

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Зяtkовой Анастасии Георгиевны**

«Исследование количественных характеристик поглощения изотопологов

диоксида серы и этилена»,

представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по

специальности 01.04.05 – Оптика

Диссертация А.Г. Зяtkовой посвящена решению проблем, связанных с экспериментальными и теоретическими исследованиями количественных характеристик многоатомных молекул типа асимметричного волчка: диоксид серы, этилен и их изотопологов.

Актуальность выбранной темы обусловлена тем, что современная теоретическая молекулярная спектроскопия нуждается в информации о фундаментальных спектроскопических параметрах многоатомных молекул, используемой в задачах таких областей науки, как физика активных сред, лазерная физика, химия, физика атмосферы, астрофизика, газовый анализ и др. Расчет внутримолекулярных потенциальных функций многоатомных молекул, а также решение обратной задачи определения положений или интенсивностей линий являются важными задачами, решаемыми методами молекулярной спектроскопии. Однако решение с необходимой точностью наталкивается на большие вычислительные трудности. В такой ситуации необходимым является разработка подходов, упрощающих реализацию данных проблем, а также использование информации о спектроскопических параметрах изотопозамещенных модификаций исследуемых молекул. В настоящей работе предложены новые пути решения, озвученных выше вопросов, что говорит об актуальности и важности выполненных исследований.

Научная значимость и практическая ценность.

В рамках задачи определения влияния изотопозамещения на параметры эффективного дипольного момента в молекулах типа-XY₂ (C_{2v} симметрии), опираясь на принципы операторной теории возмущений, теории изотопозамещения, а также теории групп впервые получен аналитический вид параметров эффективного дипольного момента для молекул типа-XYZ (C_s симметрии). Теоретическая модель была использована в качестве основы создания программы на языке аналитического программирования MAPLE и использована для оценки значения параметров эффективного дипольного момента применительно к молекулам ³²S¹⁶O₂, ³⁴S¹⁶O₂, ³²S¹⁸O₂ и ³²S¹⁶O¹⁸O. Программа является универсальной и

применима для всех молекул типа $XY_2(C_{2v})$ и $XYZ(C_s)$. В дополнение к этому данная программа может быть модифицирована для молекул, содержащих более четырех атомов.

Как следствие впервые получено три набора из шести параметров эффективного дипольного момента фундаментальных полос молекулы $^{32}S^{18}O^{16}O$. Они могут быть использованы для контроля решения обратной задачи, которая направлена на определение интенсивностей спектральных линий.

Разработан и реализован метод оценки парциального давления изотопологов диоксида серы в газовой смеси, который показал высокий уровень воспроизведения (на уровне 1-2%) и позволил выполнить анализ интенсивностей линий спектра и впервые получить набор параметров эффективного дипольного момента колебательного состояния (010) молекулы $^{34}SO_2$.

Впервые на основе «горячих» переходов определена энергетическая структура колебательных состояний (021) и (111), получен набор спектроскопических параметров, которые позволяют восстановить значения колебательно-вращательных энергий исследуемых состояний с экспериментальной точностью.

Также практическая ценность работы заключается в улучшениях, представленных в литературе и получении новых данных о колебательно-вращательных спектрах молекул транс- $C_2H_2D_2$ и $^{34}SO_2$ и $^{32}S^{18}O^{16}O$. Высокоточная информация о колебательно-вращательных переходах, интенсивностях линий является существенным дополнением к банкам спектроскопической информации HITRAN и GEISA.

Достоверность полученных в диссертации теоретических результатов и рассчитанных спектральных характеристик исследуемых молекул не вызывает сомнений, поскольку все исследования, проводимые в диссертации, основаны на общих положениях и принципах теоретической колебательно-вращательной спектроскопии. Расчеты проведены квалифицированно и грамотно. Это подтверждается тем, что в частных случаях полученные диссертантом результаты совпадают с более ранними результатами других авторов. Достоверность полученных результатов подтверждается еще и тем, что они прошли экспертизу в международных журналах с высоким импакт-фактором и неоднократно докладывались на российских и международных конференциях.

Научная новизна результатов диссертации также несомненна. Автором впервые получены аналитические выражения для шести параметров эффективного дипольного момента для молекул типа-XYZ (C_s симметрии). На основании чего проведен численный анализ параметров эффективного дипольного момента ранее экспериментально

неисследованных фундаментальных колебательных состояний молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Впервые получен набор спектроскопических параметров эффективного гамильтониана, который с экспериментальной точностью ($3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) описывает взаимодействие пяти сильно резонирующих колебательных состояний молекулы транс- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ в спектральном диапазоне 1350-1950 см^{-1} . В контексте проблемы определения интенсивностей колебательно-вращательных линий разработан новый метод оценки парциального давления изотопологов диоксида серы в газовой смеси. Из анализа интенсивностей колебательно-вращательных линий впервые получены параметры в разложении эффективного дипольного момента колебательного состояния (010) молекулы $^{34}\text{SO}_2$. Анализ «горячих» переходов позволило впервые исследовать энергетическую структуру колебательных состояний (021) и (111) в спектре молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Структура диссертации. Рецензируемая работа имеет каноническую структуру и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Для изложения диссертации потребовалось 149 страниц, включая 29 таблиц и 19 рисунков, а также библиография, состоящая из 117 наименований.

Во **введении** заявлен предмет исследования, обоснована актуальность плана работы, дан обзор литературы по теме диссертации, сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, научная ценность, новизна и достоверность полученных результатов, изложена структура диссертации.

Первая глава диссертации посвящена описанию методов исследования многоатомных молекул типа асимметричного волчка. Подробно обсуждаются вопрос построения колебательно-вращательного гамильтониана нелинейной молекулы, основные положения теории изотопозамещения, операторной теории возмущений. Кратко рассмотрены причины уширения линий, проведен литературный обзор существующих на данный момент профилей спектральных линий. Данные сведения необходимы для изложения оригинальной части работы.

Во **второй главе** представлены результаты анализа Фурье-спектров молекулы транс- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ в диапазоне 1350-1950 см^{-1} . Теоретическая модель была выбрана с учетом резонансных взаимодействий, присущих рассматриваемой системе. Представлены наборы вращательных, центробежных и резонансных параметров различного порядка малости эффективного гамильтониана, полученные в ходе решения обратной спектроскопической задачи. Оценена точность восстановления экспериментальных уровней энергий в отдельности для каждого колебательного состояния ($2,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$).

В третьей главе подробно описана процедура получения аналитической формы параметров эффективного дипольного момента молекул типа XYZ (симметрии C_s). С использованием формализма операторной теории возмущений и теории симметрии получено шесть выражений, представляющих собой функцию фундаментальных параметров (гармонические частоты, вращательные постоянные, равновесный дипольный момент и его первые производные по нормальным координатам). На основе приведенных в третьей главе изотопических соотношений для параметров дипольного момента молекул, произведена численная оценка параметров эффективного дипольного момента для фундаментальных полос $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$. Параметры эффективного дипольного момента для молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ получены впервые.

Четвертая глава посвящена анализу спектров изотопологов диоксида серы: $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$. В разделах 4.1. - 4.3 поднимается вопрос о корректном определении интенсивностей колебательно-вращательных линий в спектре. Предлагается новый метод оценки компонентного состава газовой смеси на примере изотопологов диоксида серы. Приводятся данные экспериментального анализа интенсивностей линий фундаментальной полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ с использованием предложенного метода оценки давления изотопологов диоксида серы. Подробно обсуждается процесс решения обратной задачи, в рамках которой впервые получен набор параметров эффективного дипольного момента для колебательного состояния (010).

Раздел 4.4 посвящен исследованию слабых переходов в «горячих» полосах $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ и $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ в спектре молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Выполненный анализ позволил воспроизвести с точностью $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ энергетическую структуру ранее неисследованных колебательных состояний (021) и (111).

Общие итоги работы представлены в **заключении**. Они соответствуют заявленным целям и задачам исследования, характеризуют научную новизну и практическую значимость работы.

По содержанию и оформлению работы можно сделать следующие **замечания**:

1. В названии диссертации следовало бы заменить оборот «Исследование количественных характеристик» на явное указание их вида. Создается впечатление об исследовании массива численных данных, хотя на самом деле работа посвящена исследованию собственно фундаментальных закономерностей, а не анализу значений определенных параметров. В других местах также встречается термин «количественные характеристики», который является слишком общим.

2. В первом защищаемом положении говорится о степени предсказательной силы аналитических выражений. Это недостаточно раскрывает фундаментальные особенности полученных выражений, а просто констатирует факт численного совпадения некоторого массива данных. Непонятно, насколько погрешность в 6% лучше обычной.

3. Во втором защищаемом положении следовало бы явно указать перечень подгоночных спектроскопических параметров. Например, можно было бы сказать, что определенный набор варьируемых параметров обеспечивает высокую точность описания экспериментальных данных при наличии сильных резонансных взаимодействий.

4. Смысл третьего защищаемого положения не вполне ясен, поскольку концентрация и процентное содержание представляют собой жестко связанные величины. В задачах диссертации явно говорится о «методе оценки парциального давления изотопологов диоксида серы», что гораздо лучше передает суть достижения.

5. В главах 2 и 4 не аргументируется выбор того или иного спектроскопического параметра при варьировании задачи.

6. В главе 1 следовало рассмотреть вопрос неоднозначности выбора унитарного оператора G , определяющего вид волновых функций и собственных значений уравнения Шредингера с колебательно-вращательным оператором H .

7. В первой задаче диссертации говорится о «тонкой структуре спектров высокого разрешения». Термин «тонкая структура» имеет самостоятельный смысл в физике, поэтому следовало сказать просто о спектрах высокого разрешения. В той же задаче следовало явно указать о виде «новой информации».

8. Во второй задаче говорится о выполнении теоретической оценке параметров, что наводит на мысль об их априорных численных величинах, хотя на самом деле идет речь о необходимости вывода аналитических выражений. В целом в диссертации много мест, создающих избыточные трудности для понимания за счет недостаточно точных формулировок и требует рассмотрения контекста.

Сделанные замечания не снижают важности полученных результатов и общей положительной оценки диссертационной работы, которая представляет собой законченное научное исследование, свидетельствующее о высокой научной квалификации автора.

Основные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в рецензируемых изданиях: отечественных журналах из списка ВАК (6 статей), и в зарубежных журналах с высоким импакт-фактором (3 статьи), а также представлены на 11 российских и зарубежных научных конференциях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Заключение. Считаю, что диссертационная работа «Исследование количественных характеристик поглощения изотопологов диоксида серы и этилена» является законченным квалификационным научным исследованием и по содержанию полностью соответствует требованиям п.8 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете» (приказ № 93/од ректора от 06.12.2018). Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.05 – Оптика, а ее автор - А.Г. Зяткова заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - Оптика.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник

Лаборатории строения и квантовой механики молекул

Кафедры физической химии химического факультета

Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

доктор физико-математических наук (02.00.17 – математическая и квантовая химия),

_____ Краснощеков Сергей Вадимович

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

Электронная почта: info@rector.msu.ru

Телефон: (495) 939-10-00

Подпись С. В. Краснощекова заверяю:

И.о. декана химического факультета МГУ,

член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук

_____ Князьков Степан Николаевич

ДАТА: «2» 03 2019 г.