

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Замотаевой Валерии Александровны**
«Исследование колебательно-вращательных спектров изотопологов диоксида серы»,
представленной на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика

Прецизионные исследования в области молекулярной спектроскопии, в том числе анализ колебательно-вращательных спектров малых и средних молекул, представляющих практический интерес, а также их изотопологов, весьма важны для развития фундаментальной и прикладной науки. Существенной частью задач астрофизики, атмосферной оптики и других актуальных областей науки имеет изучение серосодержащих соединений, в частности, диоксида серы, который и является предметом диссертационной работы В. А. Замотаевой. В представленной работе проведён анализ инфракрасных спектров поглощения молекулы SO_2 и её четырёх изотопических разновидностей. Полученной прецизионная информация была далее использована для воссоздания поверхности потенциальной энергии (ППЭ) диоксида серы.

Актуальность. Работа В. А. Замотаевой посвящена одному из важных разделов молекулярной физики: исследованию фундаментальных свойств многоатомных молекул методами колебательно-вращательной ИК спектроскопии. Одним из аспектов этой области науки является разработка экспериментальных методов определения ППЭ молекул. Для успешного применения этих методов важным условием является наличие достаточного объема точной и достоверной экспериментальной информации. В связи с этим анализ спектров, их интерпретация, обработка экспериментальных данных для расчета параметров молекул, характеризующих их спектры в отдельных областях длин волн и ряду смежных вопросов, имеет принципиальное значение.

Информация, получаемая из спектров основных изотопических разновидностей молекул, не всегда является достаточной. В этом случае необходимо исследование изотопозамещённых модификаций основной молекулы, хотя при этом спектры разных модификаций могут иметь значительные отличия. Таким образом, для решения многих задач большое значение приобретает теория взаимосвязи между спектроскопическими и молекулярными постоянными и параметрами спектральных линий семейств изотопических разновидностей одной и той же молекулы. Эти факты в достаточной степени обосновывают выбор темы диссертации и актуальность поставленных задач.

Научная значимость и практическая ценность.

Полученная в результате выполнения работы новая прецизионная информация о 17 колебательно-вращательных полосах молекул диоксида серы (более чем 38000 линий поглощения) является существенным дополнением к существующим в настоящее время банкам спектроскопической информации и атласам параметров спектральных линий. Данная информация необходима для корректного определения внутримолекулярной потенциальной функции исследуемых молекул.

Достоверность полученных в работе результатов основана на высоком уровне точности эксперимента (разрешение: $\sim 0.0021 \text{ см}^{-1}$, определение положений спектральных линий: $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) и соблюдении комбинационных разностей для всех впервые идентифицированных переходов. Найденные параметры описывают исходные данные с точностью, сравнимой с экспериментальной погрешностью. Результаты, полученные в рамках настоящего исследования, прошли рецензирование при публикации в журналах с высоким импакт-фактором, входящих в международные реферативные базы данных.

Научная новизна результатов диссертационной работы очевидна ввиду новизны полученных результатов. А именно, автор расширил существующие базы спектроскопических данных о молекулах $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. В частности, впервые выполнен спектроскопический анализ высокого разрешения большого числа полос поглощения молекулы диоксида серы и её изотопологов. Впервые получены значения спектроскопических параметров эффективного гамильтониана полиад взаимодействующих состояний соответствующих молекул. Был выполнен «глобальный» расчёт ВПФ, учитывающий информацию как о симметрично-замещённых модификациях $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, так и несимметрично-замещённой модификации $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Личный вклад автора обусловлен самостоятельным выполнением значительной части работ по анализу экспериментальных данных и проведением теоретических расчётов, а также подтверждается наличием у соискателя монографии.

Всёцело диссертация Замотаевой В. А. выполнена на достойном уровне и соответствует всем предъявляемым требованиям.

Содержание работы. Диссертационная работа общим объёмом 183 страницы включает введение, четыре главы, заключение, список литературы, состоящий из 104 наименований, 47 таблиц и 31 рисунок.

Во **введении** рассматривается актуальность работы, приводится литературный обзор, дающий представление о разработанности темы исследования, перечисляются методы исследования, формулируются цели и задачи, положения, выносимые на защиту,

их достоверность, научная новизна и ценность, описываются использование и апробация результатов, публикации и личный вклад автора.

Первая глава предоставляет необходимые теоретические знания для корректной интерпретации результатов представленных во второй и третьей главах. В частности, приводятся сведения из физики молекул, колебательно-вращательной спектроскопии, теории групп и теории изотопозамещения.

Во **второй главе** представлены результаты спектроскопического анализа высокого разрешения трёх симметрично-замещённых изотопологов двуокиси серы в диапазонах фундаментальных, обертоновых, комбинационных и горячих полос поглощения. Приводятся оценённые исходя из теории изотопозамещения параметры диагональных блоков колебательно-вращательных состояний, а также основные параметры резонансных взаимодействий типа Ферми и Кориолиса, последние были впервые учтены при решении обратной спектроскопической задачи для полиад взаимодействующих состояний изотопической модификации $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$. Для состояния (010) основной молекулы представлены результаты анализа, как положений спектральных линий, так и величин абсолютных интенсивностей и полуширин.

Третья глава включает результаты проведённого спектроскопического ИК анализа несимметричного изотополога двуокиси серы, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, в диапазонах 930–1580 и 2100–2700 см^{-1} , информация об исследованиях которого в инфракрасной части спектра ранее не упоминается в научной литературе и в настоящей диссертационной работе приведена впервые. Как и в предыдущей главе, была проведена численная оценка спектроскопических параметров (вращательные постоянные, параметры центробежного искажения и резонансные параметры) для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ на основе общих результатов теории изотопозамещения. При решении обратной спектроскопической задачи для полиад взаимодействующих состояний в соответствии со свойствами симметрии исследуемой молекулы были приняты во внимание резонансные взаимодействия Ферми и Кориолиса С-типа, что до настоящего момента в ранее выполненных работах не учитывалось.

Четвертая глава содержит дополнительную теоретическую информацию, помогающую интерпретировать результаты полученные в ходе решения задачи определения внутримолекулярной потенциальной функции диоксида серы. А также включает результаты колебательной задачи, основанной на высокоточных данных, полученных как в рамках диссертационной работы, так и из соответствующих работ по исследованию спектров диоксида серы известных на настоящий момент.

В **заключении** представлены результаты настоящей работы, которые отвечают поставленным целям и задачам диссертационного исследования, а также перспективы по продолжению исследований в выбранной области.

Недостатки и замечания диссертационной работы:

1) Главным недостатком является недостаточное методологическое единство работы. Действительно, проведена фундаментальная работа по определению параметров колебательно-вращательных полос путем идентификации огромного числа переходов и последующей подгонкой спектроскопических параметров, что представляет доминирующую самостоятельную ценность. Было бы весьма интересно сравнить полученные параметры или хотя бы часть с величинами, предсказанными на основе неэмпирического расчета, но это не было сделано.

2) Обобщенную ППЭ, полученную путем решения обратной колебательной задачи, было бы совсем нетрудно сравнить с ее неэмпирическим аналогом, поскольку прямой расчет ППЭ ныне является рутинной операцией.

3) Решение обратной колебательной задачи по данным о положении полос издавна пользуется плохой репутацией ввиду ее существенной неоднозначности. Конечно, переход к ангармоническому анализу и использование изотопически инвариантных координат является большим и важным шагом вперед. Но надо понимать, что разложение ППЭ в ряд по любым координатам и его обрыв является достаточно грубым приближением, которой привносит существенно большую ошибку, чем достигнутая в работе точность измерения начала колебательно-вращательной полосы. Поэтому расчет ППЭ, проделанный в работе, является скорее интересной дополнительной иллюстрацией, чем итогом работы. Следовало бы глубоко изучить большое число других работ по теме восстановления ППЭ и определить уровень теоретической новизны полученных в работе результатов в этой части работы. Например, отсутствует ссылка на краеугольную работу Hoy, A. R. , Mills, I. M. and Strey, G.(1972) 'Anharmonic force constant calculations', *Molecular Physics*, 24: 6, 1265 — 1290.

4) Методика, используемая для решения обратной колебательной задачи, описана весьма поверхностно, хотя это представляет несомненный интерес. Необходимо иметь глубокий опыт в этой области, чтобы угадать, как эта процедура была реализована.

5) В списке литературы отсутствует единство стиля цитирования.

Перечисленные недостатки и замечания не уменьшают ценности результатов проведенного исследования, а диссертационная работа является законченным научным исследованием, свидетельствующим о высокой научной квалификации автора.

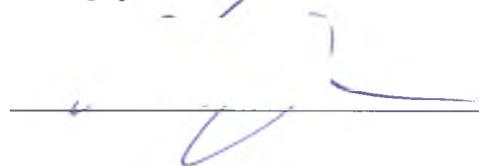
Материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы как в российских (3 статьи), так и в международных периодических реферируемых изданиях (4 статьи), обсуждались на различных зарубежных научных конференциях (8 публикаций в сборниках конференций). Структура и результаты диссертационной работы корректно и полно отображены в автореферате.

Заключение. Считаю, что диссертационная работа «Исследование колебательно-вращательных спектров изотопологов диоксида серы» является законченным квалификационным научным исследованием и по содержанию полностью соответствует требованиям п.8 «Порядка присуждения учёных степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», утвержденного приказом ФГАОУ ВО НИ ТПУ от 6 декабря 2018 г. № 93/од в редакции приказа от 28 августа 2019 г. № 66. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.05 – оптика, а автор диссертации, Замотаева Валерия Александровна, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник, лаборатория строения и квантовой механики молекул кафедра физической химии, химический факультет Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

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



Краснощёков Сергей Вадимович

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

Электронная почта: info@rector.msu.ru

Телефон: (495) 939-10-00

Подпись С. В. Краснощёкова заверяю:

И. о. декана химического факультета МГУ,

член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук



Калмыков Степан Николаевич

ДАТА:  25 ноября 2019 г.