

Физический ИНСТИТУТ



имени
П.Н.Лебедева

Российской академии наук

Ф И А Н

119991, ГСП-1, Москва,
Ленинский проспект, 53, ФИАН
Телефоны: (499) 135 1429
(499) 135 4264
Телефакс: (499) 135 7880
<http://www.lebedev.ru>
postmaster@lebedev.ru



„Утверждаю“
Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Физического института им. П.Н. Лебедева РАН
д.ф.-м.н. С.Ю. Савинов

01.10.2015

Отзыв

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) – на диссертацию В.Е. Чернова *“Высоковозбужденные электронные состояния в малоатомных системах с несферической симметрией”*, представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности Оптика– 01.04.05.

Диссертационная работа Владислава Евгеньевича Чернова посвящена теоретическому исследованию ряда актуальных проблем в физике высоковозбужденных состояний малоатомных систем с несферической симметрией. Основная цель работы состояла в обобщении и развитии теоретического подхода, который позволил бы с единых позиций объяснить и количественно описать комплекс физических явлений, происходящих с участием слабосвязанного электрона в результате его несферически-симметричного взаимодействия с различными атомно-молекулярными системами.

С этой целью автором диссертации решен ряд конкретных физических задач, имеющих важное практическое значение для спектроскопии, атомно-молекулярной и химической физики, а также для астрофизических приложений. В частности, В.Е. Черновым представлена оригинальная модификация одноканальной теории квантового дефекта, которая была использована для расчетов однофотонных радиационных переходов в атомах со сложным спектром, а также в малоатомных молекулах. Разработана методика расчетов двухфотонных переходов, которая позволяет сочетать эффективный учет промежуточных высоковозбужденных состояний дискретного спектра и состояний непрерывного спектра в рамках метода квантового дефекта и неэмпирический учет низколежащих состояний с помощью расчетов из первых принципов. Наряду с этим автором разработан аналитический формализм для описания динамики электрона при его взаимодействии с вращающимся молекулярным остовом. На его основе предложена теоретическая

модель для описания состояний дипольно-связанного аниона, которая позволила дать количественное объяснение ряда имеющихся экспериментальных данных.

Перечисленный выше круг вопросов представляет фундаментальный интерес для физики высоковозбужденных состояний атомов и молекул, для изучения разнообразных слабосвязанных систем, а также для решения ряда задач квантовой химии и квантовой оптики. Прикладной интерес связан здесь также с некоторыми возможными перспективами использования слабосвязанных атомно-молекулярных систем в квантовой информатике. Следует также отметить важную роль исследуемых в работе слабосвязанных молекулярных анионов в ряде биологических процессов. Из сказанного ясно, что тема диссертации весьма актуальна, а изучаемые в ней проблемы привлекают значительное внимание исследователей, работающих в области атомно-молекулярной и химической физики, спектроскопии, теории столкновений и квантовой оптики.

Диссертационная работа В.Е. Чернова содержит введение, заключение, список литературы и четыре главы основного текста. Во введении ясно сформулированы цель, научная новизна и практическая ценность работы, обоснована актуальность диссертации; указан личный вклад автора и перечислены основные положения, выносимые на защиту. В заключении приведены основные результаты диссертации. В каждой из глав диссертации изложен современный статус исследований в данной области, перечислены существующие теоретические подходы и методы, указаны наиболее существенные результаты других авторов. Краткий обзор существующих работ написан достаточно квалифицированно и в целом адекватно отражает современную ситуацию в области физики высоковозбужденных состояний в малоатомных системах.

В первой главе обсуждаются общие теоретические вопросы и изложен математический формализм для описания состояний и волновых функций высоковозбужденного электрона в поле точечного заряда и точечного диполя. Изложена основа метода квантового дефекта для описания движения ридберговского электрона в потенциале, являющемся суперпозицией кулоновского поля и дальнедействующих потенциалов взаимодействия. Рассмотрены вопросы, связанные с разделением переменных в системе "молекулярный остов + электрон"; обсуждается вращательное и обратное вращательное приближения "Борна-Оппенгеймера"; дана систематика угловых квантовых чисел и волновых функций слабосвязанного электрона; приведены выражения для его радиальных волновых функций в диполь-кулоновском поле. Особое внимание здесь уделено также формализму функции Грина уравнения Уиттекера в приближении квантового дефекта. В целом, изложенный в первой главе математический аппарат является основой для решения поставленных в диссертации задач во всех последующих главах диссертации. Некоторые дополнительные математические аспекты разрабатываемой автором теории и ряд полезных формул и соотношений, использованных при проведении конкретных расчетов, приведены в отдельных приложениях в конце диссертации.

Вторая глава посвящена расчетам матричных элементов переходов между

ридберговскими состояниями атомов и молекул. В частности, автором с использованием модифицированной теории квантового дефекта были рассчитаны силы осцилляторов перехода в атомах Au, Ag, Cu, в атомах щелочных металлов, а также в атомах Mg, Ca, Sr, Zn, In. Полученные при этом результаты были использованы В.Е. Черновым для анализа имеющихся экспериментальных данных по ИК-спектрам этих атомов. Это позволило провести классификацию новых экспериментально измеренных атомных переходов в ИК области в диапазоне от 800 см^{-1} до 7000 см^{-1} и значений энергий целого ряда атомных состояний, включая и ранее малоизученные для указанных атомов состояния с большими значениями орбитального момента. Наряду с этим в рамках развитого автором алгоритма расчетов в главе 2 были проведены расчеты сил осцилляторов электронных переходов в полярных эксимерных молекулах NeH и ArH с учетом дипольных моментов их молекулярных остовов. Было показано, что величины сил осцилляторов переходов между ридберговскими состояниями этих эксимеров существенно зависят от величин квантовых дефектов. Результаты представляются важными, поскольку ранее имелись значительные расхождения экспериментальных и расчетных данных для указанных систем. Значительное внимание во второй главе уделено нетривиальному вопросу о классификации схем связывания угловых моментов внешнего электрона и молекулярного остова в ридберговских молекулах. Для ридберговских молекул проведение такого рода классификации является значительно более трудоемкой задачей, чем в случае слабозбужденных состояний, для которых обычно реализуются пять известных типов связывания по Гунду. Однако, для ротационно-ридберговских состояний молекул число возможных типов связи существенно возрастает из-за наличия орбитальных моментов как у внешнего электрона, так и у молекулярного остова. В рамках использованного автором подхода ему удалось успешно решить эту задачу. Полученные при этом теоретические результаты могут быть применены при анализе экспериментальных данных по спектрам высокозбужденных молекул.

В главе 3 рассмотрены слабосвязанные состояния отрицательных ионов, в которых внешний электрон аниона удерживается дипольным взаимодействием с нейтральным остовом. В рамках модели точечного диполя через функции МакДональда получены выражения для радиальных функций связанных состояний молекулярного аниона при значениях дипольного момента, превышающих его критическое значение $d_{\text{кр}}$. Получено также простое аналитическое выражение для энергии связи аниона в зависимости от величины d , которое (как показано в диссертации) адекватно описывает целый ряд дипольно-связанных анионов с различными значениями d . Здесь же выведены выражения для радиальных волновых функций непрерывного спектра для случае докритических и надкритических значений d . На этой основе в диссертации построена теория фотоотрыва электрона от дипольно-связанного аниона и проведен анализ частотной зависимости соответствующих сечений при различных значениях дипольного момента остова. Результаты автора согласуются с имеющимися экспериментальными данными для

дипольно-связанных анионов. В этой главе решена также задача о вычислении времени жизни дипольно-связанного аниона в поле излучения черного тела. Полученные результаты находятся в разумном согласии с имеющимися экспериментальными данными. Еще одна конкретная задача, аналитически решаемая в данной главе, состоит в изучении процесса резонансной перезарядки при столкновениях дипольно-связанного аниона с полярными молекулами. Выведенное при этом автором аналитическое выражение для сечения перезарядки позволило удовлетворительно объяснить экспериментальные данные группы из *Rice University*.

В главе 4 разработанный В.Е. Черновым математический формализм функции Грина в приближении квантового дефекта применен для расчетов динамических поляризуемостей ряда атомов и молекул. В итоге были получены данные для скалярных динамических поляризуемостей основных состояний атомов Mg, Ca, O, Al, Ge, C, N и F, основных состояний 1S_0 атомов благородных газов He, Ne, Ar, Kr и Xe с учетом тонкой структуры их спектров, а также динамические поляризуемости метастабильных $(ns)^4P_1$ состояний атомов F($n=3$), Cl($n=4$) и Br($n=5$). Наряду с этим, автором рассчитаны динамические поляризуемости щелочных димеров Li₂, Na₂, Rb₂, гидридов щелочных металлов LiH и NaH и фторидов BF и CaF. С этой целью в работе дано обобщение методики расчета с учетом несферического потенциала.

Таким образом, диссертационная работа В.Е. Чернова посвящена актуальной тематике. Автор продемонстрировал уверенное владение современными теоретическими методами и существенно развил оригинальный подход в физике высоковозбужденных состояний малоатомных систем с несферической симметрией. На этой основе им был получен ряд новых аналитических и полуаналитических результатов, использованных для решения конкретных физических задач, имеющих важное практическое значение для атомной и молекулярной спектроскопии, физики атомных и молекулярных столкновений и химической физики.

По диссертации следует сделать следующие замечания.

1) В разделе 2.1.1 расчет радиальных волновых функций электрона, входящих в выражение для силы линии, автор выполняет либо с использованием теории квантового дефекта, либо в квазикулоновском приближении. Указанные приближения являются одноэлектронными и, как известно, дают надежные результаты для состояний атома, в которых один из электронов оказывается в высоковозбужденном состоянии и, таким образом, в значительной мере локализован в области координат, в которой влиянием других электронов можно пренебречь. Вместе с тем автор представляет результаты расчетов для переходов из не очень высоковозбужденных состояний. Так, в таблице 2.2 даны результаты расчетов для переходов из состояний $5p$ атома Ag. Применимость развитого в диссертации одноэлектронного формализма к первому возбужденному состоянию многоэлектронного атома вызывает определенные сомнения. Аналогично, данные, представленные в таблицах 2.3 и 2.4, также зачастую относятся к переходам с участием первых возбужденных состояний цезия. Возможно, с этим связано

определенное расхождение результатов расчета с экспериментальными данными (табл. 2.2) и более точными методами расчета (табл. 2.2 и 2.4).

2) В разделе 2.1.2 при расчете сил осцилляторов переходов в молекулах ArH и NeH используется формализм, развитый в разделе 1.1 для ротационно-ридберговских состояний, в которых энергетические интервалы между электронными состояниями много меньше интервалов между колебательными уровнями молекулярного остова. Такое приближение, как замечено автором, хорошо работает для ридберговских электронных состояний. Вместе с тем, в работе рассматриваются переходы из первых связанных состояний указанных молекул. Возникает вопрос о выполнении условия применимости развитого формализма к описанию изучаемых переходов.

3) В разделе 2.2 автор выполнил детальный анализ различных вариантов связи моментов в системе "ридберговский электрон + молекулярный остов" и предложил соответствующим образом расширить классическую классификацию Гунда при описании ридберговских состояний молекул. Эта часть работы представляет большой интерес с точки зрения задачи о расшифровке зеймановских спектров молекул, находящихся в высоковозбужденных электронных состояниях. Однако, несмотря на то, что результаты этой части работы важны прежде всего для обработки экспериментальных данных, автор не приводит ни одного примера использования предложенного им расширения классификации при изучении полученных в эксперименте спектров.

4) Используемые в разделе 3.3 при расчете сечений перезарядки формулы (3.66) и (3.71a-b) справедливы при рассмотрении процессов резонансной перезарядки (в случае формулы (3.71) – симметричной). При этом автор рассматривает перезарядку в системе $\text{CH}_3\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{NO}_2$. Эти молекулы обладают существенно различными энергиями связи дипольно-связанных анионов (18.6 мэВ у CH_3CN^- и 13 – 14 мэВ у CH_3NO_2^-) и значительно различающимися дипольными моментами (3.92 D и 3.46 D, соответственно). Возникает вопрос о применимости использованных выражений для сечений при исследовании данного процесса перезарядки. В рассматриваемых условиях представляется более оправданным описание процесса с точки зрения теории неадиабатических переходов. Развитая же в разделе 3.3 теория перезарядки дипольно-связанного аниона на полярной молекуле могла бы быть успешно использована для оценок сечений перезарядки в симметричных столкновениях (например, для системы $\text{CH}_3\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{CN}$).

Указанные выше замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Как уже отмечалось, основным ее достоинством является развитие единого аналитического и полуаналитического подхода для описания высоковозбужденных состояний электрона в малоатомных системах с несферической симметрией и применение его для решения ряда практически важных задач. Диссертационная работа В.Е. Чернова составляет законченное оригинальное исследование и содержит новые результаты в актуальной и быстро развивающейся области – физике слабосвязанных состояний электронов в атомно-молекулярных системах. В целом

диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и написана понятным языком. Автореферат правильно отражает результаты и основное содержание диссертации. Достоверность результатов работы обеспечена сравнением результатов теории с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов. Основные результаты диссертации опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, а также в ведущих зарубежных и отечественных журналах, индексируемых базами Web of Science и Scopus (*Phys. Rev. A, J. Phys. B, J. Mol. Spectrosc., Chem. Phys. Lett., Оптика и спектроскопия* и др.). Результаты работы доложены на международных и российских конференциях. Они могут быть использованы в фундаментальных и прикладных исследованиях, проводимых в ФИАН, ИОФАН, ИСАН, ИХФ РАН, НИЦ "Курчатовский институт", МГУ, МФТИ, МИФИ, ВГУ и ряде других учреждений РАН и высшей школы.

Диссертационная работа "*Высоковозбужденные электронные состояния в малоатомных системах с несферической симметрией*" Чернова Владислава Евгеньевича является научно-квалификационной работой на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические решения, имеющие существенное значение для развития спектроскопии, атомно-молекулярной и химической физики в нашей стране, что соответствует п. 9 Положения ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, а ее автор Владислав Евгеньевич Чернов заслуживает присуждения ему искомой ученой степени по специальности Оптика – 01.04.05.


Работа заслушана и обсуждена на семинаре, а отзыв одобрен на заседании Ученого совета Отделения оптики ФИАН 30 сентября 2015 г. (протокол № 59)

30 сентября 2015 г.

Руководитель Отделения Оптике ФИАН
доктор физ.-мат. наук

 /А.В. Масалов/

Заведующий теоретическим сектором
Отделения Оптике ФИАН
доктор физ.-мат. наук

 /В.С. Лебедев/

Подпись А.В. Масалова и В.С. Лебедева
заверено



Ученый секретарь

Н. Метрица (Толчишев Н.П.)