

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук Добролюбова Егора Олеговича
на тему: «Реализация колебательно-вращательной теории возмущений
высоких порядков и интерпретация спектров высокого разрешения ^{13}C -
дифторхлорметана в области $770\text{--}805\text{ см}^{-1}$ »
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Е.О. Добролюбова посвящена развитию методов теории возмущений для описания колебательно-вращательных состояний и спектров полужестких молекул и интерпретации экспериментального спектра высокого разрешения ^{13}C -дифторхлорметана в области $770\text{--}805\text{ см}^{-1}$.

Актуальность работы

Инфракрасный спектр высокого разрешения несет информацию о строении, радиационных свойствах, а также внутримолекулярной динамике 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 планетных атмосфер и астрофизике, в задачах контроля атмосферы Земли на вредные примеси антропогенного происхождения, в газоанализе и т.д. Одной из таких вредных примесей является дифторхлорметан, инфракрасные спектры которого недостаточно изучены.

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 Е.О. Добролюбова.

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 и применен для предсказания возможных резонансных взаимодействий в молекулах дифторхлорметана, карбонилсульфида и их изотопических модификаций. 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. Показано, что расходящийся ряд теории возмущений Релея-Шрёдингера и его суммирование с помощью аппроксиманта Паде-Эрмита дает структуру колебательных резонансов в молекулах. Продемонстрирован теоретический аргумент существования межполиадных резонансов. Впервые был проведен анализ экспериментального спектра высокого разрешения обогащенного ^{13}C изотопом дифторхлорметана в районе $740 - 1400 \text{ см}^{-1}$. Созданы списки параметров спектральных линий дифторхлорметана и его ^{13}C изотополога в выше указанном спектральном диапазоне.

Достоверность научных результатов и обоснованность выводов подтверждаются, например, хорошим согласием рассчитанных и эмпирических значений колебательно-вращательных уровней энергии для колебательных состояний $(0\ 0\ 0)$ и $(0\ 1\ 0)$ молекулы D_2O , а также рассчитанных значений интенсивностей спектральных линий для полосы ν_2 этой молекулы с интенсивностями, представленными в базе данных HITRAN. Параметры спектральных линий для основного изотополога молекулы дифторхлорметана находятся в хорошем согласии с пересекающимися литературными данными для этой молекулы. Предсказанный набор резонансных взаимодействий в молекуле карбонилсульфида и его изотопологов, 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 3 научных

статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index» и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – Физическая химия. Материалы работы прошли апробацию и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях.

Диссертация изложена на 136 страницах и содержит 16 рисунков и 18 таблиц. Текст диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 155 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 изложены метод контактных преобразований и теория возмущений Релея-Шредингера. Обсуждается метод ресуммирования рядов Релея-Шредингера с помощью аппроксиманта Паде-Эрмита в случае колебательно-вращательного гамильтониана и использование этого метода для анализа возможных колебательных резонансов в молекуле. Эта глава содержит и оригинальный материал, а именно: предложено нормальное упорядочение вращательных операторов и D-функций Вигнера и представлены формулы перехода от произвольного колебательно-вращательного оператора к нормально упорядоченному виду.

Во второй главе метод ресуммирования рядов теории возмущений Релея-Шредингера с помощью аппроксиманта Паде-Эрмита применен к анализу возможных колебательных резонансов в молекулах дифторхлорметана, карбонилсульфида и их изотопологов. В частности

показано, что в этих молекулах можно ввести полиадную структуру, которая охватывает практически все колебательные резонансы. Единичные межполиадные колебательные резонансы возникают лишь в случае очень высоковозбужденных колебательных состояний.

В третьей главе методом контактных преобразований на основе построенных локальных *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента проведен расчет интенсивностей спектральных линий полосы ν_2 молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и D_2^{16}O . Была показана важность применения преобразований редукции для оператора эффективного дипольного момента при использовании собственных функций редуцированного эффективного гамильтониана.

В четвертой главе представлен основной оригинальный результат диссертации, где был проведен анализ экспериментального спектра высокого разрешения основного и обогащенного ^{13}C изотопом изотопологов дифторхлорметана в районе $740 - 1400 \text{ см}^{-1}$. Спектр изотополога $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ был исследован впервые, а анализ спектра основного изотополога был расширен. Определены параметры спектральных линий, проведено моделирование как центров, так и интенсивностей спектральных линий в рамках метода эффективных операторов. Моделирование спектров основного изотополога было значительно улучшено. Созданы списки параметров спектральных линий изотополога $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$, а также расширен список спектральных линий основного изотополога.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

По содержанию работы есть два замечания.

1. Предложенное нормальное упорядочение вращательных операторов и D-функций Вигнера и представленные выражения для перехода от произвольного колебательно-вращательного оператора к упорядоченному виду при расчете интенсивностей линий с учетом преобразований редукции трактуется как новый метод расчета

матричных элементов оператора эффективного дипольного момента. Этот результат тянет на термин «методика». В литературе широко используется оператор эффективного дипольного момента, записанный с помощью D-функций Вигнера и с использованием определенного упорядочивания колебательно-вращательных операторов (смотри, например, «В.И. Перевалов, О.М. Люлин, Ж.Л. Теффо. Глобальное описание интенсивностей линий колебательно-вращательных переходов молекулы ацетилена. Подход и расчетные формулы. Оптика атмосферы и океана 2001. Т. 14. №9. С. 800-808»).

2. В рамках неэмпирического расчета центров и интенсивностей спектральных линий после проведения колебательных контактных преобразований можно диагонализировать полученный эффективный вращательный гамильтониан в базисе собственных функций жесткого симметричного волчка, получив при этом уровни энергии и собственные волновые функции, не проводя преобразований редукции. В работе не обсуждается преимущество использованного подхода с преобразованиями редукции по сравнению с подходом без преобразований редукции.

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 физико-математическим наукам) по направлению исследований: Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите

диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Добролюбов Егор Олегович 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

02 июня 2026 г.

Контактные данные:

тел.: , e-mail: vip@iao.ru

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

Кураева Т.Е.