

ОТЗЫВ
официального оппонента
о диссертационной работе Чан Сюаньхао «Систематические
неэмпирические прямые методы описания колебательно-вращательных
состояний полужестких молекул на основе методов возмущений»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Последние десятилетия ознаменованы бурным развитием и повсеместным внедрением в практику физико-химических исследований методов, в основу которых положены фундаментальные концепции теории электронного строения вещества. В частности, практически во всех современных спектроскопических работах интерпретация наблюдаемых спектров проводится при непосредственном или косвенном использовании результатов квантово-химических расчетов. Будучи выполненными на должном теоретическом уровне, эти расчеты с высокой точностью описывают важнейшие характеристики молекулярных спектров, являясь таким образом незаменимым инструментом исследования. Между тем, в теоретической молекулярной спектроскопии до сих пор все еще не преодолен некий разрыв между очень высоким потенциалом возможностей, достигнутым современными методами решения электронного уравнения Шрёдингера, и возможностями методов решения квантово-механической задачи о внутримолекулярной динамике ядер, т.е. о колебательно-вращательных состояниях молекулы (или, в общем случае, об электронно-колебательно-вращательных состояниях). Дело в том, что вариационные методы, в принципе способные обеспечить достижение высокой точности решения этой задачи, по ряду известных причин ограничены в своем применении лишь небольшими молекулами, содержащими не более шести-семи атомов. При решении задач такого рода для более крупных молекул обычно обращаются за помощью к методам колебательной теории возмущений второго порядка.

Эти достаточно простые и испытанные теоретические инструменты ныне внедрены во всех популярных пакетах квантово-химических программ. К сожалению, второй порядок теории возмущений не всегда способен обеспечить достаточно высокую точность результатов, особенно для высоковозбужденных состояний. Решением проблемы может быть применение более высоких порядков теории возмущений. Однако последние более трудны в реализации и в настоящее время гораздо менее доступны широким кругам исследователей. Поэтому диссертационная работа Чан Сюаньхао, посвященная развитию эффективных методов прецизионного описания колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул с применением высоких порядков теории возмущений, чрезвычайно **актуальна**. Её результаты являют собой важный и продуктивный шаг на пути широкого внедрения в теорию и практику колебательно-вращательной спектроскопии эффективных приемов и методов, основанных на применении высоких порядков теории возмущений. Тем самым эта работа способствует достижению взаимной согласованности уровней решения электронного и ядерного уравнений Шрёдингера и таким образом вносит заметный вклад в решение фундаментальной проблемы достаточно точного квантово-механического описания молекулярных спектров.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и списка литературы, который содержит 140 наименований. Работа изложена на 117 страницах.

Во введении обоснована необходимость проведения планируемого исследования. Сформулированы цели и задачи диссертационной работы, их научная новизна и практическая значимость. Перечислены положения, выносимые на защиту.

В **первой** главе описаны принципы реализации в теории колебательно-вращательных состояний молекул метода возмущений, базирующегося на схеме контактных преобразований. Рассмотрены способы оценки порядка малости в рамках теории возмущений и выбора соответствующих этому

порядку генераторов контактных преобразований. Предложено нормальное упорядочение операторов углового момента и D-функций Вигнера для выполнения преобразований гамильтониана и оператора дипольного момента.

Во **второй** главе представлен детальный обзор способов колебательного ресуммирования с применением аппроксимантов Паде–Эрмита. Дано развитие методу анализа колебательных состояний молекул, содержащих вырожденные нормальные моды, в рамках теории возмущений Релея–Шрёдингера для вырожденных состояний.

В **третьей** главе описаны результаты решения прямой колебательно-вращательной задачи для полужёсткой молекулы диоксида серы, полученного по теории возмущений с помощью вычислительной схемы, описанной автором в первой главе, с включением всех поправок вплоть до шестого порядка малости. Вычислены эффективные спектроскопические постоянные основного и возбужденных колебательных состояний, а также волновые числа и интенсивности колебательно-вращательных переходов. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментом и с известными из литературы теоретическими значениями.

Четвертая глава посвящена применению метода колебательного ресуммирования к исследованию резонансной структуры колебательно-вращательного спектра молекулы ацетилена. Впервые дано строгое теоретическое обоснование причин проявления в этом спектре колебательных резонансов.

В заключение перечислены важнейшие результаты работы и сформулированы выводы.

Достоверность результатов работы, надежность и обоснованность итоговых выводов и рекомендаций обусловлена применением в ней высокоэффективных приемов и методов, разработанных автором на очень высоком теоретическом уровне. Достоверность подтверждается согласием

результатов моделирования спектров молекул ацетилена и диоксида серы с имеющимися экспериментальными данными.

Итак, совокупность упомянутых выше результатов диссертационной работы Чан Сюаньхао представляет собой заметное научное достижение в теории колебательных состояний молекул, вносящее важный вклад в решение фундаментальной проблемы достаточно точного теоретического описания молекулярных спектров.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Материалы работы достаточно полно представлены в 7 публикациях автора в ведущих российских и зарубежных журналах.

Работа не лишена недостатков. Считаю полезным высказать следующие замечания.

1) К сожалению, в своей диссертации автор почему-то не процитировал недавнюю работу J. Koput «Ab Initio Potential Energy Surface and Vibration-Rotation Energy Levels of Sulfur Dioxide», *Journal of Computational Chemistry*, 2017, **38**, 892–900. Между тем, работа важная. В ней впервые в очень высоком приближении современной теории электронного строения вещества (CCSDTQ/CBS) выполнены расчеты коэффициентов ангармонического силового поля вплоть до восьмой степени, а также ряда спектроскопических констант и уровней колебательной энергии молекулы SO₂. В результате для этой молекулы было впервые достигнуто количественное согласие *ab initio* теории с экспериментом. Вместо проверки вновь развитой вычислительной методологии на примере силового поля молекулы SO₂, полученного на крайне скромном теоретическом уровне (MP2/TZ), диссертанту следовало бы использовать силовое поле из указанной выше работы. Это избавило бы его от сомнений, относить ли некоторые расхождения результатов его расчетов на счет недостатков построенной им вычислительной схемы, или же на счет невысокой точности решения электронной задачи.

2) Вызывает сомнение качество поверхности дипольного момента молекулы SO_2 , использованной диссертантом в его расчетах. Чтобы получить хотя бы приближенное представление об этом качестве, хотелось бы увидеть сравнение равновесного дипольного момента молекулы, рассчитанного диссертантом, с соответствующей величиной, известной из эксперимента. Такое сравнение в диссертации, к сожалению, не приведено.

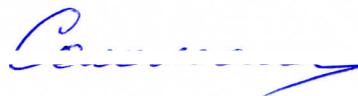
Эти замечания ни в коей мере не умаляют достоинства и значимость диссертационного исследования Чан Сюаньхао. По своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов эта работа отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М. В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (по физико-математическим наукам), а именно следующим её направлениям: «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и «Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул», а также критериям, определенным в пп. 2.1–2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова». Диссертация 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 Чан Сюаньхао заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:
профессор, доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник кафедры физики
факультета неорганической химии и технологии

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»

Соломоник Виктор Геннадьевич



9 июня 2023 г.

Контактные данные:

тел.: _____, e-mail: _____

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.04 – «Физическая химия»

Адрес места работы:

153000, г. Иваново,

Шереметьевский проспект, 7.

тел.: +7 (4932) 32-92-41, e-mail: rector@isuct.ru

<http://www.isuct.ru>

