



Professeur Vladimir TYUTEREV

**GSMA, Groupe de Spectrométrie Moléculaire
et Atmosphérique, UMR CNRS 7331**

Faculté des Sciences, Université de Reims

BP 1039 - 51687 REIMS Cedex 2 - France

Téléphone : 03.26.91.33.80 ; Fax : +33 326 91 31 47

Email : vladimir.tyuterev@univ-reims.fr

**Отзыв на автореферат диссертации А.А. Кюберис
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук:
“Колебательно-вращательные спектры малых молекул: высокоточные расчеты методами
квантовой химии”**

Работы, выполненные в представленной диссертации в междисциплинарной области - на стыке спектроскопии и квантовой химии, - принадлежат к новому направлению в расчетах колебательно вращательных состояний молекул атмосферного класса. В теоретическом плане развитие этого направления, основанного на вариационных методах расчета спектров высокого разрешения, использующих детальную и очень точную количественную информацию об электронной структуре молекулы, позволило в последние десятилетия достигнуть прогресса в качестве предсказания радиационных свойств молекул. Это привело, в определенной степени, к смене парадигмы в анализах спектров легких молекул.

Одну из ключевых ролей в этих задачах играет получение глобальных поверхностей потенциальной энергии и учет электронно-ядерных взаимодействий при построении теоретически полных списков спектральных переходов, чему посвящена представленная квалификационная работа. Основным ее содержанием является прецизионное, исключительно детальное исследование электронной структуры и колебательно-вращательных уровней энергии всей совокупности изотопологов молекулы воды, которая играет доминирующую роль в радиационном балансе атмосфере Земли, а также ряда недавно открытых экзопланет. Квантовые переходы между соответствующими высоковозбужденными состояниями молекул вносят значительный вклад в поглощение и эмиссию при высоких температурах, а также на длинных оптических трассах. Это определяет несомненную практическую значимость работы, в частности, для приложений в астрофизике, оптике атмосферы, анализе продуктов сгорания и т. д.

Полученная в работе точность расчета из первых принципов квантовой теории порядка 0.1 см^{-1} в широком диапазоне $0-15000 \text{ см}^{-1}$ является лучшей по сравнению со всеми опубликованными в литературе данными для изотопологов H_2^{18}O , D_2O , HDO , T_2O , что, несомненно, является значительным достижением, учитывая их важность для приложений. Отметим, что спектрам воды (которая является молекулой №1 в международных базах спектроскопических данных HITRAN, GEISA, ...), посвящены многие сотни публикаций, что делает её своего рода « пробным эталоном » для валидации теоретических моделей. В этом плане диссертационную работу А.А. Кюберис отличает тщательный и всесторонний анализ всей совокупности внутримолекулярных взаимодействий и вкладов, относящихся к основному электронному состоянию молекулы и ее изотопологов (8 компонент, перечисленных на стр. 10-12 автореферата), включая адиабатическую, не-адиабатические, релятивистские и QED поправки. Существенный прогресс достигнут также для уточнения и расширения до 30000 см^{-1} списков линий для H_2^{17}O , H_2^{18}O за счет эмпирической оптимизации потенциалов и изотопических экстраполяций.

Другой результат первостепенного значения, полученный в соавторстве с группой исследователей лаборатории Нижнего Новгорода и Лондонского UCL Колледжа, относится к теоретическому расчету ab initio потенциала и уровней энергии аммиака, что показывает возможность

расширения подхода на четырехатомные молекулы. Помимо важности этой молекулы для астрофизики, в теоретическом плане интерес к ней определяется сложностью учета нежесткости, вызванной инверсионным туннелированием.

Замечания касаются общности некоторых формулировок, которые могут ориентировать на них критику при чтении автореферата в этом излишне широком контексте, вместо оценки конкретных результатов работы. Насколько мне известно, к кандидатским диссертациям не предъявляются требования развития новых направлений или концепций. В этой связи формулировка о том, что в диссертации «представлен новый подход, состоящий из 8 компонент» выглядит излишней. Каждой из этих 8 компонент посвящены десятки и сотни публикаций, начиная с прошлого столетия, включая предыдущие работы с участием Нижегородской лаборатории ИПФ. Например, книга «Computational Methods in Spectroscopy», Wiley, ed Bunker & Jensen, изданная в 2000 г., содержит подборку обзоров по многим из этих направлений. Соответствующие методы реализованы в коммерческих (MOLPRO для MRCI) или публично доступных (CFOUR для DBOC,...) пакетах программ. Плотные сетки геометрий используются многими группами с рутинным расчетом до 100000 ab initio точек. Совместный учет этих вкладов или их существенной части также проводился, начиная с работ Partridge & Schwenke (J.Chem.Phys. 106, 4618, 1997; J.Phys.Chem. A,105, 2352, 2001 для изотопологов воды) или в недавних работах по пятиатомному метану (Nikitin et al, J.Chem.Phys., 145,114309, 2016 - со стандартными отклонениями для нижних уровней 0.04-0.1 cm^{-1} и 0.3 cm^{-1} для всех 229 экспериментально известных центров полос) с учетом релятивистских и DBOC вкладов.

Другой вопрос, каким образом оптимально применить эти, в принципе известные методы, к конкретным молекулам с учетом особенностей их электронных структур. Это требует высокопрофессиональной работы по тонкой юстировке и разработке техники вычислений и глубокому пониманию соответствующих взаимодействий. В этом плане новизна и значение результатов представленной диссертации, а также вклад автора неоспоримы, в особенности для изотопологов воды.

Также чересчур общей представляется формулировка основного положения 1 (стр. 7): «Применение представленного здесь подхода позволяет определить КВ уровни энергии молекул с числом атомов 3-5 и электронов до 20 со стандартным отклонением порядка 0.1 cm^{-1} ».

Здесь замечания по форме:

- Во-первых, все перечисленные в работе молекулы содержат не более 10 электронов и не более 4 атомов. При этом 4-х атомная молекула одна (аммиак), для которой на стр. 15 написано: «однако для молекулы аммиака использовать метод полностью в настоящее время не представляется возможным. Предел реально достижимой точности составляет 1 cm^{-1} ».

- Во-вторых, по существу вопроса следовало бы уточнить, что возможности достижения такой точности зависят от диапазона квантовых чисел, и что она не достигнута для близких к диссоциации энергий или высокотемпературных спектров (даже для простых двух или трехатомных молекул), т.е. в областях, где ab initio предсказания представляют наибольший интерес.

С другой стороны, в молекулах с много-референсными (multireference) электронными конфигурациями, как например, в озоне, влияние нарушения приближения Борна-Оппегеймера намного сложнее, чем это предложено в работе. Поскольку подразумеваются также ионы (включая H_2F^+ : защищаемое положение №3), в обозначенный класс попадают легкие соединения с коническими пересечениями электронных поверхностей, для которых неадиабатические эффекты играют роль не малых поправок (как это рассмотрено на стр. 12), а могут определять качественную структуру уровней, что делает необходимым использование других моделей с учетом спин-орбитальных взаимодействий, топологических фаз и т.д. (см., например, специальный выпуск журнала Mol.Phys: «Nonadiabatic Processes, Conical Intersections and Molecular Fields» 116, N19-20, 2018.

Эти замечания касаются только некоторой части формулировок, носят в основном редакционный характер и не снижают общую высокую оценку работы и полученных конкретных результатов.

Работа достойно продолжает традиции научной школы Института Прикладной Физики Нижнего Новгорода, которая является одной из ведущих не только в России, но и на мировом уровне - как в теоретической, так и в экспериментальной спектроскопии.

Вклад автора признан коллегами и специалистами в области спектроскопии и квантовой химии. Работы опубликованы в профильных международных журналах, доложены на многих международных конференциях, где вызвали высокий интерес участников. Достоверность результатов апробирована детальными сравнениями с экспериментальными данными. Списки линий для « горячих спектров » включены в Европейскую базу данных ECHOmol.

Считаю, что работа А.А. Кюберис соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения искомой степени.

Выражаю свое согласие на обработку моих персональных данных, связанных с защитой диссертации.

20.09.2019

В. Г. Тютерев

Д.ф.-м.н , Профессор физики Реймского Университета,
Лаборатория Молекулярной и Атмосферной Спектроскопии
Национального Центра Научных Исследований Франции,
Тел: +33 660291756, эл.адрес: vladimir.tyuterev@univ-reims.fr

The signature
of Professor V.G. Tyuterev
is certified

Director of the GSMA Laboratory
Maud Rotger,

Reims University, France
20 September 2019

