

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ФГБУ «НПО «Тайфун»

доктор техн. наук

В.М. Шершаков

06

2014 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ (ОППОНИРУЮЩЕЙ) ОРГАНИЗАЦИИ Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно- производственное объединение «Тайфун»

Диссертация: «Проявление внутримолекулярных и межмолекулярных резонансных взаимодействий в инфракрасных спектрах молекулы перфторэтана»

Работа выполнена на кафедре молекулярной спектроскопии Санкт-Петербургского государственного университета и представлена на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

Соискатель: Голубкова Ольга Сергеевна

По итогам обсуждения диссертации принято следующее заключение:

Диссертация О. С. Голубковой посвящена изучению инфракрасных спектров поглощения молекулы перфторэтана C_2F_6 - основного фреона из этанового ряда. Интерес к исследованию спектров поглощения фреонов достаточно высок по ряду причин. Несмотря на вводимые ограничения, их промышленное производство и использование в технологических процессах нарастает, что ведет к росту содержания фреонов в атмосфере (ежегодное производство фреонов оценивается в один миллион тонн). С их присутствием в атмосферном воздухе связывают не только возможное усиление парникового

эффекта, но и разрушительное воздействие на озоновый слой. Методы контроля за содержанием фреонов в атмосфере многообразны. Однако использование наиболее универсального и чувствительного метода спектрального газоанализа сдерживается недостатком и даже отсутствием информации о параметрах и характеристиках спектров поглощения этих веществ. Отметим, что широкоизвестная база данных HITRAN не содержит сведений о спектрах поглощения фреонов, а в базе данных GEISA приведены параметры линий только для молекулы фторметана (CF_4).

Восьмиатомные молекулы фреонов этанового ряда имеют насыщенный спектр из 12 нормальных колебаний. В газовой фазе при околокомнатных температурах линии колебательно-вращательных полос в значительной степени перекрываются, что затрудняет их разделение и идентификацию переходов. Серьезную проблему представляет также перекрывание различных колебательных полос, включая обертоны и горячие переходы. Необходимо учитывать и резонансные эффекты, приводящие к смещению колебательных уровней относительно предсказываемых значений. В такой сложной ситуации выбор криоспектроскопии как метода исследования перфторэтана представляется оправданным и логичным.

Следует отметить, что полученные в диссертационной работе результаты имеют важное значение с точки зрения фундаментальной физической науки – теории молекулярных спектров. Эффекты резонансных взаимодействий и, в частности, проявление резонанса Ферми в молекулярных спектрах слабо исследованы до сих пор и экспериментально, и теоретически. Перечисленные выше положения определяют актуальность и практическую значимость проделанной соискателем работы и оправдывают ее основную цель – изучение колебательного спектра сжиженного перфторэтана и его растворов в жидких ксеноне, азоте, фторметане (CF_4) и трифтористом азоте (NF_3).

Научная новизна диссертационной работы очевидна, поскольку ее основные результаты получены впервые. Достоверность результатов

подтверждается выверенными методиками эксперимента и сравнением с теоретическими расчетами.

Оценивая диссертационную работу О. С. Голубковой в целом положительно, уместно сделать следующие замечания:

Во **Введении** (да и в других разделах диссертации) встречаются неоднократно неточные и неудачные формулировки, такие как, например, «...изучение фторсодержащих фреонов...», «...контур полос...» «...спектр газового $C_2F_6...$ » и т. п.

В **первой главе**, представляющей литературный обзор по теме диссертации, упомянуты несколько работ, касающихся изменений содержания перфторэтана и других фреонов в атмосфере Земли, а также оценок их потенциала, как «парниковых» газов. Однако существует и обсуждается в литературе вторая проблема, связанная с воздействием фреонов на озоновый слой. Ссылки на работы, отражающие эту проблему, были бы в литературном обзоре также уместны. В таблицах 1.1 и 1.2 следовало бы указать единицу измерений частот нормальных колебаний (cm^{-1}) и использовать их одинаковую нумерацию. Согласно таблице 1.2 ν_2 – это C-C валентное колебание симметрии A_{1g} , представленное в таблице 1.1 как ν_3 .

Во **второй главе** диссертации излагаются результаты исследования спектров перфторэтана. Эксперименты проведены на установках в трех конфигурациях:

1. Спектрометр с криостатом для записи спектров поглощения сжиженных при низких температурах газов;
2. Спектрометр с приставкой и криостатом для записи спектров комбинационного рассеяния сжиженных при низких температурах газов;
3. Спектрометр с обычной газовой кюветой.

Отметим как положительный момент то, что диссертант освоила и успешно применила достаточно сложную технику криоспектроскопии, включая операции приготовления образцов сжиженных газов и растворов. А как недостатки отметим низкое качество рисунка 2.2 и неудобные для чтения и

понимания подписи к рисункам 2.7, 2.8 и 2.11. Основным результатом главы является интерпретация спектров жидкого перфторэтана и его растворов в жидком азоте и жидком ксеноне с учетом внутри- и межмолекулярных резонансных взаимодействий. Представленные в Таблице 2.6 сведения являются результатом высококвалифицированного научного анализа экспериментальных спектров.

В третьей и четвертой главах диссертации представлены анализ и интерпретация некоторых особенностей обнаруженных в спектрах перфторэтана. В частности, это касается аномалии в интенсивностях полос изотомера $^{13}\text{C}^{12}\text{CF}_6$. Приведены результаты расчета и анализа некоторых параметров расщепления взаимодействующих уровней и параметров ангармоничности колебаний. Проанализированы сдвиги колебательных частот для различных растворителей. Принципиально существенных замечаний по содержанию этих глав нет, хотя в них тоже встречаются неточности и опечатки.

Автореферат и публикации автора отражают основное содержание диссертации. Ее текст хорошо и логично структурирован, хотя и несвободен от неточностей и опечаток. Диссертационная работа соответствует п. 5. «Люминесценция. Излучение и поглощение света изолированными и взаимодействующими атомами и молекулами. Источники света. Физические основы методов и техники спектроскопии. Лазерная спектроскопия, оптические прецизионные измерения и стандарты, спектроскопия одиночных атомов» паспорта специальности 01.04.05 – «Оптика», по которой она представлена к защите.

Полученные О.С. Голубковой данные о параметрах колебательных спектров основной и изотопной модификаций перфторэтана, такие как интенсивности колебательных переходов, частоты и характеристики внутримолекулярных резонансов, будут востребованы при решении научных и практических задач по оценкам «парникового» потенциала фреонов в организациях Росгидромета (ИГКЭ, ЦАО, ГГО, НПО «Тайфун»), Российской

Академии наук (ИФА, ИОА, ИКИ) и ряде других учреждений. Эти результаты пополняют информационный ресурс базы количественных данных о молекулярных спектрах. Представленные в диссертации результаты анализа и интерпретации углубляют знания в области теории молекулярных спектров и могут быть рекомендованы для включения в базовые учебные курсы вузов – Санкт-Петербургского госуниверситета, Московского Физико-технического института, Томского госуниверситета.

Сделанные выше замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы О. С. Голубковой. Она представляет собой законченную научно-квалификационную исследовательскую работу, в которой на основе исследования спектров поглощения перфторэтана методом инфракрасной криоспектроскопии были определены, идентифицированы и интерпретированы частоты и интенсивности основных колебательных переходов и некоторых обертонов. Приведенные выше положения позволяют сделать вывод о том, что диссертация Голубковой Ольги Сергеевны по своему содержанию, объёму выполненных исследований, новизне, научной и практической значимости результатов соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему искомой ученой степени по специальности 01.04.05 – «Оптика».

Отзыв обсужден и одобрен на заседании научного семинара Института экспериментальной метеорологии ФГБУ «НПО «Тайфун» 17 июня 2014 г., протокол № 8 от 17.06.2014 г.

Отзыв подготовил:

Кандидат физико-математических наук, доцент, зав. лабораторией №5 ИЭМ (Мониторинга газового и аэрозольного состава атмосферы) ФГБУ «НПО «Тайфун»



Ю.И. Баранов