

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Голубковой Ольги Сергеевны
«Проявление внутримолекулярных и межмолекулярных резонансных взаимодействий в инфракрасных спектрах молекулы перфторэтана»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика

Представленная к защите диссертация Голубковой Ольги Сергеевны «Проявление внутримолекулярных и межмолекулярных резонансных взаимодействий в инфракрасных спектрах молекулы перфторэтана» посвящена **актуальной** задаче изучения взаимодействий, как внутримолекулярных, так и межмолекулярных, в фреонах при низких температурах, близких к температуре плавления на примере молекулы перфторэтана (C_2F_6). Во-первых, это связано с задачами атмосферной оптики. Известно, что молекула C_2F_6 способна создавать более сильный парниковый эффект, чем CO_2 , за счет сильных фундаментальных полос поглощения в области окна прозрачности атмосферы, наличие которых может приводить к экранированию теплового излучения земли, а содержание C_2F_6 в атмосфере за последние десятилетия значительно возросло относительно «доиндустриальной» эпохи. Во-вторых, для достоверности интерпретации любых экспериментальных характеристик смесей фреонов требуется знание характеристик колебательного спектра каждого из фреонов. Сложность интерпретации колебательного спектра, например спектра молекулы C_2F_6 , связано с наличием как внутримолекулярных, так и межмолекулярных резонансов. С этой точки зрения **актуальность** работы не вызывает сомнения. Резонансные задачи принадлежат в то же время к проблемам молекулярной спектроскопии, и учет этих резонансов необходим для

корректной интерпретации и количественных концентрационных измерений, как для определения чистоты веществ, так и для определения наличия примесей в особо чистых веществах. С этой точки зрения рассмотренные в работе Голубковой О.С. резонансные внутримолекулярные взаимодействия в молекуле C_2F_6 и межмолекулярные взаимодействия в фреонах C_2F_6 и CF_4 являются несомненно практически значимыми.

Научная новизна представленной работы обусловлена полученными в ней результатами, в частности определенными колебательными характеристиками несимметричной изотопной модификации молекулы $^{13}C^{12}CF_6$. В работе впервые идентифицированы полосы поглощения несимметричного изотополога $^{13}C^{12}CF_6$ в природном образце перфторэтана и объяснена аномальная интенсивность самой сильной полосы несимметричного изотополога перфторэтана в колебательном спектре этой молекулы. Аномалия объяснена моделью молекулы, учитывающей внутримолекулярный резонанс CF_3 групп.

Помимо этого, экспериментально получены аномальные сдвиги полос поглощения $\nu_2+\nu_{10}$ C_2F_6 в CF_4 и $\nu_1+\nu_3$ CF_4 в C_2F_6 при температурах, близких к температуре плавления каждого из растворителей, сдвиги объяснены влиянием межмолекулярного резонансного диполь-дипольного взаимодействия.

Научная значимость. Полученные результаты позволяют поставить в дальнейшем ряд задач в изучении колебательных спектров молекул фреонов, например с использованной в работе резонансной моделью молекулы, имеющей центр инверсии.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка литературы из 64 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируется цель, задачи, предмет исследования.

Первая глава представляет достаточно полный литературных обзор, посвященный как характеристикам изученных фреонов с точки зрения наличия внутримолекулярных резонансов, так и модельный теоретический подход к экспериментальным эффектам межмолекулярных взаимодействий в спектрах смесей фреонов. В работе намечен подход к решению первой задачи, а именно к изучению колебательного спектра фреона 116 (C_2F_6), в связи с тем, что это малоизученная молекула.

Вторая глава состоит из трех параграфов и содержит оценку точности определения характеристик колебательного спектра из низкотемпературных спектров. Важно отметить, что разные системы исследованы с точки зрения различных инертных растворителей. В работе используется сочетание ИК и КР спектроскопии, особо информативное для молекул с центром инверсии.

Третья глава посвящена характеристикам колебательного спектра молекулы C_2F_6 . В первом параграфе получены данные о несимметричной изотопозамещенной конфигурации перфторэтана $^{13}C^{12}CF_6$. Полученные количественные данные по относительным интенсивностям и частотам $^{13}C^{12}CF_6$ обладают высокой точностью из-за использования методов низкотемпературной спектроскопии. Во втором параграфе рассматривается мультиплеты высоких колебательных состояний, данные гармонично описываются в используемом приближении и результатом может служить определение кубических силовых постоянных молекулы C_2F_6 . Подтверждением интерпретации колебательных мультиплетов служат полученные диссертанткой данные о резонансных дублетах Ферми в спектрах КР жидкого C_2F_6 .

В четвертой главе изучены сдвиги полос, составных с сильными в дипольном поглощении колебаниями ν_{10} C_2F_6 и ν_3 CF_4 , в спектрах низкотемпературных смесей фреонов C_2F_6 и CF_4 . На фоне аддитивного сдвига в наборе низкотемпературных инертных растворителей выделяются аномальный сдвиг колебания $\nu_2 + \nu_{10}$ C_2F_6 в CF_4 в красную сторону, а $\nu_1 + \nu_3$

CF_4 в C_2F_6 – в голубую. При выполнении условия аддитивности сдвиги должны ложиться на прямую, описывающую линейную зависимость сдвигов от фактора Лоренц-Лоренца растворителей. В диссертации наблюдается полуколичественное совпадение расчета сдвигов в приближении кластера с экспериментом.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

В приложении представлен выбор координат симметрии для молекулы C_2F_6 в приближении модели внутримолекулярного резонансного взаимодействия CF_3 групп, координаты симметрии вводятся отдельно для каждой группы.

К наиболее **значимым результатам** работы можно отнести следующие:

1. Получение данных о несимметричной изотопной модификации $^{12}\text{C}^{12}\text{CF}_6$ и объяснение аномальной интенсивности сильной полосы ν_{10} в спектре $^{12}\text{C}^{12}\text{CF}_6$. Важно, что примененная модель внутримолекулярного резонансного взаимодействия CF_3 групп может быть перенесена на любые молекулы, имеющие центр инверсии.

2. «Голубой» сдвиг полосы $\nu_1+\nu_3$ CF_4 в C_2F_6 объясняется межмолекулярным резонансным диполь-дипольным взаимодействием состояний $\nu_1+\nu_3$ CF_4 и $\nu_2(\text{C}_2\text{F}_6)+\nu_3(\text{CF}_4)$.

Достоверность полученных результатов обусловлена, во-первых, использованием современных приборов и методик низкотемпературной спектроскопии. Правильность полученных данных о внутримолекулярных резонансах Ферми в молекуле перфторэтана подтверждается расчетом *ab initio* значений силовых кубических постоянных.

Результаты работы были представлены на двух международных конференциях и опубликованы в трех журналах, входящих в перечень журналов, рецензируемых ВАК.

В целом материал диссертационной работы изложен логично, последовательно, понятно, на хорошем научном языке. Привлечена обширная современная литература по исследуемой теме.

Отмечая высокий уровень представленной работы, необходимо сделать ряд замечаний:

1. Из текста диссертации непонятно, как формируются составные частоты для интерпретации резонансов, как эти частоты относятся к экспериментальным линиям?
2. В спектрах не проиллюстрированы изменения, вызванные ферми-резонансом и РДД резонансом.
3. В работе говорится, что ассиметричная форма контура полосы характерна для РДД взаимодействия. Разве резонансы Ферми не дают аналогичный контур?
4. Почему резонанс Ферми учитывается только во втором вековом уравнении? Откуда взялись нули в матрицах РДД?
5. В работе говорится, что температурная зависимость сдвигов естественна (стр. 87). Требуется пояснение – почему происходят эти сдвиги?

Следует отметить, что сделанные замечания не влияют на общий высокий уровень представленной диссертационной работы.

Автореферат диссертации полно и адекватно отражает содержание диссертационной работы.

Таким образом, из всего вышесказанного можно сделать вывод, что диссертационная работа Голубковой Ольги Сергеевны «Проявление внутримолекулярных и межмолекулярных резонансных взаимодействий в инфракрасных спектрах молекулы перфторэтана», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика, удовлетворяет требованиям,

предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор - Голубкова Ольга Сергеевна заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

И.о. ректора ФГБОУ ВПО «ИрГТУ»,
заведующий кафедрой
квантовой физики и нанотехнологий.
доктор физико-математических наук,
профессор



А.Д. Афанасьев

«16» июня 2014 г.

