

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Зятковой Анастасии Георгиевны «Исследование количественных характеристик поглощения изотопологов диоксида серы и этилена», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

В диссертации Зятковой А. Г. представлены результаты анализа спектров высокого разрешения молекул $C_2H_2D_2$ и SO_2 , идентификации линий и решения обратных задач, результаты изучения изотопических связей в молекулах. Представлены теоретические модели, позволяющие рассчитать спектры с высокой точностью.

Актуальность исследования. Анализ колебательно – вращательных спектров молекул представляет значительный интерес для развития теоретических методов, включая *ab initio* подходы. Конкретная численная информация о параметрах спектральных линий, полученная в работе, необходима для уточнения и расширения массива спектроскопических данных, занесенных в банки данных HITRAN и GEISA.

Содержание работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Во введении формулируются цели и задачи работы, обосновывается ее актуальность, научная ценность, значение для приложений и приводятся защищаемые положения.

В первой главе приводится необходимый литературный обзор. Обсуждаются основные моменты метода эффективных операторов, теории изотопозамещения, расчеты спектров молекул типа асимметричного волчка, правила отбора при учете спиновой функции. Обзор литературы достаточно полный и правильно отражает состояние исследований по теме диссертации.

Вторая глава посвящена анализу спектра поглощения молекулы транс- $C_2H_2D_2$ около 6.3 мкм. В данный диапазон попадают переходы на колебательные состояния, сильно возмущенные резонансными взаимодействиями. Проведен анализ резонансов, представлена теоретическая модель, описывающая экспериментальный спектр на уровне погрешности измерений – стандартное отклонение составило $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В результате проведенного анализа интерпретировано более 8000 линий, восстановлены из

спектров около 2000 энергетических уровней, причем большая часть из них впервые.

Третья глава посвящена разработке методики расчета интенсивностей колебательно-вращательных линий для молекул типа XYZ симметрии Cs. Получено аналитическое представление оператора эффективного дипольного момента, приведены оценки для основных колебательных полос. Установлены изотопические соотношения для эффективного дипольного момента, численная проверка полученных соотношений осуществлена на примере полосы ν_2 молекулы HDO. Выполнена оценка параметров эффективного дипольного момента фундаментальных полос ν_1 , ν_2 и ν_3 молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. проведено сравнение расчетных и экспериментально значение параметров дипольного момента. Отметим, что параметры эффективного дипольного момента $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ получены впервые.

Четвертая глава диссертации посвящена анализу спектров молекул $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в области 5.4 и 4.0 мкм. Параметры спектральных линий - центры, интенсивности, полуширины определены подгонкой, при этом использовался контур Армана – Тран. Проведена идентификация линий в спектрах, решены обратные задачи. В результате получены вращательные, центробежные постоянные колебательного состояния (010), воспроизводящие 1488 уровней энергии с точностью $0.99 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Также восстановлены из спектра параметры эффективного дипольного момента полосы ν_2 , позволяющие рассчитать интенсивности линий со средней точностью 4.5%. Впервые проведен анализ «горячих» полос $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ и $2\nu_2+\nu_3-\nu_2$ молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ определены вращательные уровни энергии колебательных состояний (111) и (021). При решении обратной задачи использовалось 363 уровня энергии состояний (111) и (021) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, определены 36 спектроскопических параметров, которые воспроизводят экспериментальные данные с точностью около $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

В Заключение приводятся основные результаты и выводы работы.

Оценивая в целом диссертационную работу Зятьковой А. Г., считаю необходимым отметить следующее.

Научная значимость и практическая ценность работы. В диссертации Зятьковой А. Г., представлены результаты теоретического анализа уникальных спектров высокой точности. Полученные при этом

спектроскопические данные содержат высокоточную информацию о различных молекулярных характеристиках и внутримолекулярной динамике. Эти новые данные необходимы для уточнения *ab initio* методов, определения функции потенциальной энергии и расчетов дипольных моментов переходов. Разработанные автором теоретические модели, описывающие колебательно – вращательный энергетический спектр на уровне точности измерений, можно использовать для расширения списка линий молекул SO₂ и транс-C₂H₂D₂, в исследуемых спектральных диапазонах. Извлеченные из спектров параметры линий, результаты анализа спектров, интенсивностей представляют весомый вклад в развитие банков спектроскопических данных, таких как HITRAN и GEISA.

Достоверность представленных в диссертации результатов и выводов, защищаемых научных положений, конкретных данных об энергетических уровнях, линиях и полосах поглощения, вращательных, центробежных и резонансных постоянных несомненна. Они обоснованы основными принципами квантовой механики, использованием хорошо разработанных теоретических методов, таких как метод эффективных операторов, теория изотопозамещения в молекулах. Достоверность предложенных в работе теоретических моделей доказывается также хорошим согласием между рассчитанными и экспериментальными спектрами.

Новизна результатов диссертации также несомненна. Автор впервые представила обширный набор измеренных центров и интенсивностей линий. Впервые определены из спектров вращательные уровни ряда колебательных состояний, определены параметры эффективного гамильтониана, эффективного дипольного момента, интенсивности линий.

Публикации по теме диссертации. Результаты диссертационной работы Зятьковой А.Г. опубликованы в 9 статьях, в научных изданиях, имеющих высокий рейтинг («Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer», «Известия ВУЗОВ. Физика»), а также докладывались на Российских и Международных конференциях.

Личный вклад соискателя очевиден, он заключается в участии в постановке задачи, анализе спектров, решении обратных задач и обсуждении результатов.

Недостатки работы и замечания .

1) Представленный в разделе 4.2 метод оценки парциального давления одной из компонент смеси изотопных модификаций представляется полезным и вполне работоспособным. Однако необходима реальная оценка ошибки в применении этого метода. Величина ошибки – 2.2%, представленная в диссертации, вызывает некоторое сомнение. Реальная применимость изотопических соотношений, как и применимость оценок интенсивностей только по главному вкладу, невелики для молекул с сильными эффектами нежесткости.

2) Метод эффективных операторов, успешно примененный в диссертации, использует представление гамильтониана и дипольного момента в виде рядов. Эти ряды расходятся для состояний с большими значениями квантовых чисел углового момента J и K . Расчеты, проведенные в диссертации, включают высоковозбужденные уровни энергии, соответствующие $J=44$ и $K=21$. Для таких состояний вклад центробежного эффекта, например, постоянной H_K равен 0.27 см^{-1} , и, возможно, ряд (2.3) расходится. В диссертации отсутствует обсуждение вопросов сходимости рядов в эффективном гамильтониане, эта проблема даже не упоминается.

3) В тексте имеются неудачные или неверные утверждения. Например, на стр. 44 в примечании к таблице 1.4 написано «...зависящий от времени...», правильно – «зависящий от скорости». На стр. 97 написано «Однако вследствие непрерывного изменения концентрации...». Концентрация во время измерений не меняется вследствие установившегося равновесия в реакции изотопного обмена. На стр. 110 указывается «Изотополог ... $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ является неустойчивым...». В действительности изотопная молекула является устойчивой.

Заключение. Замеченные недостатки диссертации не влияют на результаты и выводы работы и не препятствуют ее положительной оценке. Диссертационная работа Зятьковой А.Г. выполнена на высоком научном уровне и содержит новые результаты необходимые для различных приложений. Автореферат диссертации точно отражает ее содержание.

Считаю, что в диссертации Зятьковой Анастасии Георгиевны «Исследование количественных характеристик поглощения изотопологов диоксида серы и этилена» представлено решение актуальной научной задачи, она содержит новые результаты, имеющие существенное научное значение. Диссертация соответствует требованиям п. 9 действующего «Положения о

присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико – математических наук. Автор диссертации, Зяткова Анастасия Георгиевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико – математических наук по специальности 01.04.05. – оптика.

Официальный оппонент,

Быков Александр Дмитриевич доктор физико – математических наук по специальности 01.04.05 - оптика, профессор по специальности «оптика», главный научный сотрудник.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения
Российской академии наук

11 сентября 2019 г.

634055, Россия, Томск, площадь Академика Зуева, 1.

Тел. (3822)492738 Факс (3822)492085

e-mail adbykov@rambler.ru

Подпись А.Д.Быкова заверяю
Ученый секретарь ИОА СО РАН,
к.ф.-м.н.

О.В. Тихомирова

11 сентября 2019 г.

