

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу
Чернова Владислава Евгеньевича
«Высоковозбуждённые электронные состояния в малоатомных системах с
несферической симметрией»,
представленную на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.05 – «Оптика»

Актуальность темы

Ряд интенсивно развиваемых направлений современной атомно-молекулярной физики и спектроскопии тесно связан с исследованием структуры спектров высокого разрешения, а также механизмов радиационных и столкновительных процессов между системами, содержащими ридберговские электроны, испытывающие действие потенциала Кулона несферической симметрии. Примерами таких систем являются полярные молекулы в высоковозбужденных электронных состояниях и молекулярные анионы. Несферические эффекты могут проявляться также в атомах при учете поляризирующего воздействия внешнего поля на атомный (или ионный) остов.

Исторически интерес к ридберговским состояниям атомов возник из астрономических наблюдений в радиодиапазоне длин волн, где лежат переходы между состояниями с главным квантовым числом n порядка нескольких сотен. Однако с тех пор астрономия всё эффективнее осваивает инфракрасный (ИК) диапазон спектра, в который попадают переходы между сравнительно невысокими $n \sim 6-10$. Растущие экспериментальные возможности ИК-астрономии требуют больших массивов атомных данных (энергий уровней, лабораторных длин волн, сил осцилляторов) для таких состояний, однако в современных спектроскопических базах данных, как правило, имеется информация лишь о ридберговских состояниях с небольшими величинами орбитального углового момента $l < 4$. В рассматриваемой диссертации содержится уникальная информация о g - и h -состояниях (т.е. $l=4,5$) атомов, полученная из анализа лабораторных спектров высокого и сверхвысокого разрешения.

Теоретическое исследование высоковозбужденных электронных состояний с помощью традиционных квантово-химических (*ab initio*) методов не всегда продуктивно, поэтому особую важность приобретают полуаналитические методы, использующие известные феноменологические модели, построенные, например, в рамках теории квантового дефекта (QDT). В диссертации предлагается оптимальное сочетание *ab initio* методов, основанных на вариационном принципе, и модельных QDT подходов в приложении к оценке статических и динамических поляризуемостей атомов и двухатомных молекул.

Ещё одним актуальным объектом, исследуемым в диссертации, являются полярные молекулы обладающие малой энергией сродства к электрону (диполь-связанные анионы, DBA). Хорошо известно, что квантово-химические расчёты таких слабосвязанных систем отличаются повышенной трудоемкостью, что делает принципиальным развитие альтернативных аналитических моделей, некоторые из которых предложены в диссертации.

Таким образом, актуальность диссертационной работы В.Е.Чернова сомнений у меня не вызывает.

Новизна исследования и полученных результатов

Новизна диссертационной работы В.Е.Чернова определяется тем, что в ней впервые:

- предложена модификация одноканальной QDT на основе математически строгого аналитического продолжения параметров QDT вблизи порога ионизации и точного аналитического соотношения между фазой рассеяния и квантовым дефектом;
- разработана техника редуцированно-замещенной функции Грина в QDT-приближении, которая позволяет проводить частотно-зависимые расчёты двухфотонных матричных элементов (поляризуемостей) атомов и простых молекул, сочетающие в себе преимущества аналитической функции Грина для ридберговских состояний с точностью многоэлектронного *ab initio* описания низколежащих валентных состояний;
- получены прецизионные (из анализа FT ИК спектров высокого разрешения) энергии и радиационные свойства ридберговских

состояний атомов с высокими значениями электронного углового момента (g - и h -уровней).

- построена простая аналитическая модель описания электронной структуры диполь-анионов (DBA), с помощью которой построена количественная теория фотодиссоциации DBA (включая расчет времени выживания в поле тепловых фотонов), а также проведены простейшие примеры расчётов резонансного переноса электрона при столкновениях одинаковых DBA.

Значимость результатов диссертации для соответствующего раздела науки

Научная значимость полученных в диссертации результатов состоит в следующем.

1. Предложенная в главе 1 диссертации строгая теория одноканального квантового дефекта для общего уравнения Уиттекера устраняет распространенную в QDT математическую неточность определения параметров теории и их аналитических продолжений в окрестности порога. Кроме того, в диссертации предложен рецепт устранения ложных полюсов функции Грина в QDT, что, во-первых, необходимо для вычисления многофотонных матричных элементов (включая рассмотренные в диссертации динамические поляризуемости), а, во-вторых, позволяет также модифицировать расчеты однофотонных матричных элементов (сил осцилляторов), примеры которых приводятся в главе 2.
2. Приведенные в диссертации прецизионные данные для энергий ридберговских g - и h -состояний, а также расчет большого числа сил осцилляторов переходов в атомах металлов, заполняют существенные пробелы в имеющихся спектральных базах данных. Так, например, электронная база Американского Института Стандартов по атомной спектроскопии (NIST ASD) включила ссылки на работы автора как primary sources для спектров Ag и Cu. Рассчитанные в диссертации радиационные и энергетические характеристики атомов и молекул, а также развитая в работе методы расчета фотодиссоциации анионов сыграют важную роль при решении различных астрофизических и астрохимических задач

(таких, например, как построение моделей звездных и экзопланетных атмосфер).

3. Предложенный в главе 4 диссертации метод расчёта динамических поляризуемостей атомов и молекул позволяет проводить серийные (фактически рутинные) расчёты этих величин для относительно простых (малоатомных) молекул, но очень важных, с точки зрения, изучения атмосферы Земли и планет. Уже имеющиеся в диссертации расчёты атомных поляризуемостей цитируются, например, в обзоре Pugh D. / Polarizabilities, hyperpolarizabilities and analogous magnetic properties // *Chemical Modelling: Applications and Theory* / Ed. By Alan Hinchliffe. — Cambridge, UK : The Royal Society of Chemistry, 2006. — Vol. 4. — P. 69–107.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертации целесообразно использовать в организациях, занимающихся исследованием процессов с участием высоковозбужденных (ридберговских) атомных и молекулярных состояний: МГУ, ГАИШ, НИЯУ «МИФИ», ИФА и ИПМех РАН (г. Москва), ИСАН (г. Троицк), ИПФ (г. Нижний Новгород), ЮФУ (г. Ростов-на-Дону), ИОА СО РАН (г. Томск), ВГУ (г. Воронеж) и других организациях.

Материалы диссертации также могут быть использованы при разработке учебных курсов для подготовки магистров по специальности 02.00.04 (физическая химия), 02.00.17 (математическая и квантовая химия) и 02.00.09 (химия высоких энергий).

Замечания

В ходе изучения диссертации В.Е. Чернова у меня возникли следующие замечания, имеющие, однако, исключительно рекомендательный характер:

1. В разделе 4.2 утверждается, что «отличия расчетов для неполярных молекул от атомов состоят лишь в том, что квантовые дефекты серий явно зависят от проекции орбитального момента электрона на ось молекулы». На мой взгляд, принципиальное отличие молекулярного квантового дефекта от его атомного аналога заключается в явной (и часто весьма заметной) зависимости от пространственной структуры молекулы (от межъядерного расстояния в двухатомном случае).

2. В работе рассматривается исключительно одноканальный вариант теории квантового дефекта, который имеет ограниченное применение в молекулярном случае из-за высокой плотности низколежащих и взаимодействующих между собой электронных состояний остова.
3. Спектроскопические исследования состояний с высокими значениями углового момента, выполненные диссертантом, позволяют, в принципе, получить уникальную (фактически экспериментальную) информацию о параметрах остовно-поляризационного потенциала (в частности, о квадрупольном моменте и статической поляризуемости катиона остова). К сожалению, такая информация в работе отсутствует.
4. Расчет динамических поляризуемостей атомов и молекул следовало бы довести до оценки коэффициентов дисперсионного взаимодействия и расширить их на высоковозбужденные (включая ридберговские) состояния. Эти оценки крайне важны для достоверного описания дальнедействующих взаимодействий ультрахолодных атомов и молекул находящихся в слабосвязанных электронных состояниях.

Заключение

Вышеотмеченные замечания не снижают общего впечатления от диссертации Чернова В.Е. «Высоковозбуждённые электронные состояния в малоатомных системах с несферической симметрией», которая представляет собой завершённое комплексное исследование на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное теоретическое и практическое значение для спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, инфракрасной астрономии, астрохимии, физики и химии низкотемпературной плазмы. Основные результаты диссертации достаточно обоснованы и широко известны научной общественности, так как докладывались на пятнадцати научных конференциях в области атомно-молекулярной спектроскопии и взаимодействия атомов с сильными полями. Результаты работы опубликованы в 31 научной работе, в том числе в 1й главе в коллективной монографии и 30 оригинальных статьях в научных изданиях, реферируемых базой Web of Science (рекомендованных ВАК для публикации результатов докторских диссертаций). Международные публикации автора демонстрируют его широкие научные связи с

ведущими научно-исследовательскими группами из США, Германии, Израиля и Чехии. Исследования по тематике диссертационной работы были поддержаны грантами РФФИ, Минобрнауки РФ и Американского фонда CRDF, в которых автор выступал в качестве руководителя.

Автореферат правильно и в полном объеме отражает основное содержание диссертации.

В целом по объему выполненной работы, актуальности полученных результатов, новизне и значимости основных положений, выносимых на защиту, диссертация удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК к докторским диссертациям, а ее автор Чернов Владислав Евгеньевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05 – "Оптика".

Заведующий кафедрой лазерной химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Доктор физико-математических наук


Столяров Андрей Владиславович

10.11.2015



Адрес:

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра лазерной химии
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, ГСП-1
Телефон: +7 (495)-939-28-25, e-mail: avstol@phys.chem.msu.ru

Декан химического факультета

Московского государственного университета

имени М.В. Ломоносова, академик РАН


Лунин Валерий Васильевич

