

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Коновой Юлии Владимировны «Спектроскопия высокого разрешения многоатомных молекул на примере молекулы $C_2H_2D_2$ -цис», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

Диссертационная работа Коновой Ю.В. посвящена исследованию колебательно-вращательных спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$ -цис (молекула типа асимметричного волчка). Спектры в диапазонах $580 - 1850\text{ см}^{-1}$ и $2400 - 3200\text{ см}^{-1}$, анализируемые в диссертационной работе, были зарегистрированы впервые, либо с более точными количественными характеристиками, что позволило получить новую информацию о возбужденных колебательных состояниях молекулы.

Актуальность избранной темы обусловлена тем, что исследуемая молекула $C_2H_2D_2$ -цис является изотопической модификацией «материнской» молекулы этилена, изучение которой, в свою очередь, представляет большой интерес для различного рода как академических, так и прикладных наук. Молекула C_2H_4 может выступать в качестве примера прототипа молекул для понимания взаимосвязанных молекулярных спектров, динамики и построения потенциальных гиперповерхностей многих органических молекул.

Обнаружение молекулы этилена в атмосфере планет Юпитер, Сатурн и др, увеличение объема производства различных органических соединений на основе этилена, а также многие другие прикладные аспекты обуславливают необходимость получения высокоточной информации о свойствах молекулы. Поэтому уже на протяжении многих лет актуальной задачей является исследование вращательной структуры спектров этилена и его изотопических модификаций. Одной из основных проблем, затрудняющих интерпретацию колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул, является наличие резонансного взаимодействия между близко расположенными исследуемыми колебательными состояниями. В диссертационной работе Коновой Ю.В. было уделено особое внимание методике решения обратных задач, целью которых являлось определение спектроскопических параметров исследуемых сильно резонирующих возбужденных колебательных состояний.

Научная значимость и практическая значимость. В диссертационной работе были получены параметры основного колебательного состояния молекулы $C_2H_2D_2$ -цис. Набор параметров основного состояния является универсальным, т. к. он был определен на основе варьирования всех типов переходов, и может быть использован при исследовании вращательной структуры любого типа полос данной молекулы. Усовершенствование методики решения обратной спектроскопической задачи для сильно взаимодействующих колебательных состояний позволило достигнуть точности близкой к экспериментальной. Информация о параметрах эффективного гамильтониана молекулы $C_2H_2D_2$ -цис может быть использована для предсказания частот переходов, относящихся к колебательно-вращательным полосам, расположенных в спектральных диапазонах, не изученных до настоящего времени.

Практическая значимость также заключается в необходимости высокоточной информации такого рода для пополнения баз параметров спектральных линий.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку она обоснована основными принципами колебательно-вращательной спектроскопии молекул, а также хорошим согласием между рассчитанными и экспериментальными значениями верхних уровней энергии.

Научная новизна. В диссертационной работе Коновой Ю.В. были определены параметры основного колебательного состояния молекулы $C_2H_2D_2$ -цис с учетом максимальных квантовых чисел $J^{max}=55$ и $K_a^{max}=20$. Автором работы были исследованы вращательные структуры 17 полос молекулы $C_2H_2D_2$ -цис, включая «запрещенные» и слабоинтенсивные полосы. Были определены параметры эффективного гамильтониана для 24 колебательных состояний; учет резонансных взаимодействий позволил достичь точности близкой к экспериментальной. В рамках диссертационной работы впервые были представлены результаты исследования интенсивностей спектральных линий, а также параметры эффективных дипольных моментов полос ν_3 и ν_{12} .

Содержание работы.

Во **введении** описана актуальность исследования и степень изученности данной проблемы, обсуждены цель и задачи, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, изложены научная и практическая значимости, новизна и сведения об апробации исследования.

Первая глава диссертации является обзорной. В ней содержится теория колебательно-вращательной спектроскопии, необходимая для понимания оригинальной части работы. В главе подробно описано приближение Борна-Оппенгеймера, операторная теория возмущений, теория изотопозамещения, а также теория интенсивностей спектральных линий.

Вторая глава содержит в себе значительную часть результатов диссертационной работы, т. к. посвящена анализу не только положений линий в диапазоне $580 - 1850 \text{ см}^{-1}$, но и интенсивностей спектральных линий. В главе описаны теоретические характеристики исследуемой молекулы, приведены экспериментальные данные регистрации спектров высокого разрешения в указанном диапазоне. Подробно рассмотрена процедура уточнения параметров основного колебательного состояния молекулы, проведено сравнение с наборами параметров, уже имеющих в литературе. Исследуемый диапазон был разбит на три области, описанию результатов исследования каждой выделен отдельный параграф. Была исследована вращательная структура колебательных полос, находящихся в исследуемых областях спектра, и решена обратная задача для системы сильно взаимодействующих близко расположенных колебательных состояний. Учет резонансных взаимодействий типа Ферми и Кориолиса позволил впервые провести исследование 9 «запрещенных» и слабоинтенсивных полос, а также позволил достичь точности воспроизведения исходных данных близкой к экспериментальной. Для диапазона $1150 - 1450 \text{ см}^{-1}$ было проведено исследование абсолютных интенсивностей спектральных линий, принадлежащих полосам ν_3 и ν_{12} . Подобного рода исследования позволили впервые определить параметры эффективного дипольного момента для соответствующих колебательных состояний. Следует

отметить, что автором также было проведено исследование парциального давления молекулы $C_2H_2D_2$ -цис в образце.

В третьей главе представлены результаты исследования вращательной структуры экспериментально зарегистрированных спектров в диапазоне $2400 - 3200 \text{ см}^{-1}$. В отдельный параграф вынесена информация о деталях эксперимента. В данной главе подчеркивается, что одна из основных проблем спектроскопии высокого разрешения заключается в том, что современные методики анализа колебательно-вращательных спектров дают возможность описывать вращательную структуру только отдельно взятых полос. При решении обратных спектроскопических задач это часто приводит к возникновению многочисленных несоответствий между результатами, полученными для разных колебательно-вращательных полос. По этой причине существует необходимость исследования системы сильно взаимодействующих полос. Результаты решения обратной спектроскопической задачи для 7 близкорасположенных состояний описаны в данной главе. Проведен анализ результатов исследования. Также в данной главе приведено решение энергетической задачи для двух фундаментальных полос ν_5 и ν_9 .

В заключении сформулированы основные выводы и результаты. Они соответствуют заявленным целям и задачам исследования, характеризуют научную новизну и практическую значимость работы.

По содержанию и оформлению диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Возникают вопросы о физическом смысле (или научной значимости) найденных малых параметров эффективного гамильтониана при высоких степенях углового момента ($J \geq 6$). Например, в таблице 2.5 параметр H_{JK} не определен, а в других работах (см., например, [20, 45]), этот параметр отличен от нуля. Является ли при этом небольшое отличие параметра $d_{rms} = 1.9 \cdot 10^{-4}$ в табл. 2.5 от $d_{rms} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ [20] и $d_{rms} = 5.1 \cdot 10^{-4}$ [45] значимым? Причина такой неустойчивости результата решения обратной задачи в зависимости от качества (погрешности, полноты) входных экспериментальных данных вызывает вопросы к методике определения высших параметров эффективного гамильтониана, которая может зависеть, например, от того, относится ли данная задача к классу корректно или некорректно поставленным задачам. Однако в диссертации эта проблема не обсуждается.

2. На стр. 8. в последнем защищаемом положении восстановление экспериментальных интенсивностей КВ линий с точностью до сотых процента требует пояснений, поскольку погрешность значений интенсивностей экспериментальных линий не приводится.

3. Есть опечатки, например, в диссертации на стр. 7 при формулировке поставленных задач указан диапазон $2400 - 200 \text{ см}^{-1}$, а в автореферате $2400 - 3200$; на стр. 20 в формуле (1.2.19) в функции Лагранжа должен быть знак минус перед потенциальной энергией.

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 (3 статьи), и в зарубежных журналах с высоким импакт-фактором (4 статьи), а также представлены на 11 российских и зарубежных научных конференциях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Заключение. Считаю, что в диссертации Коновой Юлии Владимировны «Спектроскопия высокого разрешения многоатомных молекул на примере молекулы $C_2H_2D_2$ - цис» представлено решение актуальной научной задачи, она содержит новые результаты, имеющие существенное научное значение. Диссертация 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 – Ю. В. Конова заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Официальный оппонент,

Черепанов Виктор Николаевич, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика, доцент, заведующий кафедрой Оптики и Спектроскопии

Черепанов Виктор Николаевич

30.11.2020

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

Тел.: +7 (3822) 529-640

E-mail: vnch@phys.tsu.ru

Подпись В.Н. Черепанова заверяю
Ученый секретарь НИ ТГУ



ВЕРЯЮ

НИИ СЕКРЕТАРЬ ТГУ

Н.А. САЗОНОВА