



21 июня 2026 г.

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Егора Олеговича Добролюбова

«Реализация колебательно-вращательной теории возмущений высоких порядков и интерпретация спектров высокого разрешения ^{13}C -дифторхлорметана в области 770-805 cm^{-1} », представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия.

Диссертационная работа Е. О. Добролюбова посвящена разработке и применению современных теоретических и экспериментальных методов исследования колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул. Основными направлениями работы являются интерпретация инфракрасного спектра высокого разрешения изотополога дифторхлорметана $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$, разработка методов неэмпирического расчёта эффективных операторов дипольного момента и интенсивностей спектральных линий, а также исследование ангармонических резонансов в изотопологах карбонилсульфида OCS.

Актуальность темы диссертации не вызывает сомнений. Высокоточные параметры молекулярных спектров необходимы для решения широкого круга фундаментальных и прикладных задач, включая дистанционный мониторинг состава атмосферы Земли, исследование атмосфер планет и интерпретацию астрономических наблюдений. Вместе с тем спектроскопические данные для многих атмосферно значимых молекул, особенно для их редких изотопических модификаций, остаются неполными. Анализ таких спектров осложняется высокой плотностью и сильным перекрыванием линий, а также наличием многочисленных колебательных и колебательно-вращательных резонансов. В связи с этим разработка методов, объединяющих неэмпирические расчёты с анализом экспериментальных спектров высокого разрешения, представляет значительный научный интерес.

Одним из центральных результатов диссертации является разработка подхода к построению эффективных операторов дипольного момента полос поглощения молекул типа асимметричного волчка в рамках двухстадийной операторной теории возмущений Ван-Флека. Существенной особенностью предложенного подхода является согласованный учёт преобразований вращательной редукции эффективного гамильтониана и оператора дипольного момента. Автором предложен специальный симметризованный операторный базис, позволяющий анализировать зависимость интенсивностей переходов от вращательных квантовых чисел и использовать получаемые операторы при решении обратной спектроскопической задачи.

Разработанная методика проверена на расчётах колебательно-вращательных спектров молекул SO_2 и D_2O . Для полосы ν_2 молекулы D_2O получено хорошее количественное согласие рассчитанных интенсивностей с высокоточными данными базы HITRAN: для достаточно сильных переходов среднее относительное отклонение составляет менее 0,5 %. Особенно важно, что автором показано заметное влияние преобразований вращательной редукции на интенсивности слабых линий и переходов с большими изменениями квантового числа (K_a). Таким образом, эта часть работы не ограничивается формальным

развитием теории, а выявляет физически значимый эффект, непосредственно влияющий на точность моделирования спектров.

Другим оригинальным и нестандартным направлением диссертации является использование расходящихся рядов теории возмущений Релея-Шрёдингера в качестве источника информации об ангармонических резонансах. Для поиска и количественной характеристики соответствующих точек ветвления автором рассчитывались энергетические ряды вплоть до 210-го порядка и применялись алгебраические аппроксимации Эрмита-Паде. На основе этого подхода проведён систематический неэмпирический анализ резонансной структуры шести изотопологов OCS в широком энергетическом диапазоне, охватывающем первые восемнадцать полиад.

Полученные результаты позволили установить основные типы ангармонических взаимодействий и проследить влияние изотопического замещения на их характеристики. Особого внимания заслуживает анализ малоизученных межполиадных взаимодействий высокого порядка. Эти результаты имеют самостоятельное фундаментальное значение и могут использоваться при построении локальных и глобальных эффективных спектроскопических моделей карбонилсульфида и его изотопических модификаций.

Значительная часть диссертации посвящена интерпретации инфракрасного спектра высокого разрешения изотополога $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ в диапазоне 770 - 805 см^{-1} . Эта задача представляет существенную сложность вследствие сильного перекрытия линий различных изотопологов и взаимодействия наблюдаемой полосы ν_4 с тёмной комбинационной полосой $\nu_6 + \nu_9$. Для повышения надёжности идентификации автором был также дополнительно проанализирован спектр основного изотополога $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ и построен уточнённый список его спектральных линий.

В результате для $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ идентифицировано более 3750 колебательно-вращательных переходов и определено свыше 2100 эмпирических уровней энергии. Построенный эффективный А-редуцированный резонансный гамильтониан Ватсона воспроизводит экспериментальные данные с среднеквадратичной ошибкой, сравнимой с экспериментальной ($2,65 \times 10^{-4}$) см^{-1} . Эти количественные показатели свидетельствуют о высоком качестве проведённой интерпретации и построенной спектроскопической модели. Полученные результаты являются первыми высокоточными референсными данными такого уровня для данного изотополога и могут быть использованы при формировании спектроскопических баз данных и решении задач атмосферного мониторинга.

Особенно положительно следует отметить комплексный характер исследования. В работе последовательно сочетаются квантовохимические расчёты высокого уровня, операторная теория возмущений, анализ резонансных взаимодействий, построение эффективных гамильтонианов и операторов дипольного момента, решение обратной спектроскопической задачи и непосредственная интерпретация экспериментальных спектров. Такое сочетание фундаментальной теории, вычислительных методов и практической спектроскопии свидетельствует о высокой научной квалификации автора.

Серьёзной сильной стороной работы является также её программная и вычислительная составляющая. Автором разработан пакет программ для анализа колебательно-вращательных спектров и решения обратной задачи, реализованы методы комбинационных разностей и диаграмм Лумиса-Вуда, подгонки контуров спектральных линий, операторной алгебры и высокопроизводительных вычислений. Тем самым предложенные теоретические подходы доведены до уровня полноценного исследовательского инструментария.

Достоверность результатов подтверждается применением современных квантовохимических методов, выполнением комбинационного принципа, высоким качеством воспроизведения экспериментальных частот, сравнением рассчитанных

интенсивностей с данными HITRAN и сопоставлением предсказанных резонансных взаимодействий с имеющейся экспериментальной информацией.

Основные результаты диссертации прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях и представлены в трёх статьях в рецензируемых научных изданиях. Особо следует отметить публикации в международном журнале J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans., который является одним из ведущих специализированных изданий и одним из флагманских журналов международного сообщества в области количественной молекулярной спектроскопии и её приложений, в том числе спектроскопии высокого разрешения. Публикация результатов в таком журнале подтверждает их соответствие современному международному научному уровню.

Судя по материалам автореферата, личный вклад соискателя является определяющим. Автором выполнены ключевые этапы исследования: разработка и программная реализация методов, построение эффективных спектроскопических моделей, интерпретация экспериментального спектра $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$, расчёт интенсивностей и анализ резонансных взаимодействий в изотопологах OCS.

Разработанные в диссертации методы и программные подходы, несомненно, обладают потенциалом дальнейшего развития и более широкого применения. В связи с этим представляло бы значительный интерес увидеть, какие новые спектроскопические задачи смогут быть решены с их помощью в будущем, в частности насколько предложенные методы могут быть распространены на более крупные молекулы, более высокие колебательные возбуждения и системы с ещё более сложной структурой резонансных взаимодействий. Перспективным представляется также их использование для построения высокоточных списков спектральных линий и эффективных моделей, востребованных в задачах атмосферной и астрофизической спектроскопии. Это замечание имеет характер пожелания и подчёркивает перспективность разработанного автором научного и вычислительного инструментария.

В целом диссертация Е. О. Добролюбова представляет собой завершённое самостоятельное научное исследование, выполненное на высоком научном, методическом и техническом уровне. Работа содержит новые, достоверные и научно значимые результаты, имеющие существенное значение для молекулярной спектроскопии и физической химии. Представленные результаты заслуживают высокой оценки, прошли необходимую апробацию и опубликованы в авторитетных рецензируемых изданиях.

Диссертационная работа «Реализация колебательно-вращательной теории возмущений высоких порядков и интерпретация спектров высокого разрешения ^{13}C -дифторхлорметана в области 770-805 cm^{-1} » соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Егор Олегович Добролюбов, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия.

Рецензент:

К.Ф.М.Н., Профессор Физики

Сергей Николаевич Юрченко

Департамент физики и астрономии

Факультет математических и физических наук

Университетский колледж Лондона (UCL)

Лондон, Великобритания