



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

**имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 939-10-00
Факс: 939-01-26

06.09.2018 № 1036-18/013-03
На № _____

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования

«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин
«06» *сентября* 2018г.

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу Распоповой Натальи Ивановны на тему «Теоретическое исследование спектров молекул типа сферического волчка на основе формализма неприводимых тензорных операторов», предоставленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности: 01.04.05 – оптика.

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Распоповой Натальи Ивановны посвящена важной и актуальной проблеме молекулярной спектроскопии – исследованию тонкой колебательно-вращательной структуры спектров молекул типа сферического волчка (XU_4 симметрии T_d). Изучение физико-химических свойств данного класса молекул, таких как CH_4 , SiH_4 и GeH_4 является актуальной задачей в связи с востребованностью результатов в различных областях науки и техники. В частности, по результатам исследований ряда астрофизических научных лабораторий, основные изотопологи метана, германа и силана были обнаружены в атмосферах газовых планет-гигантов, таких как Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун. С прикладной точки зрения, исследование спектров таких веществ как SiH_4 и GeH_4 важно для контроля процессов получения сверхчистых материалов, используемых при производстве микроэлектроники и инфракрасной оптики. Детальное изучение колебательно-вращательной структуры спектров SiH_4 и GeH_4 представляет несомненный интерес для задач физической химии, в частности, для прецизионного определения внутримолекулярной потенциальной функции, кинетики химических реакций, внутримолекулярной квантовой динамики и перераспределение колебательно-вращательной энергии между квантовыми состояниями.

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 162 страницах, содержит 38 таблиц, 40 рисунков и список литературы из 115 наименований.

Во введении кратко изложены предмет исследований и структура диссертации, обоснована актуальность проводимых в настоящей диссертации исследований, сформулированы цели работы, защищаемые положения, научная ценность и новизна представленных результатов, а также и их практическая значимость.

Первая глава носит обзорный характер, в ней коротко воспроизведены основные сведения из теории колебательно-вращательных спектров молекул и теории неприводимых тензорных операторов, необходимые для изложения и понимания оригинальной части. В параграфах приведены основные понятия, методы и приближения, используемые в молекулярной колебательно-вращательной спектроскопии.

Вторая глава посвящена теоретическому исследованию особенностей колебательно-вращательной структуры спектров молекул типа сферического волчка, созданию и реализации подхода, позволяющего определять тетраэдрические расщепления в аналитическом виде. В данной главе приводятся полученные в симметризованной форме волновые функции вплоть до девятой полиады взаимодействующих колебательных состояний и выражения для редуцированных на группу T_d вращательных операторов, построенных на основе использования связи неприводимых представлений точечной группы T_d и неприводимых представлений группы $SO(3)$ через аналитическое представление элементов матрицы редукции. На основе полученных результатов, создан пакет программ SPHETOM, позволяющий как производить расчеты спектров высокого разрешения для различных полиад взаимодействующих колебательных состояний, так и выполнять интерпретацию спектров и решать обратную спектроскопическую задачу.

В третьей главе представлен анализ положений, интенсивностей и полуширин линий ряда зарегистрированных с существенно лучшими экспериментальными характеристиками, чем ранее, колебательно-вращательных спектров молекулы $^M\text{SiH}_4$ ($M= 28, 29, 30$) в двух спектральных диапазонах $600\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ и $1800\text{-}2800\text{ см}^{-1}$, выполненный с помощью программного пакета SPHETOM. В результате проделанного анализа проинтерпретировано более 10 тысяч переходов с $J^{max} = 27$, соответствующих примерно четырем с половиной тысячам колебательно-вращательных энергий исследуемых колебательных состояний $(0100, E)$, $(0001, F_2)$, $(0010, F_2)$ и $(1000, A_1)$; улучшены параметры основного состояния для всех трех изотопологов молекулы силана; получены спектроскопические параметры $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ исследуемых колебательных состояний для трех изотопологов силана, анализ которых дает результат, полностью согласующийся с выводами теории изотопозамещения; на основе аппроксимации формы экспериментальных линий контуром Хартманна-Тран

были определены величины интенсивностей более 1000 линий полос ν_2/ν_4 и более 500 интенсивностей линий полос ν_3/ν_1 ; найдены спектроскопические параметры $P_{\nu_g, A_i, \nu_u, \gamma_n}^{\Omega(K, n, \Gamma_r)}$ эффективных дипольных моментов колебательных состояний (0100, E), (0001, F_2), (0010, F_2) и (1000, A_1) молекулы $^M\text{SiH}_4$, ($M = 30, 29, 28$); из анализа полуширин 40 колебательно-вращательных линий полос ν_2/ν_4 и 100 линий полос ν_3/ν_1 определены коэффициенты самоуширения линий.

Четвертая глава посвящена исследованию тонкой структуры спектров молекул $^M\text{GeH}_4$ ($M = 74, 76$) в диапазоне диады, пентады, а также полос $2\nu_1$ и $\nu_1+\nu_1$, выполненного на основе использования пакета программ SPHETOM. В данной главе представлены результаты анализа колебательно-вращательных спектров для групп сильно взаимодействующих состояний $\nu_2(E)/\nu_4(F_2)$, $\nu_1(A_1)/\nu_2(F_2)$, $2\nu_2(A_1, E)/\nu_2+\nu_4(F_1, F_2)/2\nu_2(A_1, E, F_2)$ и $2\nu_1(A_1)/\nu_1+\nu_3(F_2)$, а также «горячих» полос Диад-Пентады $2\nu_4(F_2)-\nu_4(F_2)$, $\nu_2+\nu_4(F_2)-\nu_4(F_2)$ и $\nu_2+\nu_4(F_2)-\nu_2(E)$. В результате, в совокупности проинтерпретировано более 10,5 тысяч переходов, что соответствует порядка 5 тысячам колебательно-вращательных энергий. На этой основе из решений обратных спектроскопических задач определены спектроскопические параметры $Y_{\nu_g, \nu', \gamma'}^{\Omega(K, n, \Gamma)}$ основного и исследуемых колебательных состояний молекулы GeH_4 .

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

В приложениях А и Б приведены полученные неприводимые вращательные операторы и выражения для тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий одной из девяти исследованных полиад.

Научная ценность и практическая значимость результатов. В работе реализован подход, позволяющий в аналитическом виде описывать спектры молекул типа сферического волчка XY_4 , который лег в основу созданного с участием автора диссертационной работы пакета программ SPHETOM, позволяющего в автоматическом режиме как производить расчеты спектров высокого разрешения для различных полиад взаимодействующих колебательных состояний, так и выполнять интерпретацию колебательно-вращательных спектров высокого разрешения и решать обратную спектроскопическую задачу. На этой основе был выполнен анализ экспериментально зарегистрированных спектров высокого разрешения различных изотопологов молекул SiH_4 и GeH_4 в широких спектральных диапазонах. Таким образом, результаты, полученные в диссертационной работе, имеют важное, в том числе и прикладное, значение для использования в различных задачах молекулярной спектроскопии, астрофизики, газоанализа, планетологии, физической химии, электронной промышленности. Достоинство данной работы состоит также в том, что, благодаря разработанному с участием автора подходу аналитического описания сложных

колебательно-вращательных спектров молекул высокой симметрии, можно проводить анализ высоковозбужденных состояний молекул типа сферического волчка и предсказывать поведение и внутреннюю динамику молекул с высокой точностью.

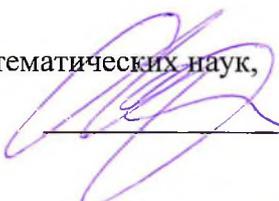
Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, сформулированных в диссертации. Диссертация обладает внутренним единством. Судя по тексту диссертации и цитируемым литературным источникам, личный вклад автора в науку достаточно весом. Диссертация, безусловно, содержит новые научные результаты и положения: в ней в аналитическом виде получены величины (элементы матриц редукций, симметризованные волновые функции, редуцированные вращательные операторы, тетраэдрические расщепления), позволяющие описывать тонкую колебательно-вращательную структуру спектров молекул типа XY₄ высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний и на основе анализа зарегистрированных спектров с помощью созданного пакета программ SPHETOM определены параметры молекул SiH₄ и GeH₄.

Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых изданиях: отечественных журналах из списка ВАК (6 статей) и в зарубежных журналах с высоким импакт-фактором (6 статей), а также представлены на отечественных и зарубежных научных конференциях.

Недостатки работы и замечания. Работа написана ясным научным языком, содержит лишь небольшое количество опечаток. Однако по диссертации можно сделать некоторые замечания, перечисленные ниже.

- (1) Наличие тетраэдрических расщеплений подразумевает, что в гамильтониане, используемом для анализа спектров, имеются вклады, снимающие вырождение. К сожалению, в тексте не указано какие это вклады и что они собой представляют.
- (2) В работе автор использует молекулярный гамильтониан в нерелятивистском приближении. К сожалению, не рассмотрен вопрос о степени влияния релятивистских эффектов на получаемые в работе результаты.
- (3) В данной работе автором ничего не говорится о квантово-химических расчетах, результаты которых можно использовать для оценки начальных параметров модели.
- (4) Из названия диссертационной работы четко не следует, что в ней исследуются именно колебательно-вращательные спектры.
- (5) Из текста диссертации не ясно, какими предсказательными способностями обладает представленная автором модель, в частности, результаты работы справедливы только для рассматриваемого колебательного состояния или они могут быть распространены и на другие колебательные состояния.
- (6) На наш взгляд, было бы не лишним провести сравнение полученных автором результатов, касающихся колебательно-вращательной структуры спектров с теоретическими расчетами работ Б.И. Жилинского.

Заключение. Таким образом, диссертация Распоповой Натальи Ивановны «Теоретическое исследование спектров молекул типа сферического волчка на основе формализма неприводимых тензорных систем» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение имеющей важное значение для развития современной молекулярной спектроскопии высокого разрешения задачи: аналитического описания колебательно-вращательных спектров высокого разрешения молекул высокой симметрии на примере молекул типа XY₄ симметрии T_d. Работа соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Распопова Наталья Ивановна, заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Отзыв подготовил: доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник  Краснощекоев Сергей Вадимович

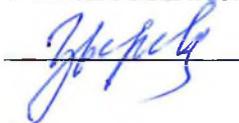
Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 7 от «13» июня 2018 г.

Зав. кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,
академик РАН, профессор  Лунин Валерий Васильевич

Почтовый адрес: Москва, 119991 Ленинские горы д.1 стр.3, Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра физической химии.

Телефон: (495) 939-3530, Электронная почта: larissa@chem.phys.msu.ru

Секретарь заседания, Ученый секретарь кафедры физической химии,
старший научный сотрудник  Засурская Лариса Александровна

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,
доктор химических наук  Зверева Мария Эмильевна