

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 методам построения поверхностей потенциальных энергий и дипольного момента слабосвязанных комплексов и разработки методов расчета, в частности, ИК спектров столкновительно-индуцированного поглощения, но не ограничивается этим.

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.

Во введении указаны актуальность темы представленной в диссертации и степень разработанности подходов, используемых для достижения целей. Также во Введении заявлены объекты и предметы исследования, определены задачи, поставленные перед соискателем, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены методология

и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, апробация работы и публикации, в которых были изложены основные результаты по теме работы, указан личный вклад соискателя.

В первой главе рассмотрены общие методы и подходы к построению поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента для слабосвязанных комплексов. Обсуждены достоинства и недостатки различных квантово-механических методов расчета таких систем и используемых при этом базисов. Описан алгоритм учета ошибки перекрывания базисов (Basis set superposition error, BSSE). Показан метод расчета дипольного момента системы. Для верификации методов вычисления и проделанных расчетов предложено использовать полученные потенциальные энергии для вычисления вторых вириальных коэффициентов при различных температурах для систем, для которых имеются большой набор экспериментальных измерений. Также в этой главе было рассмотрено общее представление свойств комплексов в виде разложения в ряд по угловым функциям, а также применение такого разложения для систем атом – линейная молекула. На примере системы N_2-Ar , был произведен расчет вириальных коэффициентов, для чего была вычислена сетка потенциальных энергий при различных длинах связей молекулы N_2 , расстояний между атомами и углами поворота молекулы N_2 относительно оси, соединяющей центр N_2 и Ar . Для вычисления интегралов по углам было предложено использовать квадратуры. В конце главы произведено сравнение вычисленных вторых вириальных коэффициентов при различных температурах с многочисленными экспериментальными данными.

Во второй главе обсуждаются построение поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента для молекул симметрии T_d - $D_{\infty h}$ на основе рассмотренных выше разложения в ряд по угловым функциям. Также в этой главе рассматривается возможность уменьшения количества вычислений за счет учета свойств симметрии системы и введения квадратур, также с учетом симметрии. Были рассчитаны потенциальные поверхности и поверхности индуцированного дипольного момента для системы CH_4-N_2 с учетом дальнедействующих модельных вкладов в эти поверхности и фиксированными в равновесном состоянии молекулами метана и азота. Для тестирования расчетов были рассчитаны вторые вириальные коэффициенты при различных температурах, которые были сравнены с литературными экспериментальными величинами. Сравнение показало удовлетворительное согласие. Также были рассчитаны нулевой и второй спектральные моменты спектров индуцированного поглощения при различных температурах. Данные величины были сравнены с экспериментальными данными и с моментами, полученными из полуэмпирических потенциалов и поверхности дипольных моментов. Хотя обе рассчитанные кривые практически одинаково хорошо описывают экспериментальные данные, в поведении второго момента при низких температурах, где отсутствуют экспериментальные измерения, в теоретических кривых наблюдается сильная разница в их поведении. Автор утверждает, что его расчеты лучше описывают модели радиационного переноса в тропосфере Титана, чем с использованием полуэмпирических данных.

В третьей главе описывается построение многомерных потенциальных поверхностей, интерполирующих результаты квантово-

механических расчетов, на основе машинно-обучаемых нейронных сетей. Также было показано преимущество выбора в качестве моделей, описывающих конфигурацию молекулярной системы через так называемые дескрипторы, учитывающие свойства симметрии системы, в том числе по перестановки атомов, трансляцию и поворот как целого. Такой подход позволяет резко сократить количество расчетных точек, при сохранении точности воспроизведения потенциальной поверхности. Это позволяет направить освободившиеся ресурсы на вычисления систем с неравновесными конфигурациями мономеров. Данные модели были применены к системам N_2-Ar и CH_4-N_2 для вычисления их поверхности потенциальной энергии и, на основе ее, температурной зависимости второго вириального коэффициента. Для системы N_2-Ar были практически воспроизведены результаты, полученные в Главе 1, где также учитывались неравновесные конфигурации азота. Для системы CH_4-N_2 были получены результаты, которые более адекватно описывают экспериментальные данные. На примере воспроизводимости потенциальной поверхности этанола показано, что модели обучения, разработанные в данной работе гораздо более эффективны, чем описываемые в литературе. Также описаны принципы построения поверхности дипольного момента и приведен ее расчет для системы N_2-Ar .

В четвертой главе подробно описано моделирование спектров индуцированных столкновениями на основе траекторного подхода. Показано, каким образом можно вычислять временные функции корреляции и спектральные моменты. Последнее является достаточно важным, поскольку данная информация может быть получена непосредственно из экспериментально зарегистрированных спектров.

Также было указано, на необходимость проведения процедуры десимметризации спектров, полученных в классическом формализме. Также были описаны вычислительные аспекты расчетов корреляционных функций, как для связанных, так и несвязанных состояний.

В пятой главе приведен расчет спектров индуцированных столкновениями и сравнение с экспериментальными и литературными расчетными данными. Была рассчитана рототрансляционная полоса $\text{CH}_4\text{-N}_2$, произведено сравнение с экспериментальными нулевым и вторым моментами, полученными экспериментально, а также непосредственно с такими спектрами. Спектры, индуцированные столкновениями, в системе $\text{N}_2\text{-N}_2$ были сравнены с экспериментальными спектрами и другими расчетными спектрами. А спектры системы $\text{N}_2\text{-Ar}$ были рассчитаны в области рототрансляционной и фундаментальной полос. Также было произведено их сравнение с различными экспериментальными и теоретическими спектрами. Во всех случаях спектры, рассчитанные в данной работе, более адекватно описывали экспериментальные спектры по сравнению с другими расчетами. В конце главы обсуждено применение расчетов, проведенных в данной работе, для моделирования спектров светимости атмосферы Титана, и показано, что их использование приводит к наилучшему, среди описанных в литературе, согласию с наблюдениями спектрометра, установленного на аппарате Кассини.

В Заключении приведены основные результаты и выводы диссертационной работы. Они адекватно описывают результаты, представленные в работе.

Автореферат находится в соответствии с содержанием диссертации. Основные результаты диссертации апробированы на 8 международных и всероссийских научных конференциях и достаточно полно опубликованы в 4 статьях в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Безусловным **положительным качеством** диссертационной работы является применение разработанных методик для расчета экспериментально измеряемых величин конкретных систем и их сравнение с экспериментальными измерениями. Также, судя по соавторам некоторых работ, опубликованных по теме диссертации, соискатель ведет совместную работу с экспериментаторами, что можно только приветствовать.

В качестве **замечаний** можно отметить следующее:

1. Одним из важных достижений работы, даже вынесенным в основные положения, является предложение использования квадратур для вычисления интегралов. Однако в работе явно не прописано, почему выгодно использовать квадратуры. Возможно, автору это настолько очевидно, что он не захотел акцентировать на этом внимание, но, на мой взгляд, это было бы полезно.
2. По опыту общения с расчетчиками я знаю, что квантово-механические вычисления достаточно плохо предсказывают, в частности энергию на больших расстояниях между атомами, скажем больше 5 Å. Тем не менее, в работе для системы $N_2 - Ar$ потенциал рассчитывался вплоть до 15 Å, потенциал $CH_4 - N_2$ рассчитывался до 10 Å и только после этого

сшивался с модельными далекодействующими потенциалами. В связи с этим вопрос: насколько хорошо используемые уровни теории хорошо описывают потенциалы на дальних расстояниях? Например, насколько совпадают рассчитанный потенциал для $N_2 - Ar$ с упоминаемым эмпирическим потенциалом. И связанный с ним вопрос: насколько критичной является точность потенциала на больших расстояниях для вычисления вторых вириальных коэффициентов и спектров, индуцированных столкновениями?

3. Следующие замечания касаются опечаток и неудачных выражений:
- на странице 7 в первом абзаце упоминаются ИК неактивные молекулы, которые в ИК спектрах имеют узкие полосы поглощения;
 - в том же абзаце неявно утверждается, что континуум водяного пара имеет природу близкую с образованием полос, индуцированных поглощением, хотя, насколько мне известно, эта лишь одна из теорий, объясняющих этот континуум, но не полностью;
 - на стр. 19 после уравнения (1.9) фраза "... что интеграл в числителе (1.9) предполагает фиксированное положение центра масс димера." Видимо, подразумевает, что "использование интеграла в числителе..."
 - в уравнении (1.14) на стр. 21 вместо $(2j_2 + 2)$ должно быть $(2j_2 + 1)$;
 - на стр. 24 ниже уравнения (1.24) вместо "треугольного правила" следует написать "правило треугольников"
 - в подписи второго столбца Таблицы 1 на стр. 31 вместо $u_s = \cos \theta_s$ должно быть $\theta_s = \arccos u_s$
 - в предпоследнем абзаце стр. 34 вместо " $D_e = 97.32$ а.е." по-видимому, следует писать " $D_e = 97.32 \text{ cm}^{-1}$ "
 - в разных местах текста расстояние измеряется то a_0 , без указания, что это радиус Бора (например, стр. 63), то в а.е. (например, на стр. 70).

Хорошо бы в рамках одной работы использовать одни и те же единицы;

- на Рисунке 2.9 на стр. 72 на двух связанных панелях точки, относящиеся к одним работам, обозначены разными символами, что затрудняет сравнение этих панелей;

- на стр. 81 при описании функции s в уравнении (3.5), использован некий многочлен. Хотелось бы получить некоторые пояснения, откуда взялись его коэффициенты;

- на стр. 89 фраза "с эффективными обратными термодинамическими температурами $\beta_{eff}^{CH_4}$ и $\beta_{eff}^{N_2}$ равными 500 К" составлена несколько коряво, например, поскольку обратная температура должна измеряться в обратных Кельвинах;

- на стр. 141 – 142 в предложении "Так как в гармоническом приближении $\langle v'|v'' \rangle = \delta_{v',v''}$ и $\langle v'' | \xi | v' \rangle = 0$, если $|v'' - v'| = 1, \dots$ ", по-видимому, есть несколько опечаток и логических ошибок: в разности модуля одно из слагаемых должно быть v' , во-вторых, это вено не только для гармонического осциллятора (по-крайней мере, первое утверждение), и в-третьих, второе равенство нулю, скорее должно быть неравенством нулю при последнем условии;

- на стр. 145 утверждается, что молекула CH_4 не имеет полос поглощения в области 200 см^{-1} только потому, что она не имеет постоянного дипольного момента. Контр-пример: молекула CCl_4 также не имеет постоянного дипольного момента, однако имеет весьма сильные полосы в этой области. Скорее тут разговор должен вестись о том, что CH_4 достаточно легкая, чтобы иметь колебательный спектр в

этой области, и не имеет дипольного момента, чтобы иметь вращательный спектр поглощения в этой области.

Сделанные замечания, безусловно, не влияют на сделанные в диссертации выводы и на общую высокую оценку работы соискателя. 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:

кандидат физико-математических наук (01.04.05 – оптика), доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования “Санкт-Петербургский государственный
университет”, доцент кафедры молекулярной спектроскопии

Асфин Руслан Евгеньевич

01.12.2023

Контактные данные:

Тел.: [redacted] e-mail: [redacted]

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 01.04.05 – “Оптика”

Адрес места работы:

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9

Тел.: +7 (812) 363-66-36; e-mail: spbu@spbu.ru

Личную п
Р.Е. Асф
завер
И.О. начальника отдела
И.И. Константинова

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>