

ОТЗЫВ

официального оппонента по диссертации 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»

Актуальность темы работы.

Современный уровень квантовой химии позволяет рассчитывать равновесные молекулярные структуры, поверхности потенциальной энергии и поверхности электро-оптических параметров многоатомных молекул с достаточной для многих приложений точностью. Особую роль при этом играет колебательная спектроскопия, которая служит своеобразным мостиком между указанными молекулярными характеристиками и экспериментально измеряемыми ИК и КР спектрами, в которых зашифрован значительный объем чувствительных данных о структуре и динамике молекулы. Детальное понимание такого рода взаимосвязей весьма важно и полезно как для развития теории химического строения в широком смысле, так и для решения множества сугубо практических задач.

Для моделирования системы ангармонических колебательных состояний молекулы и предсказания вероятностей переходов могут быть использованы различные подходы. Среди них особую роль играет теория возмущений, выбранная диссертантом в качестве основного инструмента исследования. В отличие от вариационного метода, который хорошо работает применительно к малым молекулам, теория возмущений потенциально применима, в принципе, к молекулам с произвольным числом атомов и эффективна даже при рассмотрении проблем описания свойств молекул с достаточно большим числом атомов (вплоть до нескольких десятков). При этом теория возмущений является весьма тонким и интеллектуальным инструментом, позволяющим получать содержательное и структурированное решение задачи.

В связи с вышесказанным нельзя не согласиться с актуальностью заявленной цели диссертации С.В. Краснощекова, посвященной определенному усовершенствованию теории возмущений, демонстрации эффективности и использованию полученных результатов для решения реальных задач на примере некоторых органических молекул. Это, в частности, позволило достигнуть значительного прогресса в плане достаточно точного предсказания картины колебательных частот молекул, содержащих более десяти атомов. Круг объектов исследования включает две близкие по строению молекулы бутадиена-1,3 и акрилоилфторида, подверженные поворотной изомерии. Весьма

интересны биологически значимые молекулы урацила и порфина, также проанализированные диссертантом.

Структура диссертации.

В диссертации, помимо введения, заключения и выводов, имеется семь глав и список цитируемой литературы из 505 наименований. Работа изложена на 394 страницах текста и включает 31 рисунок и 48 таблиц. Работу можно условно разделить на две части, при этом вторая часть посвящена колебательному анализу конкретных объектов.

Введение к диссертации подробно обосновывает актуальность выбранной темы и содержит солидный список ссылок на библиографические источники, что представляет самостоятельный интерес как подробный и профессиональный обзор вопроса. Здесь же сформулированы характер научной новизны и практическая значимость результатов. Указан личный вклад в работу автора в тех случаях, когда исследования выполнялись коллективно.

В 1-ой главе рассматриваются различные варианты выбора колебательных гамильтонианов и внутренних координат, а также преобразования между различными представлениями силовых полей, представленными в прямолинейных и криволинейных координатах. При этом диссертант также рассматривает практически важный вопрос о взаимной трансформации силовых полей для различных изотопомеров, предлагая оригинальную методику. Глава завершается рассмотрением вопросов масштабирования силового поля и техники комбинирования ангармонического поля, которая активно используется в 7-ой главе.

Систематическое изложение теории решения ангармонической колебательной проблемы с использованием операторного варианта теории возмущений Ван Флека дано во 2-ой главе. Как отмечает диссертант, наиболее рациональный подход основан на переходе к лестничным операторам вместо координат и импульсов. Важным моментом является техника представления гамильтониана в аналитическом операторном виде с принесением в жертву алгебраического вида численных коэффициентов перед операторами, которые всегда хранятся в виде чисел с плавающей точкой и таким образом теряется информация об истории их трансформаций и компоновки как алгебраических комбинаций исходных параметров гамильтониана. Однако эта жертва оказывается оправданной по двум причинам. Во-первых, в реальности силовые и иные молекулярные постоянные молекулы всегда известны с некоторой конечной точностью. Во-вторых, отказ от хранения истории преобразований численных коэффициентов открывает путь к более высоким порядкам теории возмущений, из которых наиболее важен четвертый. Таким образом, складывается целостная картина общего замысла работы, нацеленной на создание надежной

методологии операторного решения глобальной задачи, применимой к молекулам существенно большего размера, чем это достигнуто ранее. Завершающая часть второй главы посвящена резонансам Дарлинг-Деннисона и извлечению спектроскопических констант, включая энергию нулевого колебательного состояния, из результатов операторных преобразований Ван Флека в высоких порядках.

Удобный метод расшифровки информации о колебательных резонансах, скрытой в исходном гамильтониане, посредством операторной методологии работы создал богатые возможности для изучения пока недостаточно разработанной теории колебательных полиад больших молекул. В случае малых молекул полиадная проблема решается весьма просто ввиду малой размерности задачи и недвусмысленного характера резонансных проявлений. Однако на уровне пяти-шести атомных молекул картина резко портится и становится весьма затруднительно определить корректный вид полиадной структуры состояний. Обладая полной информацией о резонансных операторах, которая открывается благодаря взятой на вооружение операторной методологии, оказывается возможным достоверно восстанавливать структуру полиадного квантового числа молекул большего размера. Не будет преувеличением сказать, что развитие теории колебательных полиад является одним из наиболее серьезных достижений диссертанта, имеющих важное значение для общей теории возбужденных колебательных состояний молекул.

В следующей, 3-й главе диссертации Краснощекова С.В. рассматривается проблема определения молекулярно-фиксированной системы координат. Следует отметить, что поскольку прямолинейные нормальные координаты автоматически обеспечивают соблюдение условий Экарта, включение рассмотрения этой задачи в диссертацию является несколько спорным моментом. Однако близость проблематики устройства оператора гамильтона в рамках смежных подходов, основанных на криволинейных координатах и решению колебательно-вращательной задачи, позволяет согласиться, что результаты, полученные диссертантом в данном вопросе, уместны в рамках общих задач, на решение которых направлена работа. Диссертант показал, что для поиска матрицы поворота к молекулярно-фиксированной системе координат при произвольных конечных смещения ядер целесообразно воспользоваться техникой кватернионов. Решение задачи может быть получено путем диагонализации определенной матрицы 4 на 4, зависящей от масс атомов и координат в равновесной и смещенных конфигурациях. Этот подход легко реализуем и может найти применение во вращательных и колебательно-вращательных задачах.

В главах 4 и 5 описаны практические приемы и подходы, необходимые для реализации используемой методологии в рамках замкнутого набора алгоритмов и программного

обеспечения. К их числу относится расчет секстичных силовых полей, вероятностей переходов, и важные алгоритмы, необходимые для успешного функционирования аналитических операторных преобразований. Модельный пример позволил проиллюстрировать эффективность различных вариантов резонансных критериев. Следует заметить, что предлагаемый универсальный критерий наступления резонансного случая вряд ли следовало выделять в качестве самостоятельного достижения, поскольку вопросы сходимости теории возмущений достаточно подробно изучены в литературе. Однако весьма интересной представляется установленная взаимосвязь между резонансными критериями и формой полиадной структуры. До сих пор систематического изучения этого важного вопроса не проводилось, что делает полученные результаты ценными и требующими дальнейшего серьезного осмысления. Автор диссертации также установил наличие взаимосвязи между спектроскопическими постоянными в различных порядках при наложении некоторых дополнительных условий на резонансные критерии. Наконец, еще одним теоретическим результатом является обнаружение систематического просчета в обычной процедуре расчета констант Дарлинг-Деннисона, которые могут быть возмущены резонансами Ферми.

Следует отметить, что в работе в целом прослеживается четкое направление теоретической разработки и диссертант последовательно ставит и решает проблемы, стоящие на пути создания своего рода «виртуального спектрометра», то есть высокотехнологичной методологии моделирования ангармонических спектров достаточно сложных молекул с помощью аналитической операторной теории.

Объемная 7-ая глава посвящена применению разработанной методологии к интерпретации сложных колебательных спектров, вероятно задуманных в качестве иллюстративных задач. Хотя автор, очевидно, считает основной именно теоретическую часть работы, полученные в 7-ой главе результаты и достигнутый уровень предсказания количественных характеристик спектров впечатляет сам по себе. Действительно, судя по всему, пока никто не пытался решать колебательную задачу с числом степеней свободы, равной 30, путем алгебраических манипуляций непосредственно с оператором гамильтона. При этом техника комбинирования ангармонического потенциала, которую диссертант называет «гибридной», действительно демонстрирует достаточно высокий уровень точности в предсказании центров колебательных полос. Этот методологический арсенал, опирающийся на расчеты гармонических частот методом связанных кластеров, позволил Краснощезову С.В. провести интерпретацию спектров биологически значимых молекул (урацил), а также досконально разобраться с влиянием эффектов поворотной изомерии на колебательные спектры двух молекул родственной структуры – бутадиена-

1,3 и акрилоилфторида.

Работу завершает интерпретация колебательных спектров молекулы порфина, выполненная с помощью обычного варианта теории возмущений второго порядка, но тщательно протестированного с помощью аналитической операторной схемы. Достигнутый с помощью неэмпирического расчета предсказательный уровень оказался вполне достаточным для уверенной интерпретации спектров.

Новизна и научная значимость.

В диссертации получены новые важные результаты, а именно:

1. Основная новизна и научная значимость работы, очевидно, состоит в расширении границ применимости аналитической операторной техники решения ангармонической колебательной задачи и нетривиальных приложениях для больших молекул. Это потребовало решения ряда сложных технических проблем, что в итоге позволило выйти на новый уровень теоретической и практической методологии неэмпирического описания и предсказания спектров.
2. Построена систематическая процедура определения полиадной структуры матричного представления гамильтониана достаточно больших молекул, непосредственно связанная с резонансными критериями.
3. Продемонстрирована эффективность решения ангармонической колебательной задачи в высоких порядках теории возмущений с многомерным гармоническим осциллятором в качестве нулевого приближения.
4. Фундаментальная задача определения молекулярно-фиксированной системы координат для произвольной молекулы решена с помощью кватернионной техники и ее результат представлен в виде матричной проблемы, допускающей полностью аналитическую формулировку в замкнутом виде.
5. Выполненная на основе неэмпирической техники подробная интерпретация колебательных спектров ряда практически важных для биологических приложений молекул (урацил, порфин), а также молекул с сопряженными двойными связями и поворотной изомерией (бутадиен-1,3, акрилоилфторид) устанавливает новый стандарт эффективного практического метода расшифровки экспериментальных данных.

Следует отметить, что объем представленных в диссертации научных данных весьма значителен, о чем свидетельствует количество публикаций автора в ведущих отечественных и зарубежных изданиях - 25 статей в научных журналах. По официальным данным Web of Science, на апрель 2017 г. научные результаты Краснощекова С.В. процитированы в мировой научной литературе более чем 650 раз (индекс Хирша: 16). Это, безусловно,

показатель того, что работа выполнена на мировом научном уровне.

Достоверность научных результатов.

Выводы диссертации научно обоснованы, имеют существенное практическое значение, а их достоверность определяется современным уровнем проведенных теоретических исследований и убедительно продемонстрированной предсказательной способностью предложенной методологии.

Можно резюмировать, что диссертация С.В. Краснощекова представляет собой крупный вклад в теорию ангармонических колебательных состояний многоатомных молекул: в ней существенно дополнена существующая теория ангармонических колебаний молекул и разработаны оригинальные и весьма эффективные вычислительные технологии для интерпретации и прогнозирования ангармонических спектров достаточно сложных молекул, в том числе обладающих высокой степенью практической значимости для приложений.

Как любое большое и разностороннее исследование, диссертация С.В. Краснощекова **не лишена недостатков**, в частности,

- 1). Не вполне понятен выбор именно **операторной** теории возмущений как инструмента для решения проблем/задач рассматриваемых в диссертации. Хорошо известно, что операторная теория возмущений необходима в том случае, когда оператор возмущения зависит не только от тех переменных, от которых зависит оператор нулевого приближения, но и от, как минимум, дополнительных переменных, например, колебательно-вращательная или электронно-ядерная (приближение Борна-Оппенгеймера) задачи. В том же случае, если рассматривается только колебательная проблема (учитывая, что формулы операторной теории возмущений в этом случае переходят в формулы существенно более простой теории возмущений Рэлея-Шредингера), использование операторной теории возмущений является, на мой взгляд, несколько излишним.
- 2). Не совсем понятной является фраза «...ключевым требованием является **достаточно высокая** предсказательная точность модели CVPT (имеется в виду операторная теория возмущений), **что подразумевает отсутствие использования любого рода подгоночных параметров и экспериментальных данных**». Вопрос: что означает, «достаточная высокая предсказательная точность»? 10^{-4} см⁻¹? 1 см⁻¹? 100 см⁻¹? В принципе, имеется лишь два пути решения задачи определения многомерной внутримолекулярной поверхности: 1) прямой “*ab initio*” расчет или 2) моделирование и использование экспериментальных данных для определения параметров модели. В настоящее время, даже для самых малых молекул, лучшие “*ab initio*” расчеты (без дальнейшей калибровки экспериментальными данными) дают точность от одного 3-4 порядков хуже (в

зависимости от рассматриваемой задачи), чем точность экспериментальных данных, в том числе и при определении колебательных энергий. В связи со сказанным возникает вопрос: что имеется в виду в вышеупомянутом утверждении?

- 3). Цитата из текста диссертации: «Операторная теория возмущений имеет достаточно проработанные аналитические решения многомерной задачи до второго порядка. Ведутся работы над аналитическим решением в четвертом порядке». Утверждение представляется не совсем корректным: В литературе давно известны общие рекуррентные соотношения (см. например, А.Е.Чеглоков, О.Н. Улеников, А.С.Жилияков, *et.al.*, “On the determination of spectroscopic constants as functions of intramolecular parameters”, J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.,V.22(1989) p. 97-1015), позволяющие записать формулы операторной теории возмущений с учетом любого требуемого порядка (в упомянутой работе в явном виде приведены формулы вплоть до четвертого порядка). Эти рекуррентные соотношения чрезвычайно легко алгоритмируются, например, на языках аналитического программирования MAPLE или MATHEMATICA и позволяют легко получать в аналитическом виде результаты не только для колебательной, но и для существенно более сложной колебательно-вращательной проблемы, в том числе, учитывают и резонансные эффекты.
- 4). Из текста диссертации следует (см. формулы (8), (35) и (44) автореферата и соответствующее обсуждение в тексте диссертации), что предметом исследования являются молекулы, в которых отсутствуют дважды- и трижды-вырожденные колебания (иными словами, все колебания - одномерные). Это, однако, лишь незначительная часть из множества многоатомных молекул. Вызывает сожаление, что, хотя бы фрагментарно, молекулы с вырожденными колебаниями не рассмотрены.
- 5). Не очень хорошее впечатление оставляют встречающиеся по всему тексту словосочетания “значения достаточно близки”, “теоретическая геометрия близка к экспериментальной” и т.д. Такие фразы, тем более в выводах и заключениях по тому или иному вопросу не несут никакой информации.
- 6). На основании изучения сходимости рядов теории возмущений для нескольких малых молекул утверждается, что поправки за пределами четвертого порядка пренебрежимо малы. Это очень сильное и, строго говоря, некорректное утверждение. Следует тщательно оговаривать о каких конкретных молекулах идет речь. В частности, даже для такой простой молекулы как CHF_3 методика обсуждаемая автором приведет к “расходимости” уже во втором порядке теории возмущений, не говоря уже о четвертом.

Сделанные замечания носят частный характер и ни в коей мере не снижают общих достоинств работы.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Полученные Краснощековым С.В. результаты могут быть использованы в следующих научных и научно-образовательных организациях: Институте оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (г. Томск), Институте спектроскопии РАН (г. Троицк), Институте физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН, Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН (г. Нижний Новгород), Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

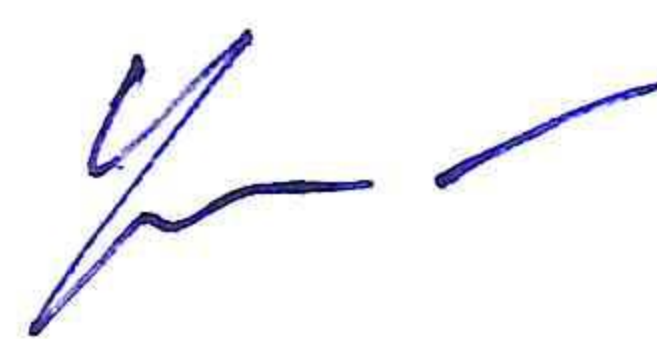
Заключение: Диссертационная работа Краснощекова С.В. «Решение ангармонической колебательной задачи для многоатомной молекулы на основе операторной теории возмущений Ван Флека» является оригинальным исследованием и может быть классифицирована как крупный вклад в фундаментальную теорию соответствующего раздела науки, имеющее существенное научное и практическое значение. Достоверность результатов подтверждается высоким для данного раздела науки уровнем совпадения теоретических и экспериментальных результатов. Полученные теоретические результаты весьма важны для квантово-химической теории колебаний молекул.

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации, выводы и заключение конкретны и научно обоснованы.

Считаю, что работа Краснощекова С.В. 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 её автор - Краснощеков Сергей Вадимович - заслуживает присуждения ему степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.17 - математическая и квантовая химия.

доктор физико-математических наук (специальность 01.04.05 – оптика),

профессор кафедры общей физики ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»



Уленков Олег Николаевич

«24» апреля 2017 г.

Адрес:

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Тел.: +7 (3822) 60-63-33, E-mail: ulenikov@tpu.ru

Домашняя интернет-страница: <http://tpu.ru>

Подпись О. Н. Уленкова удостоверяю

Ученый секретарь ТПУ



О.А. Ананьева