

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Петрова Александра Николаевича на диссертацию Олейниченко Александра Витальевича на тему: «Развитие релятивистского метода связанных кластеров для электронных состояний молекул с несколькими открытыми оболочками», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.3. Теоретическая физика.

Основная цель диссертационной работы Олейниченко А.В. заключается в развитии популярной теории связанных кластеров в пространстве Фока на случай полного учета трехкратных возбуждений и написании соответствующего эффективного программного кода. Актуальность работы связана с широким использованием расчетов электронной структуры небольших молекул (как релятивистских, так и нерелятивистских) в различных областях физики и химии. Высокоточные расчеты необходимы при расчете взаимодействий атомов и молекул (включая химические реакции, реакции перезарядки, упругие и неупругие сечения рассеяния), при получении ультрахолодных атомов и молекул, при поиске “новой физики” на молекулярных системах, при получении термодинамических функций, при изучении взаимодействия атомов и молекул с лазерным излучением, при изучении процессов в атмосфере Земли (что важно для решения экологических проблем) и многое другое. Однако варианты теории связанных кластеров для высоких секторов, а также учитывающие трехкратные возбуждения изучены недостаточно. Соответственно также отсутствуют их эффективные реализации в виде программных кодов. Поэтому актуальность темы диссертации не вызывает сомнения.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и приложений. Список литературы включает 220 наименований. Во введение описывается актуальность работы, формулируются цели и задачи диссертации. В первой главе дается обзор современных вариантов метода связанных кластеров, дается краткое введение в теорию эффективных операторов, вводятся основные понятия метода связанных кластеров в пространстве Фока такие как модельное пространство, кластерный оператор, сектора пространства Фока и др., необходимые для понимания диссертационной работы. В главе 2 получены уравнения теории связанных кластеров с учетом трехкратных кластерных амплитуд, сравниваются используемые модели, учитывающие вклады трехкратных возбуждений, для секторов пространства Фока с одной и двумя частицами. Для анализа точностей моделей проводятся расчеты энергий возбуждений и потенциалов ионизации атомов Tl и Pb, а также спектроскопические характеристики основного и возбужденного терма молекулы TlH. В главе 3 релятивистский вариант метода связанных кластеров в пространстве Фока обобщается на случай секторов с тремя частицами над вакуумом Ферми. В качестве пилотных приложений разработанных методов проводятся расчеты потенциалов ионизации атома азота и его однократных и двукратных катионов, энергий возбуждений и потенциалов ионизации атома La и молекулы CH. В главе 4 анализируются подходы к расчету матричных элементов операторов свойств в рамках метода связанных кластеров. Отмечается нетривиальность проблемы по сравнению с методами генерирующими волновую функцию рассматриваемой системы. Разработанные в диссертационной работе программы, реализующие метод FS-RCCSD, были применены для расчета низколежащих потенциальных кривых молекулы RbCs, соответствующих первым трем диссоциационным пределам. В рамках рассматриваемого метода, с помощью конечно-

разной схемы, были рассчитаны матричные элементы спин-орбитального взаимодействия и функции дипольных моментов электронных переходов между соответствующими состояниями. Впервые с высокой точностью вычислена зависимость от межъядерного расстояния как диагональных, так и внедиагональных матричных элементов оператора сверхтонкого взаимодействия для комплекса состояний основного диссоциационного предела молекулы КСs. Результаты расчетов оказались в очень хорошем согласии с последующими результатами эксперимента. В заключении приведены основные результаты и выводы. В обширных приложениях приводятся диаграммное представление метода связанных кластеров в пространстве Фока, детали расчетов и используемые базисные наборы.

Можно утверждать, что с поставленной задачей Олейниченко А.В. справился на самом высоком уровне. Разработанные методы были им реализованы в программном пакете EXP-T, который широко используется в СПбГУ, МГУ, НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ и др. Программа может работать в более высоких секторах и часто оказывается более эффективной с вычислительной точки зрения по сравнению с широко известным пакетом программ “DIRAC” для релятивистских квантовохимических расчетов. Достоверность полученных результатов подтверждается хорошим согласием расчетов с экспериментом и расчетами других авторов, когда такие данные доступны. Написанная программа EXP-T, как ясно из сказанного выше, тестировалась достаточно широкой аудиторией специалистов в области квантовой химии. Выводы представляются достоверными. Результаты работы неоднократно докладывались на международных и российских конференциях, на научных семинарах кафедры квантовой механики СПбГУ, лазерной химии МГУ и отделения перспективных разработок ПИЯФ.

По диссертационной работе Олейниченко А. В. имеются следующие замечания.

1) В главе 2.5. Автор пишет: "Из приведенных в таблицах величин отклонений от опорного расчета методом FCI видно, что для исследованных случаев переход от приближения CCSD к приближению CCSDT позволяет приблизительно на порядок сократить погрешность моделирования энергетических характеристик." При этом дается ссылка на результаты расчетов в таблицах 2.3 и 2.4. Данный вывод представляется достаточно ожидаемым и данные из таблицы 2.3 однозначно подтверждают его. Однако данные из таблицы 2.4 показывают, что CCSDT расчеты в ряде случаев имеют отклонение от эталонного расчета больше чем расчеты методом CCSD. Этот момент не комментируется в диссертации.

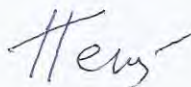
2) Во введении Автор пишет: “Наиболее точные результаты при численном моделировании электронных состояний атомов и молекул могут быть достигнуты при использовании различных вариантов теории связанных кластеров для многомерных модельных пространств”. Дается ссылка на известные работы, и можно сказать, что это утверждение является общепринятым на сегодняшний день. В этой связи интересно отметить данные Таблицы 3.3, которые показывают, что результаты расчетов методом MRCI+Q не хуже результатов расчета методом связанных кластеров в секторе  $0h3p$ . По-видимому, приведенное выше утверждение не относится к высоким секторам метода связанных кластеров в пространстве Фока.

3) В главе 4.4. Автор пишет: “Однако при больших значениях  $R$  это отклонение практически исчезает, поэтому можно ожидать, что существование зависимости от  $R$  не будет сколько-нибудь заметным образом влиять на смешивание сверхтонким взаимодействием электронных состояний вблизи диссоциационного предела.” На мой взгляд, имея на руках результаты расчетов, можно было бы дать более точную количественную характеристику. Полезно было бы сравнить по порядку величины изменение с  $R$  сверхтонкого взаимодействия с изменением с  $R$  обменного взаимодействия (разница между  $^3\Sigma^+$  и  $^1\Sigma^+$ ) и эффектом спин-орбиты второго порядка (разница между  $^3\Sigma^+_1$  и  $^3\Sigma^+_0$ ). Такие оценки ранее не делались.

Вышеуказанные замечания не снижают очень высокого впечатления от диссертации. Диссертация Олейниченко Александра Витальевича на тему: «Развитие релятивистского метода связанных кластеров для электронных состояний молекул с несколькими открытыми оболочками» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Олейниченко Александр Витальевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.3. Теоретическая физика. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

д.ф.-м.н., доцент,  
доцент кафедры квантовой механики СПбГУ



/Петров А.Н./

25 октября 2021 г.