

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Бохана Дениса Александровича
на тему: «Метод явнокоррелированных связанных кластеров CCSD(F12) и
алгоритмы на его основе», представленную на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальностям 02.00.04 – «Физическая химия» и
02.00.17 - «Математическая и квантовая химия»

Диссертационная работа Д. А. Бохана посвящена разработке и программной реализации серии явно-коррелированных методов на основе метода связанных кластеров CCSD(F12). Данная работа является теоретической, и ее цель – точное моделирование электронного строения молекул, связанного с многоэлектронными эффектами, исходя только из первых принципов (подход *ab initio*, а сам метод относится к группе так называемых post-Хартри-Фоковских методов). Представленная работа, безусловно, имеет в первую очередь фундаментальное значение, которое заключается в дальнейшей разработке и совершенствованию метода связанных кластеров. Метод связанных кластеров является своеобразной многочастичной альтернативой классическому подходу, основанному на методе Хартри-Фока и конфигурационному взаимодействию. В методе связанных кластеров многоэлектронная функция конструируется с использованием экспоненциального кластерного оператора для учета электронных корреляций. В отличие от обычного метода связанных кластеров, метод CCSD(F12) – центральный в данной диссертационной работе – учитывает еще и двойные возбуждения в явно-коррелированные парные функции (геминалии), но опускает многочисленные и сложные вклады высокого порядка. Используемый подход подразумевает построение волновых функций, которые обладают качественно правильным поведением при малых межэлектронных расстояниях, когда электронное отталкивание становится особенно большим. Это даёт возможность использования сравнительно небольшого числа базисных функций – в рамках Даннинговского базисного набора aug-cc-pVDZ или aug-cc-pVTZ – для предсказательного расчёта молекулярных характеристик. Отметим также,

что время расчёта методами типа CCSD пропорционально N^6 , где N - число базисных функций, и, таким образом, уменьшение числа базисных функций позволяет существенно сократить вычислительные затраты. Таким образом, явнокоррелированные методы позволяют производить высокоточные расчёты молекулярных свойств в относительно небольших базисах атомных орбиталей, что и определяет актуальность представленной диссертационной работы. С другой стороны, высокая точность явнокоррелированных методов позволяет делать надёжные предсказательные расчёты свойств для тех случаев, когда получение соответствующих экспериментальных данных затруднительно.

В рамках представленной диссертационной работы многие подходы были предложены впервые, что подтверждает заявленную автором новизну результатов. В частности, это касается уравнений движения EOM-CCSD(F12). То же самое можно сказать о результатах, связанных с расчётом средних значений операторов и об алгоритме вычисления дисперсионных коэффициентов S_6 . Все разработанные методы реализованы в рамках программного комплекса ACES3 и применяются для практических расчетов. В представленной работе, к примеру, производится оценка дисперсионных коэффициентов димера молекулы SF₆ и их сравнение с экспериментальными данными. Теоретические результаты, полученные для систем с открытыми оболочками позволили другим группам квантовых химиков использовать их для разработки и совершенствования своих методов (например, CASPT2-F12) и реализовать их в таких пакетах как MOLPRO, TURBOMOLE и DALTON. Отметим, что полученная автором формула для экстраполяции средних значений локальных мультипликативных операторов может применяться для анализа интенсивностей в спектрах поглощения.

Таким образом, предложенные автором методики могут быть использованы и для теоретического точного предсказания термодинамических и спектральных свойств молекулярных систем, что является актуальной задачей квантовой химии и задачи моделирования молекулярных свойств из первых принципов. С другой стороны, это позволяет облегчить задачу интерпретации

соответствующих экспериментальных данных и представляет большой интерес для экспериментаторов. То есть, результаты и выводы востребованы и представляют интерес для других исследователей.

Оформление и структура работы полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к диссертационным работам, представляемым на соискание степени доктора химических наук. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, 12 глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, а также библиографии. Содержание работы изложено на 276 страницах текста, включая 37 рисунков и 69 таблиц. Библиография состоит из 152 наименований на 15 страницах. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

В первой главе представлена теоретическая разработка метода CCSD-F12 с применением условий Като для фиксации геминальных амплитуд, во второй – разработка варианта метода CCSD(F12) с применением численных квадратур для вычисления необходимых многоэлектронных интегралов. В работе обсуждается важная взаимосвязь между методами MP2-F12 и CCSD(F12). В третьей главе формулируется эффективный метод псевдоспектральных численных квадратур для вычисления многоэлектронных интегралов, позволяющий использовать численные сетки с меньшим числом точек. В четвёртой главе проводятся тесты для систем с водородной связью и дисперсионно-связанных систем и демонстрируется, что метод CCSD(F12)(T) способен описывать свойства дисперсионных систем с очень высокой точностью. В пятой главе разрабатывается метод UMP2-F12, основанный на 2ой поправке по теории возмущений на орбиталях неограниченного метода Хартри-Фока. В шестой и седьмой главах представлена формулировка методов уравнений движения, которая затем используется для оценок потенциалов ионизации (IP-EOM-CCSD(F12)), сродства к электрону (EA-EOM-CCSD(F12)) и энергий возбуждения (EE-EOM-CCSD(F12)). В восьмой главе представлен метод уравнений движения с преобразованием подобия для вычисления оценок энергий возбуждения EE-STEOM-CCSD(F12). В девятой главе описываются

эффекты спин-орбитального взаимодействия (расщепление уровней) в возбуждённых состояниях. Показано, что даже для молекул, состоящих из атомов лёгких элементов величины спин-орбитального взаимодействия и вкладов от геминалей сопоставимы. В десятой главе представлена формулировка методов уравнений движения для оценок потенциалов двойной ионизации и средства к двум электронам. В одиннадцатой главе представлена разработка алгоритма расчёта средних значений локальных мультипликативных операторов на волновых функциях метода CCSD(F12), а в двенадцатой – разработка алгоритма расчёта поляризуемостей.

Отметим, что в конце каждой главы приводятся показательные тестовые расчёты, демонстрирующие новую предложенную методику на практике, то есть – для расчётов конкретных молекулярных систем, и результаты этих расчётов сравниваются с другими методами и подходами.

Все выводы, содержащиеся в диссертации и выносимые за защиту положения, обоснованы. Научная новизна данной диссертационной работы, а также обоснованность её научных положений и выводов получили должную оценку среди мирового экспертного сообщества, поскольку её результаты опубликованы в высокорейтинговых профильных реферируемых журналах – Physical Chemistry Chemical Physics, Journal of Chemical Physics, Chemical Physics Letters и других. Отметим также активность соискателя по апробации результатов научных исследований: работа была доложена на 6 профильных зарубежных научных конференциях. Не вызывает сомнения и личный вклад диссертанта в данную научную работу: в 14 из 18 опубликованных по теме диссертационной работы статей в реферируемых журналах Д. А. Бохан является первым автором.

Для лучшего понимания результатов диссертационной работы и представленных выводов, полагаю полезным задать следующие вопросы и сделать следующие замечания:

1. Широкое применение в квантовой химии и физике конденсированного состояния в последнее время получили подходы на основе теории функционала электронной плотности (ФЭП). Можно ли использовать явно-коррелированные методы в рамках ФЭП? Можно ли использовать достижения явнокоррелированных методов – например, в виде приблизительной дополнительной поправки – для стандартных методов квантовой химии и метода ФЭП для расчета больших электронных систем?

2. В диссертационной работе широко используется приём фиксации геминальных амплитуд условиями Като вместо их нахождения и демонстрируется, что это приводит к хорошим результатам. В то же время условия Като во многих случаях (как показано во введении) можно вывести. С другой стороны, известно, что условия Като не выполняются в методе Хартри-Фока и для индивидуальной гауссовой геминалии. Как с фундаментальной точки зрения можно объяснить принцип фиксации амплитуд и последующее хорошее описание корреляций? Чем оно вызвано?

3. В диссертационной работе показано, что в целом развиваемый метод [CCSD(F12)] сходится быстрее и лучше, чем, скажем, классический метод связанных кластеров [CCSD(F12)]. Хотя в общем это действительно так в отношении к теоретически предельным значениям, в отношении к экспериментальным значениям это не выполняется. Например, в Таблице 22 автореферата (потенциалы двойной ионизации) для молекулы CO и базиса TZ обычный метод даёт 42,046 эВ, что лежит ближе к экспериментальной величине (41,7 эВ), чем значение в 42,371 эВ явно-коррелированного метода. Такая же ситуация сохраняется для других молекул, а также для некоторых других величин (см. Таблицу 25). С чем это связано?

4. В третьей главе диссертационной работы обсуждаются численные квадратуры и эффективные сетки точек для численного интегрирования. Эффективная сетка точек включает угловую и радиальную часть. В то же время известно, что для углового интегрирования сферических гармоник очень эффективной является сетка точек В. И. Лебедева и В. И. Лебедева и Д. Н. Лайкова. В частности, для правильного интегрирования с угловым моментом $L = 4$ в данной схеме нужно как минимум 50 точек. Как согласуется выбор точек в диссертационной работе с сеткой точек В. И. Лебедева? Не проводилось ли такого сравнения?

5. В девятой главе при рассмотрении спин-орбитального взаимодействия используется диагонализация комплексной неэрмитовой матрицы. Не очень понятно, чем это вызвано, поскольку сам оператор спин-орбитального взаимодействия является эрмитовым.

В целом, диссертационная работа написана ясно и хорошо оформлена и структурирована: в конце приводится список сокращений, присутствует много поясняющих цветных рисунков и графиков. В каждой главе есть четкое и логическое описание поставленной задачи или проблемы. По работе в целом и по составляющим ее частям сделаны четкие выводы. Вместе с тем в диссертации и в автореферате найдены следующие недоработки:

1. Двенадцать глав представляется все-таки избыточным. Возможно, некоторые главы стоило бы объединить в более крупные структурные единицы текста.
2. Таблицы 18, 19 автореферата и 9.2 и 9.3 в диссертации читались бы лучше, если бы в их заголовке были указаны к расчётам каких молекул они относятся.
3. Досадные опечатки в автореферате: с. 35 «сосотояний», с. 36 «электронамиимеет» и другие.

Приведенные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. С моей точки зрения, диссертация отвечает всем требованиям,

установленным Московским государственным университетом имени М. В. Ломоносова к работам подобного рода.

В соответствии с областью исследования специальности 02.00.04 – «физическая химия» диссертационная работа включает в себя расчёт параметров строения молекул, а также термодинамических функций веществ. Полученные результаты соответствуют пункту 1 “Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ” и пункту 2 “Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов” паспорта специальности 02.00.04 - “Физическая химия (по химическим наукам)”.

В соответствии с областью исследования специальности 02.00.17 – «математическая и квантовая химия» диссертационная работа включает в себя разработку и реализацию новых методов квантовой химии для решения электронной задачи. Полученные результаты соответствуют пункту 1 “Разработка новых моделей, математических методов, алгоритмов и программ расчета строения, свойств и превращений химических соединений на основе представлений квантовой теории и различных методов современной математики, в частности математического моделирования” и пункту 2 “Развитие ныне существующих методов квантовой и математической химии. Изучение областей применимости этих методов и достоверности получаемых результатов расчетов в различных приближениях” паспорта специальности 02.00.17 – “Математическая и квантовая химия (по химическим наукам)”. Также работа удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Считаю, что соискатель Бохан Денис Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.04 – «Физическая химия» и 02.00.17 - «Математическая и квантовая химия».

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник, Научно -исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобельцына, отдел физики атомного ядра, доктор физико-математических наук,

Николаев Александр Васильевич

Дата: 19 09.2019

Подпись: Николаев

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобельцына, отдел физики атомного ядра

Контактные данные:

тел.: 7(495)939-5163, e-mail: nikolaev@srd.sinp.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.04.17 –“химическая физика, в том числе физика горения и взрыва”

Адрес места работы:

119234, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2

Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобельцына, отдел физики атомного ядра

Тел.:7 (495) 939-18-18; e-mail: info@sinp.msu.ru

Подпись Николаева А. В. удостоверяю:

Учёный секретарь НИИЯФ МГУ



Сигаева Е. А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобельцына