

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Венера Михаила Владимировича на диссертацию Катаевой Татьяны Сергеевны на тему «Исследование спектров отражения/поглощения низкотемпературных молекулярных жидкостей и кристаллов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

В работе Катаевой Татьяны Сергеевны исследованы контура сильных в дипольном поглощении фундаментальных полос конденсированных систем, а также контура полос составных с ними. При помощи методики спектроскопии отражения/поглощения были зарегистрированы спектры некоторых веществ (C_2F_6 , SF_6 и CO_2) в жидком и кристаллическом состоянии. Главной целью работы было сравнение характеристик полос, полученных из эксперимента и из расчетов, в частности, для выявления доминирующих механизмов формирования спектров.

В ходе исследования была разработана и реализована методика регистрации спектров отражения/поглощения и получения из этих спектров спектров экстинкции. В работе зарегистрированы, так называемые Reflection Absorption IR (RAIR) спектры и получены спектры экстинкции в области сильных полос ν_5 и ν_{10} жидкого и двух кристаллических фаз гексафторэтана; спектры его тонких пленок; спектры жидкого и двух кристаллических фаз гексафторида серы в области полос составных колебаний $3\nu_6$, $\nu_1+\nu_3$, $\nu_2+\nu_3$, $\nu_5+\nu_4$, $\nu_1+\nu_4$. Также были рассмотрены полосы ν_{10} изотополога $^{13}C^{12}CF_6$ и полосы ν_3 изотополога $^{13}CO_2$ в соответствующих кристаллах при естественном содержании изотопологов.

Для полос ν_5 и ν_{10} C_2F_6 в исследуемых фазах были определены интегральные коэффициенты поглощения, которые были сравнены с ожидаемыми величинами исходя из значений этих коэффициентов в газовой фазе, плотности вещества и показателя преломления вещества. Обнаружено, что для высокочастотной полосы ν_{10} наблюдается удовлетворительное согласие между этими величинами, тогда как для полосы ν_5 имеется заметная разница в α -кристалле. Предложено объяснение, исправляющее данное несоответствие. Получены вторые моменты указанных полос, которые были сравнены с расчетными значениями, на основе моделей резонансного диполь-дипольного (РДД) взаимодействия уровней в разных молекулах конденсированной среды и вращения молекулы как целого. Все значения находятся в удовлетворительном согласии. Сравнены спектры экстинкции, полученные путем обработки RAIR спектров толстых кристаллов и спектров тонких пленок, где практически отсутствует искажающее спектры отражение в области полос. Сравнение характерных частот в этих спектрах показало адекватность использованной методики. В спектрах тонких пленок C_2F_6 были измерены значения Давыдовского расщепления и так называемого «Longitude and transversal optical branches» расщепления на полосах ν_{10} и ν_5 , которые находятся в удовлетворительном согласии с расчетными величинами, особенно с поправкой на степень вырождения колебания.

Рассмотрена эволюция полос второго обертона $3\nu_6$ и составных колебаний $\nu_1+\nu_3$, $\nu_2+\nu_3$, $\nu_5+\nu_4$, $\nu_1+\nu_4$ SF_6 при фазовых переходах от жидкости через β -кристалл к α -кристаллу. Обнаружено три типа полос, разделяемых по степени влияния различных механизмов на

форму полосы. К первому типу относятся полосы, слабые в дипольном поглощении. Их контура достаточно просты и определяются, прежде всего, вращением молекулы как целого. Ко второму типу колебаний относятся составные полосы, одно из фундаментальных которых является сильным в поглощении. Для таких полос доминирующим механизмом во всех фазах является РДД взаимодействие, а контура имеют сложную асимметричную форму и занимают достаточно широкий спектральный диапазон. Третий тип – промежуточный между первыми двумя. В кристаллических фазах доминирующий механизм – это РДД взаимодействие. Контура в этих фазах имеют форму похожую на форму полос второго типа. В жидкости вклад вращения становится сопоставим с вкладом от РДД взаимодействия, а контура остаются достаточно широкими, но их форма приближается к симметричной.

Обнаружено, что в спектрах кристаллов C_2F_6 полосы ν_5 и ν_{10} изотополога $^{13}C^{12}CF_6$, при естественной концентрации последнего, имеют дополнительный низкочастотный сдвиг по сравнению со сдвигом этих полос, например, в растворе сжиженного азота. Этот дополнительный сдвиг обусловлен взаимодействием молекулы $^{13}C^{12}CF_6$ с молекулами основной модификации в конденсированных средах. Данное взаимодействие было рассчитано в рамках модели РДД взаимодействия. Рассчитанные дополнительные сдвиги находятся в хорошем согласии с экспериментальными величинами.

В спектрах кристалла CO_2 обнаружена тонкая структура полосы ν_3 изотополога $^{13}CO_2$ при естественном содержании. Для объяснения данного эффекта было рассчитано взаимодействие молекулы $^{13}CO_2$ с такой же молекулой, находящейся на различных расстояниях и различных взаимных ориентациях, в соответствии со структурой кристаллической решетки CO_2 . Полученный модельный спектр хорошо описывает тонкую структуру экспериментальной полосы.

К сожалению, работа не лишена некоторых недостатков, а именно:

- 1) Сокращение РДД (резонансное диполь-дипольное взаимодействие) вводится два раза, на стр. 4 и 43;
- 2) Несколько раз (стр. 22, 23 и 64) вводится «показатель преломления вещества в высокочастотной области» $n_{вч}$;
- 3) Встречаются предложения, представляющие собой неудачный перевод с английского языка. Например, в Выводах написано: «Основываясь на знаниях, полученных при моделировании полос отражения, разработана новая методика нормировки полосы отражения». Слово «knowledge» («знания») при переводе на русский язык надо было заменить на «данные».

Сделанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от проделанной автором работы и не вызывают сомнений в достоверности полученных результатов и выводов, сделанных на их основе.

Диссертация Катаевой Татьяны Сергеевны на тему: «Исследование спектров отражения/поглощения низкотемпературных молекулярных жидкостей и кристаллов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Катаева Татьяна Сергеевна заслуживает присуждения ученой

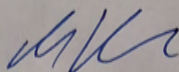
степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.
Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

д.ф.-м.н., доцент по специальности

«Химическая физика»

в.н.с. ИОНХ РАН



Венер Михаил Владимирович

Дата 22 сентября 2022 г.

Подпись *Венера М.В.*
удостоверено
Зав. прот. *М.В.*
отд. ИОНХ РАН

