

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Берёзкина Кирилла Борисовича
«Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ »,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.05 – «оптика»

Диссертация К.Б.Берёзкина посвящена исследованию инфракрасных спектров высокого разрешения изотопической модификации этилена – молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$.

Актуальность темы работы. Молекула этилена и её изотопомеры представляют немалый интерес для многих областей химии и химической физики. Прежде всего, этилен является простейшей молекулой с двойной связью углерод-углерод, обуславливающей особые свойства её электронного строения. Этилен широко распространен в природе и обладает высокой химической активностью. Он также обнаружен атмосферах других планет Солнечной системы, их спутников, а также в межзвёздной среде. Эти факты придают важность вопросу прецизионного знания о структуре колебательно-вращательных уровней этилена и его изотопомеров в целях идентификации спектральных линий и прогнозирования прозрачности определенных спектральных диапазонов. Кроме того, точные данные о спектроскопических постоянных изотопомера $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ полезны для решения соответствующих обратных задач, в том числе для восстановления или уточнения поверхности потенциальной энергии. Таким образом, выбор темы работы в плане ее актуальности представляется вполне оправданным.

Структура диссертации. Рецензируемая работа имеет каноническую структуру и состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. Для изложения диссертации потребовалось 113 страниц, включая 23 таблицы и 18 рисунков, а также библиография, состоящую из 82 ссылок.

Во **введении** заявлен предмет исследований, обоснована актуальность плана работы, дан обзор имеющейся литературы по теме диссертации, сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, научная ценность, новизна и достоверность полученных результатов, изложена структура диссертации.

Первая, обзорная глава диссертации воспроизводит основные сведения из теории молекулярных спектров, в том числе, теории изотопозамещения, что необходимо для изложения и понимания оригинальной части. В четырёх параграфах этой главы рассмотрены основные понятия, методы и приближения, используемые в колебательно-вращательной спектроскопии, в том числе, проблемы построения гамильтониана молекулы, применения

результатов теории изотопозамещения к многоатомным молекулам, регистрации экспериментальных спектров.

Вторая глава полностью посвящена интерпретации экспериментальных спектров, зарегистрированных в ходе проведения работы. Приведены параметры и особенности экспериментальной установки, с помощью которой были получены результаты. Во втором и третьем параграфах приведены спектры исследуемой молекулы, зарегистрированные при различных экспериментальных условиях в нескольких спектральных диапазонах ($600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, $1300\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, $1450\text{--}1650\text{ см}^{-1}$).

В третьей главе представлены результаты анализа экспериментальных спектров. Каждому описанному диапазону соответствует параграф, в котором последовательно рассматриваются результаты интерпретации спектров, расчётов спектроскопических параметров, решения обратной спектроскопической задачи.

Всего в рамках проделанного анализа проинтерпретировано порядка 17 тысяч переходов с $J^{max} = 50$ и $K_a^{max} = 24$; впервые обнаружены переходы, относящиеся к комбинационным полосам $\nu_4 + \nu_{10}$ и $\nu_4 + \nu_7$ и оберточной полоса $2\nu_{10}$, запрещённым полосам ν_4 , $\nu_7 + \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10}$, «горячим» полосам $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$. В работе проведён новый расчёт параметров основного колебательного состояния, решена обратная спектроскопическая задача и определены параметры 14 возбуждённых колебательных состояний. Определены интенсивности линий поглощения полосы $2\nu_7$, рассчитаны параметры эффективного дипольного момента состояния ($\nu_7=2$). Измерены полуширины линий полос $2\nu_7$ и ν_2 , рассчитаны коэффициенты уширения этих линий давлением.

Основные результаты работы, а также предложения по дальнейшему развитию исследований, представлены в **заключении**. Они соответствуют заявленным целям и задачам исследования.

Научная ценность и практическая значимость работы состоит прежде всего, в значительном объеме полученных новых экспериментальных данных о колебательно-вращательных полосах и интенсивностям переходов молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, относящихся к обертонам, комбинационным тонам, запрещенному по симметрии основному переходу ν_4 , а также ряду горячих переходов. Для четырнадцати колебательных состояний решены обратные задачи и с высокой точностью рассчитаны соответствующие спектроскопические параметры эффективных гамильтонианов, обеспечивающие воспроизведение экспериментальных данных с точностью до $2.5 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$, что соответствует экспериментальным погрешностям и существенно превосходит уже известные литературные данные. Научная ценность также обусловлена тем, что продемонстрирована эффективность теоретических моделей, использованных в работе. Практическая значимость результатов

также оправдана тем, что полученные данные пополняют международные базы спектроскопических данных (например, HITRAN).

Достоверность полученных в диссертации экспериментальных спектральных данных подтверждается высоким разрешением приборов и их проверкой с помощью эталонных данных. Достоверность теоретических подходов обусловлена использованием квантово-механических моделей, основанных на первых принципах, а также минимальному числу упрощений, необходимых для воспроизведения экспериментальных данных. Некоторая часть полученных результатов уточняет ранее известные результаты, но не противоречит им. Публикация основных результатов работы в международных научных журналах с традиционно строгим порядком рецензирования материалов также служит косвенным подтверждением достоверности экспериментальных данных, теоретических моделей и полученных выводов.

Научная новизна результатов диссертации состоит в регистрации спектров высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ в ряде спектральных диапазонов и их обработке с помощью достаточно строгих теоретических моделей, в результате чего получен значительный массив новых прецизионных спектроскопических параметров, потенциально имеющих широкое поле приложений. Диссертант применил теоретический спектральный контур Хартманна-Тран и доказал его эффективность для воспроизведения экспериментальных данных.

По содержанию и оформлению работы можно сделать следующие **замечания**:

1. Целью работы заявлена разработка теоретической модели, учитывающей резонансные взаимодействия в молекуле $\text{CH}_2=\text{CD}_2$. Создается впечатление, что данная молекула обладает особыми, только ей присущими эффектами, что требует перенастройки существующих теоретических подходов. Следовало бы сказать о выборе и адаптации релевантной теоретической модели на базе существующей широкой теории.
2. В разделе «Научная новизна» есть положение об ограничении числа параметров эффективного гамильтониана, учитывающее степени операторов углового момента не выше шестой. Данный прием представляется скорее техническим, чем имеющим высокий уровень самостоятельной научной новизны. Не исключено, что указанное ограничение эффективно лишь в случае изучаемой молекулы, но могут встретиться исключения, где данное приближение нуждается в уточнении.
3. Первый параграф первой главы озаглавлен «Определение гамильтониана молекулы», что вызывает определенное недоумение, поскольку общая теория молекулярного гамильтониана является детально разработанной. Данный параграф также излишне подробно воспроизводит широко известные общие сведения о молекулярном гамильтониане. Следовало бы переформулировать указанный заголовок, чтобы четче

обозначить цель данного раздела, а содержание параграфа в основном наполнить деталями, лежащими в основе используемой специфической теоретической модели.

4. Подробное исследование инфракрасной спектроскопии специфического изотопомера этилена подразумевает описание всех фундаментальных колебательных переходов, а также множества многоквантовых переходов. Ключем к пониманию полиад колебательных состояний является формула полиадного квантового числа, которое является уникальным описанием колебательной структуры состояний, столь же важным, как и например точечная группа симметрии молекулы. Знание указанной формулы позволило бы сразу описать наборы состояний, между которыми могут возникать значимые колебательные резонансы. Диссертант упустил этот важный аспект описания колебаний исследуемой молекулы, хотя техника определения формулы полиадного квантового числа достаточно разработана в литературе.
5. В начале Заключения указано, что в рамках работы получено новое знание об ИК спектрах исследуемой молекулы. Выбор термина «знание» представляется не очень удачным, поскольку он носит слишком абстрактный характер и является скорее научно-популярным, чем профессиональным. Следовало бы вместо него явно указать, какие именно типы данных об ИК спектрах были впервые получены.
6. В завершающем параграфе диссертации намечено дальнейшее направление исследований спектров молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$. При этом предложено провести расчет потенциальной функции, в том числе, с использованием определенных в работе вращательных постоянных изотопомера этилена. На самом деле вращательные постоянные являются кинетическими параметрами и лишь косвенно могут помочь в описании потенциала через восстановленную структуру молекулы и уточненные внутренние координаты. Следовало бы четче сформулировать тот факт, что для шестиатомной молекулы этилена актуально скорее уточнение неэмпирического потенциала, чем полное решение обратной колебательной задачи.

Тем не менее, сделанные замечания несколько не снижают важности полученных результатов и общей сугубо 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 (6 статей) и в зарубежных журналах с высоким импакт-фактором (3 статьи), а также представлены на 6 российских и зарубежных научных конференциях.

Тема исследования соответствует заявленной научной специальности.

Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Заключение. Считаю, что диссертационная работа «Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ » является законченным квалификационным научным исследованием и по содержанию полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденных Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 N 842 (ред. от 28.08.2017), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор – Берёзкин Кирилл Борисович заслуживает присуждения искомой степени по специальности 01.04.05 – оптика.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник

Лаборатории строения и квантовой механики молекул

Кафедры физической химии химического факультета

Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

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

Краснощеков Сергей Вадимович

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

Электронная почта: info@rector.msu.ru

Телефон: (495) 939-10-00

Подпись С. В. Краснощекова заверяю:

И.о. декана химического факультета МГУ,

член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук



Калмыков Степан Николаевич

ДАТА: «08» ноября 2018 г.