

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 Добролюбова Егора Олеговича посвящена разработке и применению теории возмущений для отнесения и интерпретации колебательно-вращательных спектров высокого разрешения изолированных в газовой фазе “полужестких” многоатомных молекул. Работа состоит из 3-х тесно связанных между собой частей: (1) исследование внутриволиадных и межволиадных резонансных взаимодействий в высоковозбужденной 3-х атомной молекуле карбонилсульфида; (2) разработка и применение схемы расчёта эффективных операторов собственного дипольного момента к модельным молекулам SO_2 и D_2O ; (3) интерпретация экспериментального спектра высокого разрешения смеси изотопологов дифторхлорметана. Таким образом, в работе оптимально сочетается развитие общих математических методов теоретической колебательно-вращательной спектроскопии с анализом весьма сложного экспериментального инфракрасного спектра поглощения на примере 5-ти атомной изотопозамещенной молекулы $^{13}\text{C}^{35}\text{ClF}_2$.

Актуальность темы работы в первую очередь определяется фундаментальной задачей прецизионного (на уровне точности спектрального эксперимента) моделирования инфракрасных спектров высокого разрешения поглощения газовых сред, которые используются для дистанционного количественного анализа химического и изотопного состава, главным образом атмосферы Земли и межзвёздных объектов. В последнем случае методы молекулярной спектроскопии оказываются едва ли не единственным

источником объективных данных, что делает настоящую работу, в частности её теоретическую составляющую, важной с точки зрения анализа и предсказания спектров новых молекул для потенциальных астрохимических приложений. При дистанционном исследовании пространственно удалённых объектов спектроскопическими методами обычно используют высокоточные референсные параметры взятые из международных спектральных баз данных, систематическое пополнение которых необходимо для наиболее полного моделирования спектров поглощения и испускания удалённых космических объектов.

В работе решаются две проблемы – разработка теоретического метода, необходимого для анализа спектров высокого разрешения и получение конкретных структурно-динамических параметров колебательно-вращательных линий дифторхлорметана. Дифторхлорметан (он же Фреон-22), является важным атмосферным загрязнителем, и полученные в настоящей работе данные могут оказаться полезными как для его атмосферного анализа, так и для прецизионного моделирования атмосферных ИК спектров с учётом вклада данной молекулы. Что касается теоретических методов, развитых в настоящей работы, то они направлены на построение физически обоснованных спектроскопических моделей, используемых для извлечения из экспериментальных спектров структурно-динамических параметров молекул аккумулируемых в международных спектроскопических базах данных типа HITRAN и EXOMOL.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 136 страницах и содержит 16 рисунков, 18 таблиц и 155 литературных ссылок. Во **введении** обоснована актуальность работы, обозначено современное состояние проблемы, сформулирована цель и задачи исследования, а также указаны его научная новизна, значимость и методология, а также аргументируется достоверность полученных результатов. В **первой главе** диссертации представлен теоретический аппарат, используемый в работе. Рассмотрен гамильтониан Уотсона, техника

нормального упорядочения операторов, используемая при реализации теории возмущений Рэлея-Шрёдингера (ТВРШ) высоких порядков. Особое внимание уделено двухступенчатой операторной теории возмущений Ван Флека, которая применяется для получения эффективных гамильтонианов и операторов дипольного момента. Важным элементом главы является обсуждение методов редукции и необходимости воспользоваться ими не только применительно к гамильтониану молекулы, но и к оператору ее дипольного момента. Кроме того, в главе изложена идея эксплуатации расходящихся рядов теории возмущений Рэлея-Шрёдингера для выявления резонансных взаимодействий через аналитическое продолжение энергетических рядов ТВРШ.

Вторая глава посвящена исследованию резонансных взаимодействий в высоко возбужденных колебательных состояниях карбонилсульфида и дифторхлорметана. Для молекул $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ и $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ проведён неэмпирический анализ ангармонических резонансов, позволяющий оценить роль отдельных видов внутримолекулярных колебательно-вращательных взаимодействий в формировании наблюдаемого спектра. Этот анализ важен для однозначной интерпретации экспериментального спектра, поскольку показывает какие именно ангармонические взаимодействия следует учитывать при построении спектроскопической модели. Значительная часть главы посвящена теоретическому анализу резонансов, наблюдаемых в шести изотопологах молекулы OCS, для которых реализован математический подход, основанный на аналитическом продолжении энергетических рядов ТВРШ очень высокого (210-го) порядка с использованием специальных функций. Полученные в главе результаты описывают внутриволиадные и межволиадные резонансы карбонилсульфида и демонстрируют чувствительность резонансов к изотопному замещению.

В третьей главе рассмотрено применение разработанной схемы расчёта эффективных операторов дипольного момента к модельным молекулам SO_2 и D_2O . На примере полосы ν_2 молекулы D_2O показано, что учёт основного

вклада преобразований редукции значительно влияет на итоговые коэффициенты разложения эффективного оператора дипольного момента и, как следствие, на расчётные интенсивности колебательно-вращательных переходов. Сравнение с вариационными данными из электронной базы данных HITRAN подтверждает, что предложенный подход способен воспроизводить интенсивности с экспериментальной точностью и, что особенно важно, заметно улучшает описание слабых линий.

Четвёртая глава посвящена интерпретации экспериментального спектра высокого разрешения смеси изотопологов дифторхлорметана. В начале главы обсуждаются использованные методы интерпретации спектра. Смесь обогащена по углероду-13, благодаря чему в спектре становится возможным наблюдать переходы ^{13}C -замещённых модификаций. Перед работой с целевым изотопологом $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ диссертант предварительно построил список линий и сделал расчёт для основного изотополога $^{12}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$. Это позволило упростить анализ спектра в условиях сильного наложения контуров разных изотопологов. Для анализа были использованы расчётные интенсивности, полученные по описанному методу теории возмущений. В результате проидентифицирован большой массив переходов $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$ в диапазоне $770\text{-}805\text{ см}^{-1}$. При анализе спектра был получен резонансный гамильтониан диады $\nu_4 / \nu_6 + \nu_9$, которая связана взаимодействием Кориолиса.

Научная значимость и новизна работы состоят в том, что автором впервые получены спектральные данные для изотополога $^{13}\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$, а также разработан и реализован системный подход к расчёту эффективных операторов дипольного момента. Важным результатом является исследование резонансных взаимодействий в изотопологах OCS. **Практическая значимость** работы связана с возможностью использования полученных результатов для моделирования инфракрасных спектров атмосферных и астрофизических объектов на экспериментальном уровне точности.

Достоверность полученных в диссертации теоретических результатов обеспечивается хорошим согласием с экспериментальными данными – как взятыми из литературы, так и с проанализированным в настоящей работе оригинальным спектром. Дополнительным подтверждением справедливости разработанной модели эффективного дипольного момента служит сравнение рассчитанных интенсивностей переходов D_2O , предложенным в работе методом, с высокоточными данными, взятыми из базы HITRAN. Выводы и положения выносимые на защиту детально обоснованы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Результаты работы 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 рассматриваемой специальности и отрасли наук. Результаты работы неоднократно представлялись на российских и международных конференциях.

В ходе ознакомления с текстом диссертации и автореферата у меня возникли следующие замечания и вопросы:

- (1) Есть ли специальные (особые) требования к квантовохимическим расчетам поверхности потенциальной энергии в зависимости от их дальнейшего использования в вариационных или пертурбативных расчетах колебательно-вращательной структуры?
- (2) Зачем использовать грубое приближение “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” для расчета статсумм, если реализуемая в работе спектроскопическая модель позволяет оценить колебательно-вращательные энергии молекулы с высокой точностью в широком интервале ν и J ?

- (3) Стр.29 фраза “В отсутствии внешнего поля Q_{nuc} (Ур(1.48)) не зависит от температуры, поскольку все спиновые состояния ядер являются вырожденными” в общем случае не верна.
- (4) Чем мотивирован выбор области $770\text{--}805\text{ см}^{-1}$ при анализе спектров высокого разрешения ^{13}C -дифторхлорметана?
- (5) Возможно ли в рамках предложенного пертурбативного подхода построение масс-инвариантного колебательно-вращательного Гамильтониана?
- (6) Как результаты проведенных расчетов, соотносятся с неэмпирическими данными, которые можно получить альтернативными методами решения колебательной задачи, включая колебательный метод самосогласованного поля и конфигурационного взаимодействия?

Указанные выше замечания и вопросы никак не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация отвечает всем 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,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра лазерной химии, заведующий кафедрой

Столяров Андрей Владиславович

16 июня 2026 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-28-25, e-mail: stolyarovav@my.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена

диссертация: 02.00.17 – Математическая и квантовая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, кафедра лазерной химии.

Тел.: +7 (495) 939-28-25, e-mail: stolyarovav@my.msu.ru

Подпись сотрудника МГУ имени М.В. Ломоносова

А.В. Столярова удостоверяю:

Личную подпись Столяров
ЗАВЕРЯЮ
Зав. Нач. отдела делопроизводства
химического факультета

Столярова Т.А.