

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук Добролюбова Егора Олеговича на тему:
«Реализация колебательно-вращательной теории возмущений высоких порядков и интерпретация спектров высокого разрешения ^{13}C -дифторхлорметана в области $770\text{--}805\text{ см}^{-1}$ » по специальности 1.4.4.
Физическая химия (физико-математические науки)

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа Добролюбова Егора Олеговича посвящена актуальной проблеме современной теоретической молекулярной спектроскопии – развитию и реализации методов колебательно-вращательной (КВ) теории возмущений высокого порядка с целью неэмпирического предсказания спектроскопических параметров многоатомных молекул и интерпретации их экспериментальных инфракрасных спектров высокого разрешения.

Актуальность темы определяется потребностями международных спектральных баз данных – HITRAN, GEISA и ExoMol, – широко применяемых для дистанционного зондирования атмосферы Земли, контроля выбросов озоноразрушающих и климатически активных газов, а также при изучении атмосфер экзопланет и межзвёздных молекулярных облаков. Надёжность этих приложений напрямую зависит от полноты и точности хранящихся в базах параметров КВ-переходов. Для молекулы дифторхлорметана (HCFC-22 , CHClF_2) – озоноразрушающего хладагента второго поколения – и особенно для её ^{13}C -изотополога $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ соответствующие спектральные данные в литературе практически отсутствовали, что и обуславливает прямую практическую значимость настоящего исследования.

Теоретическую и методическую основу диссертации составляют: каноническая теория возмущений Ван-Флека (CVPT) в 4-м и 6-м порядках, операторный подход к расчёту эффективных операторов дипольного момента, а также метод ресуммирования высокопорядковых расходящихся рядов теории возмущений Релея-Шрёдингера посредством аппроксимации Эрмита-Паде. Работа выполнена в рамках научной школы кафедры квантовой химии МГУ и логично укладывается в общую канву их работ.

II. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Текст диссертации содержит все необходимые структурные элементы. Во введении обоснована актуальность работы, степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи, выделены объект и предмет исследования, указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы, степень достоверности и апробация результатов, обозначен личный вклад автора. Объём диссертации составил 136 страниц; работа включает 16 рисунков, 18 таблиц и 155 библиографических ссылок.

Первая глава представляет собой детальное теоретическое введение в КВ-спектроскопию полужёстких молекул. Последовательно изложены: гамильтониан Ватсона в нормальных координатах, формализм операторов рождения и уничтожения (вторичного квантования), двухстадийная процедура канонических CVPT-преобразований Ван-Флека, техника нормального упорядочения операторных произведений, а также операторная теория возмущений для эффективного оператора дипольного момента. Значительное место занимает обсуждение аналитических свойств рядов теории возмущений Релея-Шрёдингера (точки ветвления, теорема Дарбу, теорема Каца), создающее строгую математическую основу для метода ресуммирования. Теоретическая глава написана аккуратно и опирается как на

классические монографии (Паппушек и Алиев; Бункер и Йенсен; Калифано), так и на оригинальные работы научной группы соискателя.

Вторая глава посвящена предсказанию колебательных резонансов и полиадных структур. В первом разделе проведён анализ резонансных взаимодействий изотопологов $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ и $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ на основе *ab initio* силовых полей уровня CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z или cc-pVTZ с применением CVPT4. Во втором разделе выполнен систематический анализ колебательных резонансов шести изотопологов карбонилсульфида (OCS) методом ресуммирования рядов теории возмущений Релея-Шрёдингера через аппроксимации Эрмита-Паде.

Третья глава посвящена неэмпирическому расчёту эффективных операторов дипольного момента и интенсивностей КВ-переходов на примере молекул SO_2 и D_2O . Двухстадийная операторная теория возмущений Ван-Флека с учётом вращательной редукции обеспечивает включение нерезонансных поправок второго порядка к дипольным производным, что приводит к заметному улучшению согласия предсказанных интенсивностей с данными HITRAN, особенно для слабых переходов (комбинационные полосы, горячие переходы).

Четвёртая глава посвящена интерпретации экспериментального ИК-спектра высокого разрешения смеси изотопологов дифторхлорметана в диапазоне $770\text{--}805\text{ см}^{-1}$. С применением метода комбинационных разностей, диаграмм Лумиса-Вуда и разработанного авторского программного комплекса для молекулы $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ идентифицировано более 3750 КВ-переходов полосы ν_4 , определены спектроскопические константы эффективного гамильтониана, уточнены ротационные постоянные основного состояния. Точность воспроизведения экспериментальных частот ($\text{RMSD} \sim 0.01\text{--}0.02\text{ см}^{-1}$) соответствует современному уровню высокоразрешающей молекулярной спектроскопии.

Заключение содержит чёткую и полную формулировку основных результатов, соответствующую поставленным задачам. Автореферат соответствует содержанию диссертационной работы.

III. НАУЧНАЯ НОВИЗНА И ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ

Положения, выносимые на защиту, достоверны и обоснованы. Научная новизна диссертации состоит в следующем:

1. Впервые выполнен полный КВ-анализ полосы ν_4 молекулы $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ в области $770\text{--}805\text{ см}^{-1}$: идентифицировано более 3750 переходов, получены константы эффективного гамильтониана, пригодные для включения в базы данных HITRAN/GEISA.
2. Разработана и реализована методика неэмпирического предсказания резонансных взаимодействий в молекуле карбонилсульфида (C_s , 9 нормальных мод) с использованием CVPT4/CVPT6 на основе расчётов уровня SR-CCSD(T)/cc-pVQZ.
3. Впервые применена двухстадийная операторная теория возмущений для расчёта интенсивностей КВ-переходов молекул SO_2 и D_2O с явным учётом нерезонансных поправок второго порядка к оператору дипольного момента; показано существенное улучшение предсказания слабых переходов по сравнению с однопорядковым приближением.
4. Показана эффективность ресуммирования рядов теории возмущений Релея-Шрёдингера через аппроксиманты Эрмита-Паде для систематической интерпретации полиадных структур шести изотопологов OCS, включая малоизученные редкие изотопологи.

Работа выполнена на высоком научно-методическом уровне. Достоверность результатов обеспечивается: применением верифицированных *ab initio* методов (SR-CCSD(T), корреляционно-согласованные базисы

Даннинга); строгой самосогласованностью формализма CVPT в рамках программных комплексов MOL_CT, TENSOR, MIRS; количественным согласием предсказанных интенсивностей с данными HITRAN; высокоточным воспроизведением экспериментального спектра эффективными гамильтонианами; соответствием предсказанных резонансных взаимодействий и полиадных паттернов обширным литературным данным.

IV. ПУБЛИКАЦИИ И АПРОБАЦИЯ

Основное содержание работы представлено в 3 научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базе данных Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index», в том числе в журналах «Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer», «Вестник Московского университета. Серия 2: Химия», «Moscow University Chemistry Bulletin». Результаты работы доложены на нескольких ведущих международных и всероссийских конференциях, в том числе 28th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Дижон, Франция, 2023), 29th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Кёльн, Германия, 2025).

V. ЗАМЕЧАНИЯ И ВОПРОСЫ К СОИСКАТЕЛЮ

Наряду с несомненными достоинствами работы рецензент считает необходимым высказать следующие замечания.

Замечание 1. На с. 21 при введении операторов рождения и уничтожения нормальных мод приведены их явные выражения через нормальные координаты и сопряжённые импульсы, однако коммутационные соотношения для операторов различных мод явно не записаны. Поскольку весь последующий формализм нормального упорядочения и построение

ангармонического гамильтониана в нормальных произведениях непосредственно опираются на эти соотношения, их явное указание представляется необходимым для внутренней строгости изложения. Помимо этого, возникает смежный вопрос: относительно какого вектора «физического вакуума» определена процедура нормального упорядочения в использованном варианте CVPT-формализма? Как «гармонический вакуум», используемый в программном комплексе MOL_CT, соотносится с формальным определением нормального произведения в смысле теории поля?

Замечание 2. В разделе 2.2.4, посвящённом анализу изотопологов OCS, автор констатирует согласие вычисленных уровней энергии с данными HITRAN2024 с погрешностью $< 0.01 \text{ см}^{-1}$. Вместе с тем в базе HITRAN наряду с ИК-частотами, характеристическая точность которых составляет 10^{-3} – 10^{-2} см^{-1} , содержатся также уровни, полученные из микроволновых и суб-доплеровских измерений с точностью $\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} см^{-1} . Для нерезонансных уровней достигаемая в рамках теории возмущений Релея-Шрёдингера точность закономерно хуже, чем для резонансных, где вариационные расчёты также не дают принципиально лучших результатов. В связи с этим представляется методологически важным разграничить в тексте анализ точности для уровней вблизи резонансов и вдали от них, чтобы формулировка «согласие с HITRAN» не создавала ложного впечатления о равноценном воспроизведении всего массива данных.

Замечание 3. В работе для расчёта силового поля использовался однодетерминантный вариант связанных кластеров – SR-CCSD(T) (single-reference CCSD(T)). Поскольку существует принципиально отличный подход связанных кластеров с многомерным модельным пространством MR-CCSD(T), применимость SR-подхода к рассматриваемым системам следовало бы явно обосновать или прокомментировать. Для молекул $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$, OCS, SO_2 и D_2O однодетерминантное приближение с высокой вероятностью оправдано, однако явная аргументация в тексте отсутствует. Одновременно

возникает вопрос о вкладе пертурбативных тройных возбуждений: можно ли на основании проведённых расчётов сформулировать вывод о критичности члена (Т) для воспроизведения кубических и квартичных силовых постоянных изученных систем?

Замечание 4. Молекула CHClF_2 содержит атом хлора ($Z = 17$), для которого скалярные релятивистские поправки к константам электронной структуры принципиально ненулевые. В диссертации не обсуждается оценка вклада релятивистских эффектов в предсказываемые частоты. Оппонент предлагает соискателю прокомментировать, при каком уровне точности и для каких типов констант данными эффектами допустимо пренебречь в настоящей задаче.

Замечание 5. При расчётах CHClF_2 применялись базисные наборы семейства Даннинга как без диффузных функций, так и с таковыми. Это разграничение зафиксировано в тексте диссертации, но явный методологический вывод о роли диффузных функций для воспроизведения силового поля молекул с электроотрицательными тяжёлыми атомами не сформулирован.

Замечание 6. На с. 29 при расчёте вращательного вклада в молекулярную сумму по состояниям используется «число симметрии» молекулы без развёрнутого определения. В русскоязычной физико-химической литературе принято определять эту величину как порядок вращательной подгруппы точечной группы (или, в рамках MSGT-подхода, как порядок подгруппы группы молекулярных перестановок-инверсий, порождающей тождественные ядерные перестановки). Попутно отмечу, что используемый в тексте термин «внутренняя функция по состояниям» (с. 28) является прямой калькой с английского *partition function*. Принятые в русскоязычной литературе эквиваленты – «сумма по состояниям» или «статистическая сумма».

Замечание 7. На ряде рисунков (в частности, с. 96 символы накладываются друг на друга, что затрудняет визуальное восприятие). В случае графиков с высокой плотностью точек рекомендуется применять разбивку на фрагменты

для лёгкости восприятия читателем. В ряде мест текста (например, на стр. 32) над символами операторов рождения и уничтожения пропущена операторная «шляпка», нарушая единство обозначений, принятых в теоретической главе. На с. 5 обнаружена опечатка: «ограничивают область применение вариационных методов» (следует «применения»).

Дополнительный вопрос к соискателю. В диссертации (разд. 2.2) утверждается, что метод резюмирования рядов RS-TB позволяет интерпретировать полиадную структуру OCS без привлечения вариационного базиса. При этом финальный этап процедуры подразумевает диагонализацию эффективного гамильтониана в ограниченном пространстве состояний данной полиады. Насколько устойчивы результаты к увеличению числа взаимодействующих состояний в полиаде, и каков практический верхний предел числа уровней, при котором данный подход сохраняет преимущества перед явным вариационным расчётом?

Вместе с тем, указанные 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) по направлению исследований: Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик, а также критериям, определённым пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Добролюбов Егор Олегович заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук,

доцент кафедры физической органической химии Института химии

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Тупикина Елена Юрьевна

_____/ Е.Ю. Тупикина /

«4» июня 2026 г.

Контактные данные:

тел. _____, e-mail: e.tupikina@spbu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

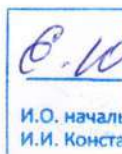
01.04.05 – Оптика (физико-математические науки)

Адрес места работы:

198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Институт химии.

Тел. ~~+7(812)363-67-22~~; e-mail: e.tupikina@spbu.ru



06.2026