

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

Диссертации посвящена развитию универсальных методов построения гладких и высокоточных аппроксимаций *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента слабосвязанных систем и их внедрению в расчеты спектров столкновительно-индуцированного поглощения в рамках классического формализма для количественного описания радиационных свойств атмосфер астрофизических объектов.

Актуальность. Диссертационная работа А. А. Финенко посвящена развитию методов построения *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента слабосвязанных комплексов для расчета спектров индуцированного поглощения методом классических траекторий. Основным объектом, на моделирование которого направлена настоящая работа, является бинарная составляющая в ИК спектрах атмосферных газов, индивидуальные молекулы которых лишены постоянного дипольного момента. В результате межмолекулярных взаимодействий индуцируется дипольный момент, ответственный за возникающее поглощение в области дипольно-запрещенных полос. Столкновительно-индуцированное поглощение в миллиметровом и дальнем инфракрасном диапазонах вносит существенный вклад в радиационный баланс плотных планетных атмосфер, холодных белых карликов и аккреционных дисков. Для моделирования спектров индуцированного поглощения в настоящей работе используется метод классических траекторий, зарекомендовавший себя как мощный и надежный инструмент исследования спектральных молекулярных

характеристик. Вследствие сложности экспериментального изучения индуцированного поглощения, совершенно логично использование теоретического моделирования в широком температурном интервале для удовлетворения запроса со стороны практических атмосферных приложений, что и обуславливает актуальность проведенного в диссертационной работе исследования.

Общая характеристика работы.

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 дано общее описание представлений поверхностей энергии и дипольного момента слабосвязанных систем в виде рядов по угловым функциям. На примере простейшей системы, состоящей из симметричной линейной молекулы (N_2) и атома (Ar), рассмотрены симметричные ограничения на элементы углового разложения.

Представленные в первой главе соображения развиваются **во второй главе** для систем симметрии $T_d-D_{\infty h}$, рассматривая в качестве примера молекулярную пару CH_4-N_2 . Диссертантом описан систематический подход к построению набора угловых функций, согласованных по симметрии с рассматриваемой молекулярной системой. Впервые в настоящей работе была учтена симметрия системы в задаче выбора квадратурной сетки, в узлах которой проводятся квантово-химические расчеты энергии и дипольного момента. В результате использования адаптированных по симметрии угловых функций и квадратурной сетки достигается многократное сокращение числа необходимых *ab initio* расчетов.

Ставшие популярными в последнее десятилетие алгоритмы машинного обучения, в частности нейронные сети, применяются в главе 3 к построению моделей потенциальной энергии и индуцированного диполя. Набор перестановочно-инвариантных многочленов используется в качестве входных данных для машинно-обучаемого алгоритма. Рассмотрено несколько вариантов усечения полного набора многочленов для учета специфики описания характеристик слабосвязанной системы. Кроме того, рассмотрена модификация переменных инвариантных многочленов с целью количественно точного описания дальнедействующего поведения энергии и диполя. Точность и производительность развитой схемы аппроксимации энергии сравниваются на примере набора *ab initio* данных для молекулы этанола, рассматриваемой в качестве системы сравнения для большого числа машинно-обучаемых моделей.

Вычислительный подход к расчету спектров столкновительно-индуцированного поглощения при помощи метода классических траекторий описан в главе 4. Результаты применения описанного подхода к моделированию индуцированных полос в системах N_2 -Ar и CH_4 - N_2 представлены в главе 5. Для обеих систем продемонстрировано удовлетворительное согласие с профилями, измеренными в лабораторных условиях, в области рототрансляционной полосы, а для системы N_2 -Ar – в области фундаментального колебания N_2 . Рассчитанные профили индуцированных полос были использованы совместно с атмосферной моделью для моделирования инфракрасных спектров светимости в условиях атмосферы Титана. Была предложена полуэмпирическая схема коррекции расчетных профилей для достижения согласия с астрофизическими наблюдениями, выполненными аппаратом Кассини.

В приложении приводятся пояснения к методу собственных функций и преобразования углов между лабораторной и подвижной системами координат для случаев комплексов атом-линейная молекула и нелинейная молекула-линейная молекула.

В заключении изложены основные выводы и результаты, полученные в работе.

К основным научным результатам, полученным автором рецензируемой работы, с моей точки зрения можно отнести следующие:

1. Развита метод построения потенциальных поверхностей энергии и дипольного момента слабосвязанных молекулярных комплексов в рамках машинно-обучаемого метода PIP-NN, использующего модели нейронных сетей, что является одной из фундаментальных задач спектроскопии и физической химии для моделирования термодинамических, кинетических и спектральных свойств атомных и молекулярных систем.
2. Рассчитаны спектры столкновительно-индуцированного поглощения ван-дер-Ваальсовых комплексов $\text{CH}_4\text{-N}_2$ и $\text{N}_2\text{-Ar}$, являющихся важными в астрофизических приложениях, на основе проведенных высокоточных квантово-химических неэмпирических методов.

Научная и практическая значимость результатов работы определяется, прежде всего, их направленностью на создание эффективных вычислительных алгоритмов моделирования столкновительно-индуцированного поглощения, применимых в задачах газоанализа, для массовых радиационных расчетов при моделировании климата. Кроме того, следует отметить, что включение результатов данной диссертационной работы в последнюю версию международной базы молекулярных спектроскопических

данных HITRAN2020 свидетельствует также о высоком уровне научной и практической значимости и **достоверности** полученных результатов.

Результаты работы могут быть использованы в Институте оптики атмосфера СО РАН, Институте физики атмосферы РАН, Институте спектроскопии РАН, Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, в Томском государственном университете.

Автореферат находится в соответствии с содержанием диссертации, основные результаты которой 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. (физико-математические науки).

Недостатки и замечания. К сожалению, диссертационная работа Финенко А. А. не лишена недостатков. Отмечу следующие из замеченных:

1. Следовало было бы обсудить перспективы применения развитой модели машинного обучения для описания спектров высокого и сверхвысокого разрешения молекул и молекулярных комплексов для высоковозбужденных колебательных состояний до 10000 см^{-1} и выше. В настоящее время для интерпретации экспериментальных спектров и проведения предсказательных расчетов для этих спектральных диапазонов требуется развитие новых моделей.

2. Имеют место опечатки:

- в формуле (1.8) пропущен знак (-);
- в п.1.2. стр 7 написано *...для оценки термодинамическим свойством является...*;
- в п. 1.3 (1.11) – это циклические координаты, а не сферические;

- с. 89, последняя строка: пропущен предлог в *...исходя плотности вероятности...*;
- с.100 (строка 6 сверху): *...соответствуют с результатами...*;
- На рис. 5.3,5.4, 5.6-5.8 и 5.10, 5.11 не указаны погрешности экспериментальных измерений, что затрудняет оценку точности расчета.

Тем не менее, отмеченные недостатки не снижают оценки диссертации.

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 (01.04.05 – оптика)

Физический факультет федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования “Национальный исследовательский Томский государственный университет”, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, доцент

Черепанов Виктор Николаевич

15.11.2023

Контактные данные:

Тел.: e-mail:

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

Адрес места работы:

634050, г.Томск, пр. Ленина, 36

Тел.: (3822) 529 585; e-mail: rector@tsu.ru

Подпись сотрудника Томского государственного университета
Черепанова В. Н. удостоверяю:



Ю
ЗЕД
В