

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета **Трофимова Александра Борисовича** 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

Диссертационная работа А.В. Олейниченко посвящена развитию высокоуровневых методов расчета электронной структуры молекул в рамках релятивистского подхода связанных кластеров для пространства Фока. Особенностью работы является ее направленность на практические прецизионные расчеты как энергетических, так и неэнергетических свойств систем, электронная конфигурация которых может включать до трех открытых оболочек.

**Актуальность** работы связана с возрастанием роли точных неэмпирических расчетов электронного строения и свойств молекул, содержащих тяжелые элементы. Это обусловлено важностью последних для многих современных исследований в области экспериментальной физики (лазерного охлаждения молекул, опытов по поиску нарушающих четность взаимодействий, спектроскопии сверхтяжелых короткоживущих элементов), а также для разработки новых оптических технологий и материалов на основе металлоорганических комплексов. Адекватный стоящим здесь задачам расчетный метод должен учитывать релятивистские и корреляционные эффекты, быть применимым в случае высокой плотности электронных состояний и конфигураций с открытыми оболочками. Создание такого рода методов является вызовом для современной квантовой теории молекул и одной из ее наиболее остро стоящих до сих пор нерешенных проблем. Все это делает диссертационную работу А.В. Олейниченко чрезвычайно важной и приоритетной как для теории, так и для практики физических исследований.

**Научная новизна** работы определяется тем, что в ней впервые сформулирован, реализован и изучен в практических приложениях релятивистский метод связанных кластеров для пространства Фока, учитывающий вклады электронных возбуждений до трехкратных включительно (FS-CCSDT). Не менее значимым новым результатом работы является обобщение метода на случай трех частиц над вакуумом Ферми. В работе также предложена методика расчета диагональных и недиагональных элементов операторов свойств на основе конечно-разностных схем, применимая к любому из уровней теории; впервые проанализированы различные методические аспекты релятивистской теории связанных кластеров, такие как влияние приближенного учета трехкратных возбуждений на точность результатов. При использовании разработанных расчетных методов получен ряд практически важных результатов: рассчитаны функции дипольных моментов электронных переходов в молекуле RbCs, которые использовались при интерпретации эксперимента по наблюдению ровибронных переходов  $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ ; впервые с высокой точностью рассчитана зависимость от межъядерного расстояния матричных элементов магнитного дипольного СТВ в молекуле KCs.

**Теоретическая и практическая значимость** работы состоит в том, что в ней был осуществлен переход на более высокую ступень методологии связанных кластеров (CCSDT), ранее недоступную в рамках релятивистской теории. Обусловленное этим повышение точности результатов для энергий и свойств по сравнению с предыдущим приближением CCSD принципиальным образом меняет ситуацию с практическими

расчетами, делая обсуждаемый метод важным инструментом современных физических исследований. Обобщение метода на случай трех частиц над вакуумом Ферми позволяет рассматривать самый широкий класс конфигураций вплоть до систем с тремя открытыми оболочками, что необходимо при изучении соединений тяжелых элементов. Созданное программное обеспечение связано с широко используемым свободно распространяемым пакетом программ Digas и доступно для большого числа исследователей во всем мире.

**Достоверность** полученных в диссертации результатов может быть обоснована хорошим согласием рассчитанных и экспериментально наблюдаемых величин, которые также согласуются с имеющимися литературными теоретическими данными. Как следует из диссертации, большое значение придавалось надежности реализации методов. Так, вывод рабочих уравнений осуществлялся с использованием значительно уменьшающей вероятность ошибок диаграммной техники Брандова, а разработанные программы были подвергнуты многостадийному тестированию, логика и надежность которого не вызывают сомнения. Результаты работы были опубликованы в рецензируемых международных журналах (7 статей) и представлены на различных конференциях.

**Первая глава** диссертации представляет собой расширенный литературный обзор. Здесь рассматриваются различные формулировки метода связанных кластеров, включая развиваемый далее в работе вариант метода для пространства Фока (FS-CC). В этой же главе описывается программная реализация метода FS-CC, являющаяся центральным результатом выполненного диссертационного исследования. Во **второй главе** обсуждаются реализованные в работе методы, учитывающие трехкратные возбуждения. Приводятся их первые численные результаты (расчеты энергий возбуждений и ионизации атомов Tl и Pb, спектроскопических постоянных для состояний молекулы TlH), демонстрирующие высочайший уровень точности релятивистского метода FS-CCSDT с полным учетом трехкратных возбуждений. Показано, однако, что уровень точности резко снижается при переходе к методам с приближенным учетом трехкратных возбуждений, что является важным ранее неизвестным в нерелятивистском пределе результатом. В **третьей главе** диссертации описывается предложенный автором подход к обобщению метода FS-CC на случай молекул с тремя и более открытыми оболочками. Представленные здесь результаты представляют собой важный вклад в развитие теории метода FS-CC, существенно повышающий его универсальность в плане расчетов соединений тяжелых элементов, характеризующихся, как правило, наличием электронной структуры с несколькими близлежащими конфигурациями. В качестве типичного примера такого рода в работе рассмотрен атом La, для которого в рамках схемы FS-CCSDT для трех открытых оболочек получено отличное согласие рассчитанных и экспериментальных потенциалов ионизации и энергий возбуждений для большого числа электронных термов. **Четвертая глава** содержит описание развитой методики расчета диагональных и недиагональных матричных элементов операторов свойств в рамках метода FS-CC на основе конечно-разностного подхода, а также результатов ее применения к задачам молекулярной спектроскопии. Высокая востребованность такого рода теоретических данных хорошо видна из чрезвычайно успешных совместных работ автора с физиками-экспериментаторами, в которых расчеты использовались не только для интерпретации спектров лазерно-индуцированной флуоресценции молекулы RbC, но и уже на стадии подготовки эксперимента. Полученные в диссертации предсказания позволили впервые экспериментально наблюдать зависимость сверхтонкого расщепления в молекуле KCs от колебательного квантового числа. В диссертации имеется пять

полезных **приложений**, в которых приводятся диаграммы, использованные для вывода рабочих уравнений метода, информация по использованным базисным наборам, а также данные по результатам расчета атома La и его катионов.

Диссертационная работа А.В. Олейниченко хорошо написана, отличается ясностью изложения, тщательностью оформления и высоким уровнем грамотности.

По работе можно сделать следующие небольшие **замечания**:

1. В диссертации, возможно, было уместным провести сопоставление развиваемого подхода FS-CC с подходом связанных кластеров для уравнений движения (EOM-CC), который по нескольким пунктам представляется вполне конкурентоспособным: он также может быть реализован в релятивистском приближении CCSDT, его варианты IP/EA, DIP/DEA, ... могут позволить проводить расчеты систем с открытыми оболочками, есть возможность расчета свойств, при этом метод свободен от проблемы вторгающихся состояний.

2. На мой взгляд, посвященный программной реализации раздел 1.6 диссертации, в силу своей значимости заслуживает того, чтобы быть выделенным в отдельную главу. Это было бы также логично потому, что значительная часть первой главы – литературный обзор, тогда как раздел 1.6 – важные собственные результаты автора.

3. В выражении (4.6) очевидно имеется опечатка: в правой части должен быть интеграл перекрывания между состояниями с индексами  $n$  и  $m$ , а не  $m$  и  $m$ .

Сделанные замечания не касаются основных результатов работы и не меняют общего исключительно положительного 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  
доктор химических наук, профессор РАН,  
профессор кафедры физической и коллоидной химии,  
ведущий научный сотрудник лаборатории квантовохимического  
моделирования молекулярных систем,  
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»  
664003 г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1  
Телефон +7-3952-52-12-11  
E-mail: abtrof@mail.ru

Трофимов Александр Борисович

27 октября 2021 г.

*Ошзот В.З. К.Н., член диссертационного совета:  
Трофимова А.В. Ученый секретарь диссертационного совета ИГУ*

ФГБОУ ВО «ИГУ»  
ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ  
Специалист по кадрам  
*В.Н. Разговорова*  
«27» октября 2021 г.