

## ОТЗЫВ

Дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.02 на диссертацию **Зятыковой Анастасии Георгиевны** «Исследование количественных характеристик поглощения изотопологов диоксида серы и этилена», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

*Актуальность темы диссертационной работы* продиктована внутренними проблемами физики молекул. Одна из причин – развитие экспериментальных методов спектроскопии инфракрасного и видимого диапазонов. В этом случае требуется увеличение точностей для теоретического описания эффектов и процессов, происходящих в молекулах. В первую очередь, это касается проблем определения параметров внутримолекулярных потенциальных функций молекул, параметров дипольного момента, на основе данных о положениях и абсолютных интенсивностях колебательно-вращательных линий. Возникающие при этом проблемы связаны не только с необходимостью оперировать с огромными массивами данных, что требует использования мощных суперкомпьютеров, а также с возникновением сильной корреляции параметров модели, что приводит к возможности получить набор физически необоснованных параметров. Как следствие, актуальными являются попытки решить проблему корректного определения параметров внутримолекулярной потенциальной функции молекул, параметров эффективного гамильтониана и дипольного момента путем критического анализа физических основ рассматриваемых проблем, что и является основным приоритетом рецензируемой работы.

### **Общая характеристика работы**

Диссертация работа состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка литературы. Общий объем работы – 149 страниц, включая 29 таблиц и 19 рисунков. В список литературных источников включено 117 наименований.

Целью диссертационной работы является экспериментальное и теоретическое исследование количественных характеристик колебательно-вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка на примере изотопически замещенных молекул этилена и диоксида серы.

### **Анализ содержания работы**

Во *введении* описываются актуальность темы, формулируются цель и задачи исследования, приводятся научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* посвящена описанию метода анализа спектров молекул типа асимметричного волчка. Отдельное внимание уделяется проблеме определения интенсивностей линий, а именно, приводится обзор существующих контуров, обсуждаются причины уширения линий.

*Вторая глава* посвящена описанию результатов анализа Фурье-спектра молекулы транс- $C_2H_2D_2$  в диапазоне  $1350-1950\text{ см}^{-1}$ . В рамках рассмотренного метода эффективных гамильтонианов решается обратная задача для определения параметров пяти сильновзаимодействующих колебательных состояний на основе их энергетической структуры. Для получения корректного набора спектроскопических параметров часть из них была фиксирована теоретически рассчитанными значениями. Сложная резонансная структура ярко проиллюстрирована на рисунке 2.7. Высокий уровень воспроизведения исходных данных подтверждается значениями  $d_{rms}$  для каждого колебательного состояния в отдельности и лежит в пределах экспериментальной погрешности.

*В третьей главе* описаны этапы получения аналитических выражений параметров эффективного дипольного момента молекул типа XYZ (симметрии  $C_s$ ), на примере изотополога диоксида серы  $^{32}S^{18}O^{16}O$ . Теория изотопозамещения, а также методы операторной теории возмущений и теории симметрии были использованы для реализации цели данной главы. На основе изотопических соотношений рассчитаны значения электронного равновесного и первых производных дипольного момента молекул  $^{32}S^{16}O_2$ ,  $^{34}S^{16}O_2$ ,  $^{32}S^{18}O_2$  и  $^{32}S^{18}O^{16}O$ . На этой основе выполнен анализ влияния изотопозамещения на параметры в разложении эффективного дипольного момента на примере изотопозамещения  $^{32}S^{18}O^{16}O$   $^{32}S^{16}O_2$ . Впервые для фундаментальных полос  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  приводится набор параметров

эффективного дипольного момента, который позволяет напрямую оценить значения ранее неисследованных интенсивностей колебательно-вращательных линий в спектре молекулы  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ .

В четвертой главе представлены результаты исследования спектров высокого разрешения молекул  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . В разделах 4.1 - 4.3 разрабатывается математическая модель метода оценки парциального давления изотопологов диоксида серы в газовой смеси. Предложенный подход используется в рамках диссертации для определения компонентного состава молекулы в экспериментальном образце. Расчетное значение парциального давления отличается от экспериментально определенного не более чем на 2%. Выполнено исследование интенсивностей отдельных спектральных линий в спектре молекулы  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$  в районе полосы  $\nu_2$ . Определен набор параметров эффективного дипольного момента фундаментальной полосы  $\nu_2$ .

Глава 4 раздел 4.4 содержит в себе новую спектроскопическую информацию о вращательной структуре слабых колебательных состояний (111) и (021) в спектре молекулы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ .

В заключении приводятся основные результаты исследования и выводы, отражающие решение поставленных задач и достижения цели.

**Научная значимость и практическая ценность** результатов диссертации также несомненна. Автором впервые получены аналитические выражения для параметров в разложении эффективного дипольного момента молекул типа-XYZ ( $C_s$  симметрии). Впервые определен набор параметров эффективного дипольного момента фундаментальных полос молекулы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Полученные общие выражения для молекул типа-XYZ могут использоваться для новых исследований молекул такого класса. Данный подход будет наиболее ценным для молекул, в которых эффект изотопозамещения существенен, таких как  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$  при замещении атома водорода на дейтерий. Предложен новый метод оценки компонентного состава изотопологов диоксида серы в газовой смеси, позволяющий с точностью (на уровне 1-2%) определять их парциальное давление. Впервые получен набор параметров в разложении эффективного дипольного момента фундаментальной полосы  $\nu_2$  молекулы  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ , позволяющий воспроизводить значения интенсивностей отдельно стоящих колебательно-вращательных линий с точностью 4,5%. Также практическая ценность результатов заключается в получении новых данных и улучшении, представленных в литературе о колебательно-вращательных спектрах молекул транс- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ ,  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ .

**Научная новизна** результатов, полученных в диссертации, определяется разработанным на основе компиляции общей теории изотопозамещения и операторной теории возмущений метода оценки парциального давления изотопологов диоксида серы, позволяющий определять их концентрацию в экспериментальном образце с высокой точностью. Получена функциональная зависимость параметров первого и второго порядков в разложении эффективного дипольного момента от фундаментальных параметров основной модификации для изотопозамещения  $\text{XYZ} \leftarrow \text{XY}_2$ . Проведен численный анализ параметров эффективного дипольного момента молекулы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  в спектральных диапазонах, соответствующих возбуждению колебательных мод  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$ .

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений.**

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 Зятыковой А.Г. данные совпадают с более ранними результатами других авторов. Достоверность полученных результатов подтверждается еще тем, что они прошли экспертизу в международных журналах с высоким импакт-фактором и неоднократно докладывались на российских и международных конференциях.

Положения, выносимые на защиту, обоснованы в выводах по разделам диссертационной работы.

### Соответствие диссертации и автореферата паспорту специальности.

Тема и содержание диссертации соответствуют областям исследования, указанным в паспорте специальности 01.04.05 – Оптика.

### Публикации и апробация результатов работы.

Материал диссертационной работы достаточно полно изложен в публикациях (6 статей в журналах из списка ВАК, 3 статьи в зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также 11 трудов как всероссийских, так и международных конференций и коллоквиумов). Работа составлено логично, основные результаты опубликованы.

### Замечания по диссертации:

1. В диссертационной работе, при анализе интенсивностей не указываются значения статистических сумм, что является важным моментом в подобных исследованиях. Необходимо было привести не только сами значения, но и описать процедуру получения, в том случае если автор сам проводил расчеты.
2. Некоторые рисунки в диссертации представлены настолько мелко, что это создает трудности для их понимания.
3. Работа не свободна от различного рода жаргонных выражений (например, “сильный спектр” и “слабый спектр”), а также от стилистических погрешностей и опечаток.

### Заключение

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.

Новые научные результаты, полученные Зятьковой А.Г. лично, либо с непосредственным участием, имеют существенное значение для международных и российских исследований, проводимых в области молекулярной колебательно-вращательной спектроскопии. Работа отвечает требованиям п. 8 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (Приказ №93/од от 06.12.2018), предъявляемым к кандидатским диссертациям с точки зрения актуальности, новизны и практической значимости полученных результатов, а ее автор, А.Г. Зятькова, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - Оптика.

Дополнительный член диссертационного  
совета ДС.ТПУ.02  
профессор ИШФВП ФГАОУ ВО  
«Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет», Ph.D по  
специальности Физика

Громова  
Ольга Васильевна

Подпись \_\_\_\_\_  
Дата 09.09.2019

Подпись Громовой О.В. заверяю:  
ученый секретарь Ученого совета ТПУ

О.А. Ананьева

Сведения:

### Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Юридический адрес: г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: 8 (3822) 60-61-64

Эл.адрес: olgerda@tpu.ru

Должность: профессор ИШФВП

Ф.И.О. Громова Ольга Васильевна

Даю согласие на обработку персональных данных \_\_\_\_\_