

## ОТЗЫВ

официального оппонента  
о диссертационной работе Краснощекова Сергея Вадимовича  
«Решение ангармонической колебательной задачи для многоатомной  
молекулы на основе операторной теории возмущений Ван Флека»,  
представленной на соискание  
ученой степени доктора физико-математических наук  
по специальности 02.00.17 – математическая и квантовая химия

За последние несколько десятилетий квантовая химия добилась огромных успехов в развитии теории электронного строения вещества и методов ее приложения к решению разнообразных задач физики и физической химии. Особенно впечатляет прогресс высокоточных методов решения электронного уравнения Шредингера, применение которых способно, как показали расчеты малых молекул, привести к описанию молекулярных спектров, немногим уступающему по своей точности результатам спектроскопических экспериментов, а в ряде случаев даже превосходящему их. Между тем, в настоящее время наметился разрыв между очень высоким потенциалом возможностей, достигнутым современными методами решения электронной задачи, и возможностями методов решения задачи о внутримолекулярной динамике ядер, т.е. о колебательно-вращательных состояниях молекулы (коль скоро решение молекулярного уравнения Шредингера проводится в рамках приближения Борна–Оппенгеймера). Действительно, вариационные методы, в принципе способные обеспечить достижение высокой точности решения колебательной и колебательно-вращательной задач, по ряду хорошо известных причин ограничены в своем применении небольшими молекулами, содержащими не более шести-семи атомов. При решении задач такого рода для молекул среднего размера, как правило, обращаются за помощью к колебательной теории возмущений второго порядка (VPT2), а для более крупных, многоатомных молекул обычно ограничиваются решением в гармоническом приближении. Пренебрежение ангармоничностью колебаний в последнем случае и недостаточно полный и точный учет ангармонических эффектов при использовании метода VPT2 вносят досадную, трудно контролируемую ошибку в результаты расчетов, даже если решения электронной задачи, положенные в основание этих расчетов, были найдены в самых высоких приближениях теории электронного строения вещества. Работа С.В.Краснощекова, посвященная созданию и развитию методов прецизионного описания ангармонических колебательных состояний многоатомных молекул с применением высоких порядков теории возмущений, чрезвычайно **актуальна**: ее результаты являют собой очень важный и продуктивный шаг на пути к достижению взаимной согласованности уровней решения электронного и ядерного уравнений Шредингера, и тем самым вносят крупный вклад в решение фундаментальной проблемы достаточно точного квантово-химического описания молекулярных спектров.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы. В работе 394 страницы, 48 таблиц и 31 рисунок. Список цитированной литературы насчитывает 505 наименований.

В первой главе рассмотрены основные положения теории ангармонических колебаний молекул, особенно те ее аспекты, которые имеют непосредственное отношение к задаче исследования. Описаны альтернативные формы колебательного гамильтониана многоатомной молекулы и дано обоснование выбора для решения поставленной задачи гамильтониана Ватсона. Рассмотрен важный вопрос о системах координат, в которых могут быть представлены силовые поля молекул, и сформулированы эффективные приемы преобразования силового поля от одного набора координат к другому. Обсуждена техника эмпирического масштабирования силовых полей, получаемых в квантово-химических расчетах.

Во второй главе изложена каноническая операторная теория возмущений Ван Флека (CVPT). Дано детальное описание разработанной автором новой методологии решения колебательного уравнения Шредингера для полужестких многоатомных молекул во втором, четвертом и более высоких порядках, основанной на CVPT и использующей аналитический способ операторных преобразований. Отмечена некорректность расчета постоянных резонансов Дарлинг–Деннисона второго порядка стандартными методами VPT2, и показано, что построенная автором методология CVPT лишена этого недостатка. Продемонстрирована возможность весьма точной оценки с помощью CVPT энергии молекулы в основном колебательном состоянии, ZPVE, выведена формула для расчета ZPVE в аналитическом варианте теории возмущений второго порядка.

В третьей главе развита теория колебательных полиад. Убедительно показано, что использование при построении матричного представления колебательного гамильтониана результатов полиадного векторного анализа, эффективно реализуемого в рамках методологии CVPT, позволяет придать гамильтоновой матрице компактный блочно-диагональный вид компоновкой базисных функций в блоки с единым полиадным квантовым числом и сведением к минимуму количества применяемых базисных функций. Описаны оригинальные алгоритмы построения полиадного вектора, удобные для расчетов достаточно больших молекул.

В главе 4 рассмотрена проблема определения молекулярно-фиксированной системы координат (МФСК), отвечающая условиям Экарта. Предложен новый, весьма удобный способ поиска МФСК произвольной молекулы, основанный на минимизации суммы масс-взвешенных квадратов расстояний между атомами в равновесной и смещенной конфигурациях.

В главе 5 описана разработанная автором процедура вычисления ангармонических (квартичных, секстичных) коэффициентов силового поля и характеристик поверхностей тензорных компонент электрооптических параметров молекулы, применяемых при

расчете ее колебательного спектра методом операторной теории возмущений Ван Флека. Рассмотрена проблема нахождения вероятностей переходов в колебательных спектрах поглощения и комбинационного рассеяния. Описаны развитые автором оптимальные алгоритмы численно-аналитического решения ангармонической колебательной задачи.

В главе 6 обобщены результаты вычислительных экспериментов, проведенных при решении колебательных задач для ряда конкретных молекул. Они подтвердили справедливость теоретических положений и эффективность алгоритмов, представленных в предыдущих главах, убедительно продемонстрировав обширность и высокий потенциал новых возможностей, открытых перед исследователями ангармонических колебательных состояний многоатомных молекул методологией операторной теории возмущений, развитой и программно реализованной автором. В частности, благодаря высокой эффективности предложенных автором вычислительных процедур, позволяющих определять энергии колебательных состояний сложной молекулы не только во втором, но и в четвертом и в более высоких порядках, стала вполне осуществимой проверка сходимости рядов колебательной теории возмущений для весьма сложных, многоатомных молекул. Кроме того, появилась реальная возможность сопоставления работоспособности различных квантово-химических методов при их применении для нахождения ангармонических силовых полей, включающих в себя силовые постоянные высоких порядков. На основе критериев, разработанных автором, систематизирована и облегчена процедура анализа и обработки колебательных резонансов Ферми. Подтверждена высокая эффективность предложенной техники построения вектора полиадных коэффициентов молекулы.

В заключительной главе 7 разработанные автором методы и программы применены для теоретического анализа колебательных спектров молекул ряда соединений, в том числе дифторметана, 1,1-дифторэтилена, бицикло[1.1.0]бутана, 1,3-бутадиена, акрилоилфторида, урацила, порфина. Результаты вычислений, будучи сопоставленными с имеющимися экспериментальными данными, убедительно свидетельствуют о высокой точности и эффективности развитой автором методологии, сочетаемой с гибридной схемой MP2/cc-pVTZ + CCSD(T)/aug-cc-pVQZ нахождения ангармонических силовых полей молекул.

Характеризуя диссертацию в целом, следует отметить **обоснованность** сформулированных в ней научных положений, выводов и рекомендаций, новизну предлагаемых методов, а также высокую эффективность их реализующих алгоритмов и программ. Производит особенно приятное впечатление исключительная тщательность отладки созданного автором программного комплекса, обеспеченная проведением всесторонних внутренних тестов и сопоставлением результатов его работы с результатами, полученными альтернативными способами, например, вариационным методом.

К **новым** и наиболее **значимым** научным результатам работы в первую очередь относятся развитие и практическая реализация колебательной операторной теории возмущений Ван Флека во втором, четвертом и более высоких порядках. Созданный автором комплекс алгоритмов и программ впервые предоставляет исследователям возможность высокоточного определения относительных энергий низколежащих колебательных состояний полужесткой многоатомной молекулы и вероятностей переходов между ними, проявляющихся в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния. Новым и несомненно значимым результатом является развитая автором техника достаточно точного квантово-химического вычисления высших (выше четвертой степени) силовых постоянных произвольной многоатомной молекулы. Очень интересным и важным для получивших широкое распространения составных (гибридных) квантово-химических подходов к определению энергий атомизации молекул является сформулированный автором достаточно простой способ вычисления колебательной энергии нулевого состояния молекулы, включающий ангармоничность колебаний, но не требующий учета резонансных эффектов. Большое значение как для теории, так и для практики квантово-химических расчетов является сделанный автором вывод о важности учета четвертого порядка теории возмущений при моделировании ангармонических колебательных состояний молекул. Наконец, интересной и значимой для физической химии и молекулярной спектроскопии является предложенная автором новая интерпретация наблюдаемых на опыте колебательных спектров ряда важных для практики молекул.

**Достоверность** результатов работы не вызывает сомнений. Она обеспечена отмеченной выше тщательностью и разнообразностью способов проверки работоспособности алгоритмов и программ, реализующих новую методологию ангармонических вычислений. Достоверность новой методологии и параметров ангармонического потенциала, получаемого сочетанием гармонических силовых постоянных, рассчитанных в весьма высоком теоретическом приближении – методом связанных кластеров CCSD(T), с ангармоническими силовыми постоянными, вычисленными более экономичным методом Мёллера-Плессета второго порядка, подтверждается малым отличием частот фундаментальных колебательных переходов молекул, вычисленных методом CVPT с применением «гибридного» потенциала, от результатов спектроскопических экспериментов.

Итак, совокупность упомянутых выше результатов диссертационной работы Краснощекова С. В. представляет собой крупное научное достижение в области квантовой химии и 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 25 публикациях автора в ведущих российских и зарубежных журналах, всесторонне освещены в многочисленных докладах на авторитетных международных конференциях.

Работа не лишена недостатков. Считаю полезным высказать следующие замечания.

1) Развитый автором подход к определению силовых постоянных высших порядков особенно привлекателен тем, что он может быть применен не только к малым, но и к достаточно большим, многоатомным молекулам, как это было продемонстрировано на примере молекулы порфина (38 атомов). Правда, его практическая реализация требует больших вычислительных затрат, которые в ряде случаев могут оказаться чрезмерными, особенно если попытаться применять к таким молекулам неэмпирические методы квантовой химии, даже простейшие, например, MP2, не говоря уже о более высоких теоретических приближениях. Поэтому при решении ангармонических колебательных задач для многоатомных молекул современные квантовые химики будут вынуждены обращаться за помощью к методам теории функционала плотности (DFT). При изучении молекулы порфина автору диссертации тоже пришлось прибегнуть к помощи DFT (в варианте B3LYP). Однако анализ результатов численного экспериментирования привел автора к выводу о том, что «(метод) DFT-B3LYP недостаточно численно стабилен» (Автореферат, с.31), «не всегда дает достаточно надежные и взаимосогласованные результаты при получении ангармонических силовых постоянных высокого порядка» (Дисс., с. 165). Как уточнил автор, под «силовыми постоянными высокого порядка» здесь подразумеваются силовые постоянные «за пределами квартичных членов», а при упоминании метода DFT-B3LYP имеется в виду «реализация метода DFT-B3LYP в программе Gaussian», которая (реализация) «оказалась недостаточно подходящей для этих целей» (Дисс., с. 165). Эти выводы не кажутся бесспорными: обнаруженная автором нестабильность результатов DFT-расчетов вряд ли явилась следствием недостатков метода DFT-B3LYP или его программной реализации. Дело в том, что при проведении DFT-расчетов автор задавал количество радиальных и угловых точек, используемых в процедуре численного интегрирования функционала, ключевым словом Integral=UltraFine, которое соответствует сетке, построенной на 99 точках по радиальной координате и на 590 точках по угловым координатам, т.е. (99,590). Эту же сетку он мог бы установить с помощью стандартного варианта опции Integral: Int(grid099590). По-видимому, заданное автором количество точек не смогло обеспечить ту очень высокую точность интегралов и, соответственно, вторых производных энергии по ядерным координатам, которая необходима в дальнейшем при численном дифференцировании этих производных. Вычисление высших производных следует проводить с гораздо более густой сеткой точек, например, (200,974), или даже (400,974), т.е. Int(grid400974), параллельно ужесточая параметры, определяющие точность вычислений в процедурах SCF (CPKS). Заметим, что начиная с версии D.01 (G09) в инструкцию к программе

Gaussian была добавлена специальная опция Integral=SuperFineGrid, предназначенная для очень точных DFT-вычислений. Она устанавливает сетку интегрирования (150,974) для атомов 1-го и 2-го периодов, и сетку (225,974) для более тяжелых атомов. В самом последнем выпуске программы, т.е. в Gaussian 16, эта опция задает еще более густые сетки: (175,974) и (250,974), соответственно. Как видно, даже наименьшая сетка, рекомендованная создателями программы, почти в три раза гуще той сетки, что была использована автором. Закljučая комментарий, отметим, что вопрос о точности описания высших силовых постоянных молекул методами DFT очень интересен и ввиду его несомненной практической значимости заслуживает проведения в дальнейшем более тщательного и детального анализа.

2) В процедурах многократного численного дифференцирования квадратичных силовых постоянных молекул по нормальным координатам  $Q$  автор использует метод конечных разностей с величиной шага вдоль координаты, одинаковой для всех колебательных мод молекулы. Такой подход способен обеспечить требуемую точность результатов, если выбрана оптимальная величина шага, а дифференцируемая функция определена в каждой точке с достаточно высокой численной точностью. Заметим, однако, что для некоторых молекул условие постоянства шага в конечно-разностных схемах может вступить в противоречие с условием оптимальности величины шага и таким образом привести к заметным численным ошибкам. В первую очередь это замечание касается молекул, обладающих как очень высокими, так и очень низкими частотами колебаний. Примером здесь служит изученная в диссертации молекула порфина, множество колебаний которой находится и в высокочастотном диапазоне  $3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$ , и в диапазоне низких частот  $300 - 50 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае величина шага, оптимальная для «жестких» колебательных мод, может оказаться слишком маленькой для низкочастотных мод. И наоборот, величина шага, обеспечивающая не слишком малые величины числителей в формулах конечно-разностных схем при их применении к низкочастотным модам, может оказаться непомерно большой для тех нормальных координат, которым соответствуют силовые постоянные гораздо большей величины. Не исключено, что полученные в расчетах автора неправдоподобно высокие значения ангармонических поправок,  $\Delta\nu = \omega - \nu$ , к частотам некоторых низкочастотных колебаний молекулы порфина, например,  $\Delta\nu = 33 \text{ см}^{-1}$  для гармонической частоты  $\omega_{27} = 69 \text{ см}^{-1}$  (Дисс., с.329, Табл.7.26);  $\Delta\nu = 30 \text{ см}^{-1}$  для  $\omega_{54} = 96 \text{ см}^{-1}$  и  $22 \text{ см}^{-1}$  для  $\omega_{55} = 56 \text{ см}^{-1}$  (Дисс., с.332, Табл.7.28), обязаны своим происхождением не только известным недостаткам метода VPT2, но и возникшим по указанной выше причине численным ошибкам в величинах высших силовых постоянных для нежестких мод. На наш взгляд, более подходящей, компромиссной альтернативой избранному в настоящей работе способу дифференцирования, не требующей перестройки программных кодов, может быть дифференцирование по *безразмерным* нормальным координатам  $q$ . Оно позволяет сохранить удобное условие одинаковости величины шага по  $q$  для всех колебательных

мод молекулы, но при этом обеспечивает согласованность величины шага по Q со степенью «жесткости» каждой из колебательных мод молекулы.

Следует подчеркнуть, что сделанные замечания носят частный характер и не умаляют в целом очень высокую оценку рецензируемой работы.

**Заключение.** Работа Краснощекова Сергея Вадимовича «Решение ангармонической колебательной задачи для многоатомной молекулы на основе операторной теории возмущений Ван Флека» представляет собой крупное научное достижение в области высокоточного квантово-химического моделирования ангармонических колебательных состояний многоатомных молекул. Работа отвечает всем требованиям ВАК РФ, включая п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года в редакции от 21.04.2016 года), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Краснощеков Сергей Вадимович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.17 – математическая и квантовая химия.

30.04.2017

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),  
профессор, ведущий научный сотрудник кафедры физики,  
заведующий лабораторией квантовой химии  
ФГБОУВО Ивановский государственный  
химико-технологический университет

 Соломоник Виктор Геннадьевич

Адрес:  
153000, г. Иваново,  
Шереметьевский проспект, 7.  
<http://www.isuct.ru>  
Тел. 89158381585  
e-mail: sol@isuct.ru

