирование из первых принципов внутри и межмолекулярных взаимодействий. Ранее учет этих очень слабых взаимодействий мог быть осуществлен лишь в рамках полуэмпирических методик, основанных на обязательном использовании экспериментальных данных. Одним из таких эффектов является появление непрерывных спектров поглощения в газах, индуцированных атомно-молекулярными и молекулярно-молекулярными столкновениями. Эти спектры возникают, в частности, за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий между нейтральными молекулами, не имеющими собственного дипольного момента, а значит не имеющими и привычных линейчатых спектров поглощения в дальней ИК области. Актуальность представленной диссертационной работы определяется тем, что развитый в ней подход позволяет моделировать из первых принципов спектры столкновительно-индуцированного поглощения (СИП) для произвольных молекулярных и атомно-молекулярных пар почти на спектроскопическом уровне точности. Представленная методика применяется к моделированию СИП спектров двухатомных молекул являющихся мажорными компонентами планетных атмосфер, таких как, например, CO₂ и N₂. Развиваемый диссертантом совместно с коллегами подход с успехом был использован при интерпретации спектральных данных, полученных для атмосферы Титана в ходе космической миссии Гюйгенс-Кассини. Другим интересным объектом, который исследуется в

данной диссертационной работе, являются колебательно-вращательные спектры поглощения в $\nu_2+\nu_3$ составной полосе молекулы CO_2 , вызванные операторами магнитно-дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия. Поскольку магнитный момент, связанный с колебательно-вращательным движением, на несколько порядков меньше электронного и спинового магнитного момента, подобный тип переходов наблюдается крайне редко. В частности, он впервые был экспериментально зарегистрирован лишь в 2020 году при исследовании атмосферы Марса. Изучение индуцированных магнитным моментом колебательно-вращательных переходов области представляет теоретический интерес, поскольку отвечает механизму поглощения, который ранее не был исследован для многоатомных молекул.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Во введении обозначена актуальность проведенного исследования, научная новизна, сформулированы цели и задачи, а также описана применяемая методология. В *первой главе* диссертации построена классико-механическая модель описания нереакционного столкновения двух жестких молекул, которая затем применяется для построения спектров столкновительно-индуцированного поглощения методом классических траекторий. Введены классические лагранжиан и гамильтониан для системы из двух жестких молекул, рассмотрена проблема усреднения физико-химических свойств пары, как зависящих, так и не зависящих от импульсов, по фазовому пространству. Описана схема расчета интегральных характеристик поглощения – спектральных моментов. Их использование позволяет делать выводы о характере поглощения и получать основную информацию о форме полосы без непосредственного моделирования динамики столкновений.

Вторая глава диссертации посвящена траекторным расчетам спектров СИП. На основании формализма, развитого в первой главе диссертации, подробно описывается методика расчета СИП спектров в системах $\text{CO}_2\text{-Ar}$ и

N_2-N_2 . Очень важно, что развиваемая методика позволяет учитывать вклад всех образующихся в газе слабосвязанных молекулярных пар, в том числе метастабильных и истинно связанных димеров, так как при более низкой температуре и, особенно, в микроволновой области спектра вклад слабосвязанных супрамолекулярных состояний начинает доминировать. Развиваемая в рамках диссертационного исследования методика траекторных расчетов реализована в виде программного комплекса, входными данными для которого являются гладкие аппроксимации поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента. Еще одной важной особенностью представленной СИП одновременно для нескольких температур, что приводит к существенной экономии затраченного времени вычислений и компьютерных ресурсов. Результаты траекторного расчета спектров показывают хорошее согласие с известными экспериментальными данными для различных температур, что подтверждает эффективность предложенной методики.

В *третьей главе* диссертации детально рассмотрено влияние операторов магнитно-дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия на интенсивности колебательно-вращательного спектра поглощения запрещенной в электрически-дипольном приближении составной $\nu_2+\nu_3$ полосы молекулы CO_2 . Получены в замкнутой форме общие выражения для оценки вероятностей магнитно-дипольных переходов в линейной трехатомной молекуле. На примере молекулы CO_2 показано, что, в отличие от двухатомных молекул, для многоатомных молекул существенную роль может играть колебательная составляющая магнитного момента, которая может быть рассчитана квантово-химическими методами при помощи формализма атомных аксиальных тензоров. При помощи построенных *ab initio* методами квантовой химии поверхностей для чисто вращательного магнитного момента и проведенного вариационного расчета колебательно-вращательных волновых функций комбинирующих состояний рассчитаны значения интенсивностей магнитно-дипольных переходов $\nu_2+\nu_3$

составной полосы CO_2 . С уточненным учетом дополнительного вклада квадрупольных переходов, наблюдающихся в той же спектральной области, но имеющих отличающиеся правила отбора, суммарный спектр поглощения показывает хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Достоверность описанных в диссертации результатов обеспечивается контролем уровня самосогласования получающихся результатов на каждом этапе моделирования, выбором оптимальных для данного исследования теоретических методик и подходов, а также постоянным сравнением с имеющимися данными экспериментов.

Научная новизна и научная значимость данного диссертационного исследования связаны с широкими возможностями применения представленных результатов. Созданная оригинальная методика позволяет единообразно описывать спектры СИП для большого числа молекулярных систем, имеющих астрономическое и астрохимическое значение. Преимуществом развиваемого траекторного метода, в сравнении с методами, основанными на применении квантовой механики и молекулярной динамики, является возможность использования *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента, полученных методами квантовой химии высокого уровня, не ограничиваясь рассмотрением простейших систем с небольшим числом степеней свободы. Впервые теоретически рассчитанный спектр колебательно-вращательного магнитно-дипольного поглощения в CO_2 обнаруживает хорошее согласие с результатами экспериментальных измерений. Представленная методика может быть распространена и на другие многоатомные молекулы.

Публикации результатов диссертационной работы осуществлены в 5 статьях в высокорейтинговых международных рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science, RSCI. Автореферат правильно и с необходимой полнотой отражает содержание диссертации.

К работе имеются несколько *замечаний* носящих исключительно вопросительный, дискуссионно-рекомендательный характер:

1. Можно ли на основании проведенных Вами расчетов количественно разделить вращательную и трансляционную составляющую в наблюдаемом спектре СИП?

2. Насколько универсальна используемая Вами процедура десимметризации результатов классических расчетов?

3. Какова относительная доля чисто колебательного вклада в вероятности рассчитываемых Вами магнитно-дипольных переходов и как их точность зависит от достоверности используемой Вами ППЭ молекулы CO_2 ?

4. Можно ли использовать разрабатываемые Вами методики для оценки скорости радиационного охлаждения, скорости образования слабосвязанных атомно-молекулярных комплексов и “надтепловых” частиц в условиях межзвездной среды?

Сделанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает 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,
заведующий кафедрой лазерной химии
химического факультета
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Столяров Андрей Владиславович



23 ноября 2023 года

Контактные данные:

тел.:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.17 – «Математическая и квантовая химия»

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы д.1, стр. 3,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова», химический факультет, кафедра лазерной химии

Тел.: +

Подпись сотрудника МГУ имени М.В. Ломоносова
Столярова А.В. удостоверяю:



Лич
ЗА
2011.

ина Т.А.