

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
Мешкова Владимира Владимировича
на тему: «Моделирование высокоточных межатомных потенциалов на
основе спектроскопических и квантовохимических данных»
по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Актуальность избранной темы определяется растущими требованиями к точности расчёта межатомных потенциалов (кривых потенциальной энергии двухатомных молекул). Несмотря на то, что нахождение таких кривых является классической задачей квантовой механики молекул, имеющиеся неэмпирические (*ab initio*) методы, реализованные в современных пакетах квантовохимических расчётов, не обеспечивают точность вычисления потенциальных кривых, необходимую в многочисленных приложениях — например, спектроскопии двухатомных молекул (в т.ч. прецизионной субдоплеровской лазерной спектроскопии), теории столкновений (и, как следствие, термодинамике и кинетике различных физико-химических процессах в атомарных газах и плазме), а также в астрохимии и астрофизике. Альтернативный подход к расчёту межатомных потенциалов — обратная спектроскопическая задача — связана с численной оптимизацией по большому количеству параметров искомого модельного потенциала; в случае потенциала нестандартной формы их количество возрастает. Кроме того, обратная задача использует огромные массивы входных экспериментальных спектроскопических данных, что требует на каждом шаге оптимизационного алгоритма решать искать спектр радиального (колебательного) оператора Шрёдингера в большом диапазоне колебательных и вращательных собственных значений.

Разработанный в диссертации подход, связанный с комбинированием *ab initio* расчётов и обратной спектроскопической задачи позволяет использовать достоинства обоих методов для эффективных и высокоточных

расчётов межатомных потенциалов, поэтому актуальность исследования не вызывает сомнений.

Новизна представленных в диссертации результатов состоит в (i) нахождении эффективной параметризации межатомного потенциала, сочетающей правильное поведение на бесконечности с возможностью аппроксимации потенциалов, имеющих нестандартную (немонотонную) форму; (ii) построении эффективного алгоритма численного интегрирования радиального уравнения Шрёдингера, учитывающего специфику поведения колебательных волновых функций молекулярных состояний; (iii) получении высокоточных потенциалов взаимодействия между щелочными атомами, дающих правильное (в отличие от имеющихся в литературе вариантов) поведение при малых межъядерных расстояниях; (iv) получении парных потенциалов взаимодействия щелочных атомов с молекулой метана, что потенциально имеет важные применения в физике лазеров.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается, во-первых, уже самой постановкой обратной спектроскопической задачи — т.е. в диссертации построены конкретные межатомные потенциалы, воспроизводящие экспериментально наблюдаемые вращательно-колебательные спектры молекул щелочных димеров со спектроскопической точностью. Во-вторых, диссертация удовлетворяет всем стандартным критериям обоснованности научных выводов — ясностью исходных положений, корректностью теоретических рассуждений и математических доказательств, а также подкреплением этих выкладок результатами численного моделирования. Кроме того, следует отметить, что результаты диссертации опубликованы в 7 (семи) ведущих международных журналах по физике и физической химии (из которых 6 входят в 1й/ю квартиль Web of Science / Scopus).

В процессе чтения диссертации возникли следующие **замечания и вопросы**.

1. Общий вопрос: само понятие межатомного потенциала (молекуляр-

ного терма) предполагает выполнение адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера. Вопрос: не получается ли, что достигаемая в работе точность расчёта молекулярных термов превышает точность самого приближения Борна–Оппенгеймера?

2. В формуле (1.13) на стр. 17 разложение ведётся по степеням y_p , а в формуле (1.15) — по степеням y_1 . На что влияет выбор небольшого натурального числа p ?
3. Стр. 22, 5я и 9я строки сверху: вместо ξ^2 должно быть χ^2 .
4. С точки зрения математики не вполне последовательно обозначать функции (1.27) и (1.28) одной буквой. Функция (1.27) — это функция (1.28) от аргумента $z(r)$.
5. Формула (2.37) и строчка над нею: нельзя писать, что какая-либо физическая величина приближённо равна нулю или много больше нуля. Она может быть много меньше (или больше) некоторой *другой физической величины* (такой же размерности; либо единицы в случае, если сравниваемая величина безразмерна). Для нахождения таких *других величин* можно провести следующие рассуждения. Введём обозначение $k = k(r) = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]}$. Тогда (2.34) запишем как $y(r) = \int_{r_0}^r k(r) dr$. Из (2.35) получаем производную $r' = r'_y = \frac{dr}{dy} = \frac{1}{k}$. Нам понадобятся производные от $k(r)$ по r :

$$k' = \frac{dk}{dr} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot \frac{dV}{dr} \cdot \frac{1}{k} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{V'}{k}; \quad (\text{R.1a})$$

$$k'' = \frac{d^2k}{dr^2} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{V'}{k} \right)' = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{V''}{k} - \frac{V'k'}{k^2} \right). \quad (\text{R.1b})$$

В (2.19) входят высшие производные от r по y :

$$r'' = \frac{d^2r}{dy^2} = \left(\frac{dr}{dy} \right)'_r \cdot r'_y \quad \text{и} \quad r''' = \frac{d^3r}{dy^3} = \left(\frac{dr^2}{dy^2} \right)'_r \cdot r'_y, \quad (\text{R.2})$$

а точнее — их отношения к $r' = r'_y$, которые в соответствии с (R.2) равны

$$\frac{r''}{r'} = \left(\frac{1}{k} \right)'_r = -\frac{k'}{k^2} = -\frac{2\mu V'}{\hbar^2 k^3}; \quad (\text{R.3a})$$

$$\begin{aligned} \frac{r'''}{r'} &= \left(-\frac{k'}{k^3} \right)'_r = -\frac{k''}{k^3} + \frac{3(k')^2}{k^4} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{V''}{k^4} \frac{V'k'}{k^5} \right) + 3 \left(\frac{2\mu V'}{\hbar^2 k^3} \right)^2 = \\ &= -\frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\frac{V''}{k^4} + \frac{2\mu (V')^2}{\hbar^2 k^6} + 3 \cdot \frac{2\mu (V')^2}{\hbar^2 k^6} \right] = \\ &= -\frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\frac{V''}{k^4} + \frac{8\mu (V')^2}{\hbar^2 k^6} \right]; \end{aligned} \quad (\text{R.3b})$$

При получении окончательных выражений (R.3) использовались соотношения (R.1).

Малость $F(y)$ в (2.19) записывается не как приближительное равенство нулю, но как малость по сравнению с единицей (поскольку F безразмерна):

$$|F(y)| = \left| \frac{r'''}{2r'} - \frac{3}{4} \left(\frac{r''}{r'} \right)^2 \right| \ll 1. \quad (\text{R.4})$$

Условие (R.4) будет выполнено, если малы оба входящих в него слагаемых :

$$\left| \frac{r'''}{2r'} \right| \ll 1 \quad \text{и} \quad \left| \frac{r''}{r'} \right| \ll 1. \quad (\text{R.5})$$

Рассмотрим второе из условий (R.5). С помощью (R.3a) его можно записать в виде

$$\frac{2\mu}{\hbar^2} V' \ll k^3. \quad (\text{R.6a})$$

При выполнении условия (R.6a) второе слагаемое в квадратных скобках в последнем выражении (R.3b) будет малым (и его можно не учитывать), поэтому первое из условий (R.5) может быть записано как

$$\frac{\mu}{\hbar^2} V'' \ll k^4. \quad (\text{R.6b})$$

Таким образом, вместо условия (2.37) надо записать условия (R.6):

$$\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]} \gg \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{dV(r)}{dr}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{R.7a})$$

$$\sqrt{\frac{\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]} \gg \left(\frac{\mu}{\hbar^2} \frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)^{\frac{1}{4}}. \quad (\text{R.7b})$$

6. Стр. 49, 8я строка снизу. Откуда следует утверждение «Три потенциала с $n = 6, 5$ и 4 имеют по 15 связанных уровней. Потенциал с $n = 3$ имеет 301 уровень»? Это эмпирический факт, справедливый именно для приведённых в Таблице 2.2 энергий диссоциации \mathcal{D}_e ? Чем был обусловлен выбор этих значений энергии?
7. Раздел 2.1.7: в 1м абзаце на стр. 52 сказано: *определить оптимальные параметры можно минимизируя ошибку расчёта энергий*, а на стр. 54 (2я строчка сверху) говорится, что *точность вычисления энергий в данном случае не имеет значения*. Как соотносятся эти фразы? Возможно, термины «точность» и «погрешность» здесь имеют разные значения?
8. Стр. 68, 9я строка сверху: *сшивании волновой функции с асимптотическим рядом 2.59* — лучше сказать «с асимптотической (2.59)», т.к. она содержит лишь один член.
9. Раздел 3.1.3, стр. 75: определённое убывание коэффициентов β действительно видно из Таблиц 3.2, 3.4, 3.6, 3.10. Вопрос: сильно ли поменяются эти коэффициенты, если в разложении функции (1.33) взять немного большее количество слагаемых? Как уменьшается среднеквадратическая невязка для межатомного потенциала при росте количества аппроксимационных слагаемых в (1.33)?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Автореферат и опубликованные статьи правильно передают основные научные положения, результаты и выводы, приведенные в диссертации. Диссертация отвечает требованиям, установлен-

ным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации 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. Таким образом, соискатель Мешков Владимир Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры математической физики и информационных технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)

Чернов Владислав Евгеньевич

дата подписания: 10.11.2022

Контактные данные:

тел.: +79 1, e-mail: wl .com

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 01.04.05 – «Оптика»

Адрес места работы:

394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»), кафедра математической физики и информационных технологий. Тел.: +7 (473) 220-75-21, e-mail: office@main.vsu.ru

Подпись Чернова В.Е. уд
И.О. начальника отдела кадров

Демченко А.А.

