



Минобрнауки России
Федеральное государственное
бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной физики
Российской академии наук»
(ИПФ РАН)

Ульянова ул., 46, Бокс-120, Нижний Новгород,
603950

Тел. (831) 436-62-02

Факс (831) 416-06-16

E-mail: dir@appl.sci-nnov.ru

http://www.ipfran.ru

ОКПО 04683326, ОГРН 1025203020193,

ИНН/ КПП 5260003387/526001001

9.10.2018 № 380/2879

На № _____ от _____

«Утверждаю»

Врио директора
Федерального государственного
бюджетного научного учреждения
«Федеральный исследовательский
центр Институт прикладной физи-
ки Российской академии наук»,
член-корреспондент
Российской академии наук,
доктор физико-математических
наук



Г. Г. Денисов

«09 октября» 2018г.

Отзыв

ведущей организации ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук» на диссертационную работу Берёзкина Кирилла Борисовича на тему «Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ », представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности: 01.04.05 – Оптика.

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Берёзкина Кирилла Борисовича посвящена исследованию инфракрасных колебательно-вращательных спектров высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$. Интерес к молекулам, относящимся к классу непредельных углеводородов (в частности, этилену и его дейтерированным модификациям), обусловлен как требованиями развития теоретических подходов в спектроскопии (например, решением проблем, проявляющихся при рассмотрении сильных резонансных взаимодействий в многоатомных молекулах типа асимметричного волчка), так и прикладных исследований в области газоанализа, атмосферной оптики, физической химии и других областях науки. Исследование различных изотопических модификаций представляет также интерес с точки зрения определения внутримолекулярной потенциальной функции полуэмпирическими методами без использования *ab initio* расчётов.

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 113 страницах, содержит 23 таблицы, 18 рисунков и список литературы из 82 наименований.

Во введении изложены предмет исследований, обоснована актуальность проводимых в настоящей диссертации исследований, приведён литературный обзор, сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, научная ценность, новизна и достоверность представленных результатов, а также изложена структура диссертации.

Первая глава носит обзорный характер, в ней воспроизведены основные сведения из теории колебательно-вращательных спектров молекул и теории изотопозамещения, необходимые для изложения и понимания оригинальной части. В соответствующих параграфах приведены основные понятия, методы и приближения, используемые в молекулярной колебательно-вращательной спектроскопии, включая как теоретические, так и экспериментальные аспекты.

Вторая глава посвящена экспериментальным спектрам, зарегистрированным в ходе проведения работы. Рассмотрена экспериментальная установка, на которой получены опубликованные результаты, её особенности и характеристики. В соответствующих параграфах приведены непосредственно спектры исследуемой молекулы, зарегистрированные при различных условиях в нескольких спектральных диапазонах.

В третьей главе представлены результаты анализа спектров. В четырёх параграфах описаны исследованные спектральные диапазоны и последовательно приведены результаты интерпретации спектров, расчётов спектроскопических параметров, решения обратной спектроскопической задачи. В результате проделанного анализа проинтерпретировано порядка 17 тысяч переходов с $J^{max} = 50$ и $K_a^{max} = 24$; обнаружены слабые комбинационные полосы $\nu_4 + \nu_{10}$ и $\nu_4 + \nu_7$ и обертоновая полоса $2\nu_{10}$, запрещённые полосы ν_4 , $\nu_7 + \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10}$, «горячие» полосы $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$. Проведён расчёт параметров основного колебательного состояния, решена обратная спектроскопическая задача и определены параметры 14 возбуждённых колебательных состояний. На основе аппроксимации формы экспериментальных линий контуром Хартманна–Тран были определены интенсивности ста линий поглощения, относящихся к полосе $2\nu_7$, и рассчитаны параметры эффективного дипольного момента состояния ($\nu_7=2$). Измерены полуширины линий, относящихся к полосам $2\nu_7$ и ν_2 , определены коэффициенты самоуширения этих линий.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы, а также предложения по дальнейшему развитию исследований.

Научная ценность и практическая значимость результатов.

В работе получены инфракрасные спектры высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ при различных давлениях, температурах и оптических толщах в спектральной области $600 - 1650 \text{ см}^{-1}$. Качество полученных спектров характеризуется возможностью наблюдения и анализа слабых линий «горячих», обертоновых и комбинационных полос. Проинтерпретировано порядка 17 тысяч переходов с $J^{max} = 50$ и $K_a^{max} = 24$, впервые получены данные о ширинах и интенсивностях спектральных линий полос $2\nu_7$ и ν_2 .

Экспериментальные данные использованы для решения обратной спектроскопической задачи с эффективными гамильтонианами, учитывающими резонансные взаимодействия между различными колебательными состояниями молекулы. Полученные спектроскопические параметры молекулы, а также информация о ширинах и интенсивностях линий позволяют моделировать спектры молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ в рассматриваемой области частот с точностью, близкой к экспериментальной.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, сформулированных в диссертации.

Достоверность определения частот переходов обусловлена высоким разрешением спектрометра и методикой калибровки спектров и подтверждается тем, что данные, полученные на разных экспериментальных установках, согласуются между собой. Достоверность определения ширин и интенсивностей обусловлена совпадением модельного профиля поглощения с экспериментальным при различных условиях.

Достоверность полученных в диссертации теоретических результатов не вызывает сомнений, поскольку все исследования, проводимые в диссертации, основаны на общих положениях и принципах теоретической колебательно-вращательной спектроскопии. Это также подтверждается тем, что в частных случаях полученные диссертантом результаты согласуются с более ранними результатами других авторов (Хироты, Хегеланда и др.)

Основные результаты 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 отечественных и зарубежных научных конференциях.

Недостатки работы и замечания.

1) В рамках обзора применяемых методов ничего не говорится об альтернативных методах решения уравнения Шредингера, в частности, о вариационном подходе. В тексте

диссертации говорится, что для больших молекул необходимо использование теории возмущения, однако молекула этилена состоит из 6 атомов и является сравнительно небольшой, соответственно для нее частоты и интенсивности переходов могут быть получены и вариационными методами.

2) В тексте диссертационной работы в параграфе (3.4.1), посвященном резонансным взаимодействиям, опущена процедура учета ангармонических поправок, что затрудняет проверку полученных результатов. В тексте к Таблице 3.17 не дано объяснение полученным параметрам при расчетах без учета ангармонических эффектов и с их учетом.

3) При анализе формы экспериментальных линий автор применяет контур Хартманна-Тран с большим числом варьируемых параметров, однако в работе никак не продемонстрирована необходимость использования именно этого сложного профиля. В качестве такой демонстрации на рисунке 3.5 можно было бы привести остаток аппроксимации экспериментальной линии не только контуром Хартманна-Тран, но и контуром Фойгта.

4) Приведенный на рисунке 3.5 результат аппроксимации экспериментальной линии контуром Хартманна-Тран наглядно демонстрирует систематический синусоидальный остаток. Природа этого остатка и оценка его влияния на точность определения параметров линий, в том числе ширины и интенсивности, в работе не обсуждается.

5) В целом автор мало уделяет внимания анализу ошибок измеренных параметров линий. В частности, в работе упоминается процедура калибровки экспериментальных спектров по известным линиям молекул воды и закиси азота, но не приводится результирующая ошибка калибровки, которую надо учитывать при расчете итоговой ошибки определения частот молекулярных переходов. В таблице 3.20 для значений коэффициента уширения линий приводится доверительный интервал (какой?), т.е. статистическая ошибка, но не учитываются погрешности измерения давления и температуры. Не приводится и методика измерения оптической длины пути, оценка погрешности этого параметра и ее вклад в ошибку определения интенсивности линии?

6) В первом выносимом на защиту положении (1.1) «при описании переходов со значениями...» не указаны верхние границы значений вращательных квантовых чисел, для которых справедливо утверждение.

7) Формулировка второго выносимого на защиту положения (2.1) «В инфракрасных спектрах молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$: существуют переходы...» представляется неудачной.

Заключение. Таким образом, диссертация Берёзкина Кирилла Борисовича «Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ » является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение имеющей значение для развития современной колебательно-вращательной спектроскопии молекул научной задачи: регистрации и анализа спектров высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ и построении модели для их описания с экспериментальной точностью. Работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 01 октября 2018 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Берёзкин Кирилл Борисович, заслуживает присуждения искомой учёной степени.

Отзыв подготовил
старший научный сотрудник
отдела микроволновой спектроскопии ИПФ РАН,
кандидат физико-математических наук
(01.04.03 – Радиофизика)

Кошелев Максим Александрович

Отзыв заслушан и одобрен на семинаре Отделения нелинейной динамики и оптики ИПФ РАН от 09 октября 2018 г.

Председатель семинара,
заместитель директора ИПФ РАН, член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук

Хазанов Ефим Аркадьевич

Заведующий отделом
микроволновой спектроскопии ИПФ РАН,
доктор физико-математических наук

Третьяков Михаил Юрьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной физики Российской академии наук; 603950, г. Нижний Новгород, ГСП – 120, ул. Ульянова, 46. Тел.: 7 (831) 436-58-10, dir@appl.sci-nnov.ru, <http://www.ipfran.ru>