

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Распоповой Натальи Ивановны «Теоретическое исследование спектров молекул типа сферического волчка на основе формализма неприводимых тензорных операторов», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Исследование колебательно – вращательных спектров представляет важнейшую область физики молекул, необходимую для приложений астрофизике, атмосферной оптике, лазерной физике и многих других разделах науки. Анализ измеренных спектров молекул в газовой фазе, определение центров спектральных линий и их интенсивностей, коэффициентов уширения и сдвига давлением, позволяют получить уникальную информацию о строении молекул, внутренней динамике и силах межмолекулярного взаимодействия.

Актуальность исследования. Специфической особенностью исследований, представленных в диссертации, является ее направленность на изучение экспериментальных спектров высокой точности. Достаточно отметить, что центры линий в исследуемых спектрах определяется с точностью около нескольких десятитысячных долей процента, а интенсивности наиболее сильных линий – до нескольких процентов. Очевидно, что измеренные данные содержат уникальную информацию, и одной из целей работы является развитие расчетных методов, способных учесть все тонкости колебательно – вращательной динамики при учете свойств симметрии молекулы. Другой целью работы является анализ колебательно – вращательных состояний силана и германа, их изотопических модификаций, определение из спектров уровней энергии, вероятностей дипольных переходов. Задачей работы является построение теоретических моделей, способных воспроизводить экспериментальные спектры на уровне точности измерений. Поэтому тема диссертации, цель и решаемые задачи являются актуальными.

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

В первой главе приводится обзор теории колебательно – вращательных спектров молекул, метода эффективных операторов, метода локальных мод, теории неприводимых тензорных операторов. В целом, в этой части

диссертации даётся достаточно полный обзор литературы, правильно отражающий современное состояние исследований колебательно – вращательных спектров молекул высокой симметрии.

Во второй главе известный метод неприводимых тензорных операторов применен для определения эффективного гамильтониана молекул симметрии T_d . В результате впервые получены в аналитическом виде выражения для колебательных функций, которые в дальнейшем использованы для определения матричных элементов операторов, описывающих тетраэдрические расщепления в высоких резонансных полиадах. Также впервые решена задача получения в аналитическом виде симметризованных операторов углового момента до восьмого ранга. Создан пакет программ, «SPHETOM», позволяющий проводить интерпретацию спектров типа сферического волчка, вычисления энергетических уровней, решать обратные задачи по определению параметров эффективного гамильтониана.

В третьей главе диссертации представлены результаты анализа спектров ряда изотопных модификаций силана, $^M\text{SiH}_4$ ($M=28,29,30$) в области около 12 и 4 мкм. В результате проведенного анализа идентифицировано около 3000 линий, определены колебательно – вращательные уровни энергии, спектроскопические постоянные основного и нескольких возбужденных колебательных состояний трех изотопических модификаций молекулы. Результатом является теоретическая модель, описывающая положение линий, их интенсивности с точностью, близкой к точности измерений.

В четвертой главе диссертации представлены результаты анализа спектров германа $^M\text{GeH}_4$ ($M=74, 76$). Проведена интерпретация более 5000 линий, определены колебательно – вращательные уровни основного и возбужденных колебательных состояний, при решении обратной задачи определены из спектров центры полос, вращательные, центробежные и резонансные постоянные. В целом в результате проведенного исследования представлена теоретическая модель, описывающая колебательно – вращательные уровни с высокой точностью.

В Заключение приводятся основные результаты работы.

В Приложениях А и Б представлены выражения для неприводимых вращательных операторов группы вращений и симметризованные

вращательные операторы и др., формулы для тетраэдрических расщеплений и резонансных операторов для нескольких резонансных полиад.

Оценивая в целом диссертационную работу Распоповой Н.И. считаю необходимым отметить следующее.

Научная значимость и практическая ценность работы. В диссертации Распоповой Н.И. решена актуальная научная задача – основные соотношения метода неприводимых тензорных операторов представлены в аналитическом виде, что позволяет достаточно просто применять метод к изучению высоковозбужденных состояний высокосимметричных молекул. Практическая ценность работы заключается в расширении известных и получении новых данных о спектрах поглощения молекул $^M\text{SiH}_4$ ($M=28,29,30$) и $^M\text{GeH}_4$ ($M=74, 76$), разработке теоретических моделей, описывающих спектры этих молекул на уровне точности измерений. Практическая ценность диссертации Распоповой Н.И. заключается также в разработке пакета программ «SPHETOM», ориентированного на решение большого круга вычислительных задач спектроскопии молекул симметрии T_d .

Достоверность полученных в диссертации результатов несомненна, поскольку они обоснованы основными принципами квантовой механики молекул, использованием обоснованных теоретических методов, таких как операторная теория возмущений, метод неприводимых тензорных операторов. Достоверность предложенных автором теоретических моделей подтверждается хорошим согласием между рассчитанными уровнями энергии и величинами, полученными непосредственно из анализа экспериментальных спектров.

Новизна результатов диссертации также несомненна, автор впервые представила в аналитическом виде обширный набор ранее неизвестных соотношений для элементов матрицы редукции, тетраэдрического расщепления, колебательные волновые функции для высоких резонансных полиад. Впервые определены из спектров уровни высоковозбужденных вращательных состояний, определены параметры эффективного гамильтониана, эффективного дипольного момента, интенсивности линий и коэффициенты уширения собственным давлением и т.д.

Результаты диссертационной работы Распоповой Н.И. опубликованы в 12 статьях, в научных изданиях, имеющих высокий рейтинг (Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Известия ВУЗОВ. Физика,

Оптика атмосферы и океана), а также докладывались на Российских и Международных конференциях.

Личный вклад соискателя очевиден, он подтверждается наличием одной опубликованной работы без соавторов.

В целом диссертация Распоповой Н.И. выполнена на высоком научном уровне и содержит новые результаты необходимые для различных приложений. Автореферат диссертации точно отражает ее содержание.

Недостатки работы и замечания .

1) В работе используются высокоточные спектры поглощения $^M\text{SiH}_4$ ($M=28,29,30$) и $^M\text{GeH}_4$ ($M=74, 76$), зарегистрированные в Техническом университете Брауншвейга (Германия), и дается весьма подробное описание техники и методики измерений. Автор приводит такие детали эксперимента, как тип делителя, ИК детектор, размер диафрагмы, число сканов и т.д. Для теоретического анализа, основанного на подходе эффективных операторов и теории неприводимых тензорных операторов, эти подробности не имеют никакого значения, впрочем, как и для идентификации линий в этих спектрах и решения обратных задач. В то же время, в диссертации отсутствуют некоторые количественные данные, необходимые для общей оценки результатов. Например, какая часть линий в спектре, приведенного, например, под номером XI в таблице 3.1 осталась не интерпретированной. В диссертации нет обсуждения вопроса об оптимальности предложенных теоретических моделей – эффективных гамильтонианов и эффективного дипольного момента. Также отсутствуют необходимые пояснения к процедуре определения полуширин линий (раздел 3.5) при использовании контура Армана – Тран (не приведены данных о коэффициентах сдвига и других параметрах контура и т.д.).

2) В диссертации имеются не исправленные опечатки. Например, стр. 15 постоянная Планка h (вместо \hbar), «энергия межэлектронного притяжения» (вместо отталкивания). Стр. 18, полином Лагранжа (вместо функция Лагранжа), здесь же: перепутаны индексы суммирования в выражении для постоянный Кориолиса, нет определения величин $\mu_{\alpha\beta}$. На стр. 22 дана неверная литературная ссылка [11] вместо [12]; вместо $U_{\beta,\alpha i}$ приведено $A_{\beta,\alpha i}$. Имеются не исправленные опечатки на стр. 25, 26, 27, 40, 41, 42, 43, 60, и др.

Заключение. Замеченные недостатки диссертации не влияют на результаты и выводы работы и не препятствуют ее положительной оценке. Считаю, что в диссертации Распоповой Натальи Ивановны «Теоретическое исследование спектров молекул типа сферического волчка на основе формализма неприводимых тензорных операторов» представлено решение актуальной научной задачи, она содержит новые результаты, имеющие существенное значение для практических задач спектроскопии молекул. Диссертация соответствует требованиям п. 9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико – математических наук. Автор диссертации, Распопова Наталья Ивановна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико – математических наук по специальности 01.04.05. – оптика.

Официальный оппонент,
Быков Александр Дмитриевич доктор физико – математических наук
по специальности 01.04.05 - оптика, профессор по специальности «оптика»,
главный научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения
Российской академии наук
16 августа 2018 г.
634055, Россия, Томск,
площадь Академика Зуева, 1.
Тел. (3822)492738
Факс (3822)492085
e-mail adbykov@rambler.ru
Лаборатория молекулярной спектроскопии

Подпись А.Д.Быкова заверяю
И.о. ученого секретаря ИОА СО РАН,
к.ф.-м.н.

17 августа 2018 г.



Т.Е. Климешина