

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Фомченко Анны Леонидовны «Исследование эффекта изотопозамещения в молекулах, удовлетворяющих «расширенной» модели локальных мод», представленной на соискание учёной степени кандидата физико – математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика

Теоретические исследования колебательно – вращательных состояний молекул составляют важнейшую область молекулярной физики. Расчеты уровней энергии, волновых функций, вероятностей дипольных переходов, сравнение с измеренными спектрами, позволяют получить уникальную информацию о строении молекул, внутренней динамике и силах взаимодействия. Результаты такого анализа широко применяются в астрофизике, атмосферной оптике, лазерной физике и многих других разделах науки.

Актуальность исследования. Общей специфической особенностью направления исследований, представленных в диссертации, является наличие экспериментальных данных высокой точности. В последние десятилетия достигнут значительный прогресс в технике и методике измерений спектров молекул в инфракрасной области. Достаточно отметить, что центры линий измеряются с точностью 10^{-6} %, интенсивности линий – с точностью до 1 %. Очевидно, что измеренные данные содержат уникальную информацию и целью дальнейших исследований является извлечение этой информации. Возникло отдельное направление – анализ колебательно – вращательных состояний молекул, в том числе и их изотопических модификаций. Именно эта проблема решается в диссертации Фомченко А.Л., поэтому тема диссертации, цель и решаемые задачи являются актуальными.

Содержание работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений.

В первой главе приводится необходимый литературный обзор. Рассматриваются гамильтониан молекулы, метод эффективных операторов, метод локальных мод, резонансные взаимодействия, подход неприводимых тензорных операторов и эффекты изотопозамещения. В целом, в этой части диссертации даётся достаточно полный обзор литературы, правильно

отражающий современное состояние исследований колебательно – вращательных спектров молекул.

Вторая глава диссертации содержит результаты применения «расширенного» приближения локальных мод к молекулам типа $XY_4(T_d)$. Здесь введено определенное приближение для силового поля молекулы метана, позволяющее определить т.н. «параметр неоднозначности» в простейшем виде. Приближение позволило получить весьма простые соотношения для спектроскопических параметров, точность этих приближенных соотношений демонстрируется сравнением с данными, полученными из эксперимента (колебательные, колебательно – вращательные постоянные и центры полос).

В третьей главе диссертации представлены новые изотопические соотношения для случая изотопозамещения типа $CH_4(T_d) \rightarrow CH_2D_2(C_{2v})$. Используя предложенное во второй главе приближение для силового поля молекулы, автор получила обширный набор соотношений для молекулярных и спектроскопических параметров. Необходимо отметить, что в диссертации представлены соотношения и для постоянных, определяющих резонансные эффекты. Практически это означает, что изучив спектр молекулы метана в определенной спектральной области, можно «пересчитать» спектр и для другой молекулы – CH_2D_2 . Практическое применение полученных изотопических соотношений, их точность, демонстрируются на примере расчета спектра поглощения молекулы CH_2D_2 в области $3450 - 3460 \text{ см}^{-1}$.

В четвертой главе диссертации рассматривается изотопозамещение вида $CH_4 \rightarrow CH_3D$ и $CH_4 \rightarrow CHD_3$. Для определения эффективного гамильтониана использован подход неприводимых тензорных операторов, получены соотношения, определяющие связь спектроскопических и молекулярных постоянных молекул типа $XY_3Z(C_{3v})$, и представлены новые изотопические соотношения. Как и в предыдущих разделах, корректность полученных результатов иллюстрируется расчетами спектроскопических постоянных и сравнением с данными, полученными непосредственно из экспериментальных спектров.

Пятая глава посвящена поиску удобного, для решения обратной задачи по определению функции потенциальной энергии, представления гамильтониана молекул на основе подходящего выбора колебательных

координат. Рассматриваются молекулы различного типа: XY_3 , XY_3Z , XY_4 . Эффективность предложенного подхода демонстрируется на примере трехатомной молекулы H_2S и четырехатомной H_2CO , для которых определяется внутримолекулярная потенциальная функция.

В Заключении приводятся основные результаты и выводы работы.

В Приложениях 1 – 5 представлены вспомогательные данные: представление потенциальной функции метана, элементы матриц редукции, симметризованные вращательные операторы и др.

Оценивая в целом диссертационную работу Фомченко А.Л., считаю необходимым отметить следующее.

Научная значимость и практическая ценность работы. В диссертации Фомченко А.Л. решена актуальная научная задача – изучение эффектов изотопозамещения в высокосимметричных молекулах типа метана. Показано, что при определенном выборе параметра неоднозначности изотопические соотношения для различных молекулярных и спектроскопических параметров принимают предельно простой вид. Вместе с тем, полученные приближенные соотношения оказываются достаточно точными для того, чтобы проводить расчеты спектров изотопозамещенных молекул. Представленные автором соотношения, по – видимому, можно применять и для других молекул типа $XY_4(T_d)$.

Достоверность полученных в диссертации результатов несомненна, поскольку они обоснованы основными принципами квантовой механики молекул, использованием разработанных ранее эффективных вычислительных приёмов, таких как операторная теория возмущений, метод неприводимых тензорных операторов. Достоверность результатов работы также подтверждается хорошим согласием между рассчитанными спектроскопическими постоянными изотопозамещенных молекул и величинами, полученными непосредственно из анализа экспериментальных спектров.

Новизна результатов диссертации также несомненна, автор впервые представила обширный набор ранее неизвестных изотопических соотношений, впервые определила связи между .

Результаты диссертационной работы Фомченко А.Л. опубликованы в пяти статьях, в научных изданиях, имеющих высокий рейтинг (Journal of

Molecular Spectroscopy, Известия ВУЗОВ. Физика), а также докладывались на Российских и Международных конференциях.

Личный вклад соискателя очевиден, он подтверждается наличием печатных работ без соавторов.

В целом диссертация Фомченко А.Л. выполнена на высоком научном уровне и содержит новые результаты необходимые для различных приложений. Автореферат диссертации точно отражает ее содержание.

По диссертации имеются следующие замечания.

1) В работе для получения изотопических соотношений используется приближение, согласно которому одна из постоянных Кориолиса полагается равной нулю. Это позволяет упростить матрицу форм колебаний и получить различные соотношения для молекулярных и спектроскопических постоянных. Однако необходимо заметить, что тот или иной выбор параметра неоднозначности эквивалентен вполне определённого выбору силового поля молекулы, которое, в рамках используемого приближения, имеет какой – то особый характер. В диссертации отсутствует обсуждение особенностей силового поля (квадратичных постоянных в разложении потенциальной функции), соответствующих выбранному приближению. Единственное соотношение (2.19), приведенное на стр. 40, не сопровождается пояснениями. Остаётся непонятным, можно ли использовать полученные в работе соотношения для других молекул типа метана – GeH_4 , SiH_4 .

2) В тексте диссертации имеются не исправленные опечатки, неточные и неудачные выражения. Так, например, на стр. 19 координаты Q_λ обозначены как безразмерные координаты, ранее же это обозначение используется для размерных координат. На стр. 38 введено обозначение « ϵ - полностью антисимметричный тензор», правильно - « ϵ - полностью антисимметричный единичный тензор». На стр. 39 введены величины $c_{\lambda\mu\nu}$ и $d_{\lambda\mu\nu\xi}$ без их определения, На стр. 52 автор указывает «Если также ... решить систему уравнений (3.13)...». Но соотношение (3.13) представляет только одно алгебраическое уравнение. Используется термин «синтетический спектр», представляется, что более точным является «расчётный спектр», стр. 70. На стр. 71 приведён рисунок 3.2, в котором обозначено: «длина волны, см^{-1} ». В действительности, «волновое число, см^{-1} ». На этом же рисунке на

вертикальной оси указывается «Поглощение (отн. ед.)». Для расчета поглощения необходимо знать, кроме интенсивности, также длину оптического пути, температуру и форму контура. Очевидно, что на рисунке приведена относительная интенсивность линий.

Однако данные недостатки несущественны для положительной и высокой оценки работы.

Считаю, что диссертация Фомченко Анны Леонидовны «Исследование эффекта изотопозамещения в молекулах, удовлетворяющих «расширенной» модели локальных мод» соответствует всем требованиям ВАК России, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико – математических наук по специальности 01.04.02 - теоретическая физика, а диссертанта – заслуживающей искомой степени.

Официальный оппонент,
д.ф.-м.н., профессор,
гл.н.с. ИОА СО РАН

А.Д.Быков

Подпись А.Д.Быкова заверяю
Ученый секретарь ИОА СО РАН,
к.ф.-м.н.
13 августа 2014 г.



В.В.Дудоров

Отзыв составил: Быков Александр Дмитриевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева
Сибирского отделения Российской академии наук
634021, г. Томск, площадь Академика Зуева, 1,
<http://www.iao.ru/>; contact@iao.ru;
Тел: (3822) 492738; Факс: (3822) 492086