

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертацию Чан Сюаньхао  
на тему: «Систематические неэмпирические прямые методы описания  
колебательно-вращательных состояний полужестких молекул на основе  
методов возмущений»  
по специальности 1.4.4 – Физическая химия**

Диссертационная работа Чан Сюаньхао посвящена развитию методов теории возмущений для описания колебательно-вращательных состояний и спектров полужестких молекул.

### **Актуальность работы**

Инфракрасный спектр высокого разрешения несет информацию о строении, радиационных свойствах, а также внутримолекулярной динамики молекул, которая находит широкое применение в многочисленных задачах физики молекул и, в первую очередь, в проблемах взаимодействия излучения с веществом, включая нелинейную оптику. Спектроскопическая информация также используется в физике планетарных атмосфер и астрофизике, в задачах контроля атмосферы Земли на вредные примеси антропогенного происхождения, в газоанализе и т.д.

Интерпретация и теоретическое описание спектров высокого разрешения молекул традиционно базируются на методах теории возмущений. Одним из наиболее используемых методов является метод эффективных операторов (метод контактных преобразований). Подавляющее большинство моделей, используемых при обработке и расчётах спектров в молекулярной спектроскопии высокого разрешения, получены этим методом. Традиционно эффективные гамильтонианы формулировались для описания вращательной структуры изолированного либо группы резонирующих колебательных состояний. Однако в последние годы все чаще стали использоваться эффективные гамильтонианы, глобально описывающие колебательно-вращательные состояния в заданном электронном состоянии.

Феноменологические параметры эффективных гамильтонианов, полученные в результате решения обратной задачи, нуждаются в обосновании и физической интерпретации. При формулировке эффективных гамильтонианов в рамках методов теории возмущений исследователей в первую очередь интересовал их операторный вид. Поэтому все выкладки, как правило, проводились с учетом только главных вкладов. При неэмпирическом подходе необходим учет всех вкладов. Это достаточно трудоемкая процедура. Поэтому было необходимо создать пакет прикладных программ решающих эту проблему. Это один из моментов, определяющих актуальность научного исследования, представленного в диссертационной работе Чан Сюаньхао.

При построении эффективных гамильтонианов необходим учет резонансных колебательно-вращательных взаимодействий. Такие взаимодействия обычно выявляются при обработке экспериментальных спектров с использованием тех или иных моделей эффективных гамильтонианов. Соискателем проработан метод теоретического предсказания резонансных взаимодействий в линейных молекулах и применен для предсказания возможных резонансных взаимодействий в молекуле ацетилена. Это второй момент, определяющий актуальность диссертационной работы.

#### **Научная новизна**

Соискателем предложены аналитические выражения для нормального упорядочения произведений лестничных вращательных операторов и D-функций Вигнера, возникающих в результате контактных преобразований колебательно-вращательного гамильтониана и дипольного момента молекулы. Создан пакет программ, позволяющий проводить контактные преобразования с учетом всех вкладов в параметры эффективных гамильтонианов и операторов эффективных дипольных моментов. Впервые получены *ab initio* вращательные и центробежные постоянные до восьмого порядка для молекулы двуокиси серы. Показано, что расходящийся ряд

теории возмущений Релея-Шрёдингера и его суммирование с помощью аппроксиманта Паде-Эрмита дает качественную структуру резонансов в линейных молекулах. Продемонстрирован теоретический аргумент существования межполиадных резонансов.

**Достоверность научных результатов и обоснованность выводов** подтверждаются, например, хорошим согласием рассчитанных вращательных и центробежных постоянных до восьмого порядка для молекулы двуокиси серы с постоянными, определенными при обработке экспериментальных данных. Предсказанный набор резонансных взаимодействий в молекуле ацетилена, включая межполиадные взаимодействия, согласуется с резонансными взаимодействиями, выявленными при обработке экспериментальных спектров.

Научные положения и выводы диссертационной работы сформулированы корректно и с должной степенью общности, обоснованы представленными в работе результатами. Автореферат соответствует содержанию диссертационной работы. Достоверность результатов работы, надежность и обоснованность итоговых выводов и рекомендаций не вызывает сомнений. Результаты проведенных исследований представлены в 7 научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, и полностью соответствующих научной области диссертации. Материалы работы прошли апробацию и обсуждались на международной научной конференции.

Диссертация изложена на 119 страницах и содержит 5 рисунков. Текст диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 140 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность представленных в работе исследований, описан уровень разработанности решаемых задач ко времени начала исследований в рамках диссертационной работы, сформулированы цели работы, описана научная новизна полученных результатов, дана оценка

теоретической и практической значимости полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** излагаются основы теории колебательно-вращательных спектров полужестких молекул. Дан обзор методов теории возмущений. В деталях изложен метод контактных преобразований. Эта глава содержит и оригинальный материал, а именно: предложено нормальное упорядочение вращательных операторов и D-функций Вигнера и представлен метод расчета коммутаторов нормально упорядоченных операторов.

**Во второй главе** даётся обзор метода Теории Возмущений Релея-Шрёдингера (ТВРШ) и метода суммирование рядов ТВРШ с помощью аппроксиманта Паде-Эрмита. Эти методы адаптированы для решения колебательной задачи при наличии двукратно вырожденных колебаний в линейных молекулах и молекулах типа симметричного волчка. Проиллюстрирована причина расходимости рядов ТВРШ из-за наличия колебательных резонансов.

**В третьей главе** методом контактных преобразований на основе построенных локальных *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента проведен расчет вращательных постоянных, постоянных центробежного искажения до восьмого порядка и параметров эффективного дипольного момента для фундаментальных полос двуокиси серы. Эти параметры затем были использованы для расчетов центров и интенсивностей спектральных линий этих полос.

**В четвертой главе** проведен сингулярный анализ рядов ТВРШ и показано соответствие между точками Каца и колебательными резонансами в молекуле ацетилена. Теоретически обоснованы исследованные ранее на основе анализа экспериментальных спектров межполиадные резонансы. Теоретически обосновано существование и ряда других межполиадных резонансов.

**В заключении** сформулированы основные выводы диссертационной работы.

По содержанию работы есть два замечания.

1. Нет объяснения того факта, что неэмпирические расчеты центробежных констант молекулы диоксида серы с использованием *ab initio* поверхности потенциальной энергии дают очень хорошие совпадения с экспериментом, в то время как рассчитанные с этой же поверхностью гармонические частоты существенно отличаются от экспериментальных значений. Гармонические частоты фигурируют в формулах, полученных с помощью контактных преобразований.
2. Нет сравнения рассчитанных центров и интенсивностей линий диоксида серы с результатами вариационных расчетов Xinchuan Huang et al. (The Journal of Molecular Spectroscopy 311 (2015) 19-24).

Есть многочисленные замечания по тексту и используемым физическим терминам. Я не буду их перечислять. Приведу лишь термины, использованные на странице 89:

“Растяженный резонанс Дарлинга-Деннисона”,

“Растяженно-изгибные резонансы”.

Конечно, эта проблема связана с языковым барьером.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. - Физическая химия (по физическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Чан Сюаньхао заслуживает присуждения  
ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности  
1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, институт оптики атмосферы им. В.Е.  
Зуева СО РАН, отделение спектроскопии атмосферы, лаборатория  
теоретической спектроскопии, главный научный сотрудник

Перевалов Валерий Иннокентьевич

22 мая 2023 г.

Контактные данные:

тел.: \_\_\_\_\_ 5, e-mail \_\_\_\_\_

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

01.04.05 – Оптика

Адрес места работы:

634055, г. Томск, площадь Академика Зуева, д. 1,  
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН,  
Лаборатория теоретической спектроскопии  
Тел.: 8(3822)492738; e-mail: contact@iao.ru

Подпись В.И. Перевалова заверяю  
Ученый секретарь ИОА СО РАН  
кандидат физико-математических наук



Тихомирова О.В.

