

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Пазюк Елены Александровны "Спектроскопические модели для лазерного синтеза и контроля ультрахолодных ансамблей димеров щелочных металлов", представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Е.А. Пазюк посвящена построению теоретических моделей для описания энергетических и радиационных свойств димеров щелочных металлов NaRb, NaCs, KCs и Cs₂. Выбор объектов исследования обусловлен их перспективностью для создания ультрахолодных молекулярных ансамблей, которые могут быть использованы в качестве носителей квантовой информации и для построения новых эталонов времени. Моделирование проведено в рамках метода связанных колебательных каналов, который позволяет адекватно учитывать большинство неадиабатических взаимодействий. Моделирование проведено на очень высоком уровне. Автору удалось воспроизвести и предсказать энергетические характеристики исследованных димеров (волновые числа переходов) с точностью сопоставимой с неопределенностью современного эксперимента. То же самое можно сказать и о радиационных характеристиках. Рассчитанные относительные интенсивности в спектрах лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) находятся в очень хорошем согласии с экспериментом. Отметим при этом, что адиабатический расчет в ряде случаев дает результат очень далекий от эксперимента. Следует отметить чрезвычайную сложность задачи. Автору приходилось одновременно рассматривать по несколько электронных состояний и учитывать в явном виде спин-орбитальные, спин-вращательные и электронно-вращательные взаимодействия.

Во введении обосновывается актуальность темы и формулируется цель работы. Показано, что для проведения фотоассоциативного синтеза димеров щелочных металлов необходимо знание частот и вероятностей ровибронных переходов.

Во второй главе диссертационной работы дается теоретический обзор, в рамках которого в деталях описывается метод связанных колебательных каналов (СКК).

В третьей главе диссертационной работы описываются особенности прямой и обратной спектроскопических задач в рамках метода связанных колебательных каналов, дается схема проведения расчетов. Эта схема объединяет в себе расчеты из первых принципов (*ab initio*) и полуэмпирический подход. Расчеты из первых принципов нацелены на получение начального приближения для функций потенциальной энергии, электронных матричных элементов неадиабатических взаимодействий и дипольных моментов электронных переходов. На втором этапе с использованием результатов *ab initio* расчетов вышеназванные физические характеристики моделируются аналитическими функциями от

межъядерных расстояний, параметрически зависящими от приведенной массы молекулы и вращательного квантового числа. Отмечу, что автором тщательно анализируется физичность используемых аналитических функций, в первую очередь отслеживанием их асимптотического поведения. Эти функции содержат в себе параметры, которые в рамках обратной задачи подгоняются как к экспериментальным значениям волновых чисел, так и к данным высокоточных *ab initio* расчетов, что обеспечивает и воспроизведение, и предсказание экспериментальных значений волновых чисел с точностью близкой к их экспериментальной неопределенности.

В четвертой главе диссертационной работы представлены результаты анализа и теоретического моделирования электронно-колебательно-вращательных уровней энергии низколежащих синглет-триплетных комплексов молекул NaRb, NaCs, KCs и Cs₂ с использованием методов и процедур, описанных в предыдущих главах. Эти исследования базируются на прецизионной экспериментальной информации, полученной из фурье-спектров ЛИФ высокого разрешения зарегистрированных в ближней инфракрасной и видимой области спектра. Значительная часть спектров была заснята в международном лазерном центре Латвийского Университета. Как уже отмечалось выше, соискателем достигнута экспериментальная точность расчета волновых чисел. Следует отметить, что соискателю удалось воспроизвести такой тонкий эффект, как Λ -удвоение в синглетных состояниях ¹П. Большое впечатление производит хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных относительных интенсивностей в колебательных структурах спектров ЛИФ, что является дополнительным подтверждением корректности используемой ССК модели.

В пятой главе диссертационной работы исследована узловая структура неадиабатических волновых функций. Показано, что сильные внутримолекулярные взаимодействия могут приводить к нарушению одноканальной осцилляционной теоремы. В рамках простейшего двухканального приближения для модельного $A\sim b$ комплекса димера KCs исследовано влияние величины спин-орбитального взаимодействия на узловую структуру неадиабатических волновых функций.

В шестой главе диссертационной работы рассмотрены особенности радиационных свойств как локально, так и регулярно возмущенных уровней низколежащих возбужденных состояний щелочных димеров NaRb, NaCs, KCs и RbCs. Показано, что в случае локальных возмущений наряду с основным каналом распада состояний могут давать существенный вклад и каналы распада на локально возмущенные состояния. В рамках расчетов *ab initio* было установлено, что регулярные спин-орбитальные взаимодействия $4\ ^1\Sigma^+ \sim (1-5)\ ^3\Pi$ в KCs и RbCs приводят к активации интеркомбинационных переходов.

Последняя глава диссертации посвящена поиску оптимальных путей лазерной конверсии трансляционно холодных димеров щелочных металлов в основное ровибронное состояние. Изучено два оптических цикла и показано, что они могут быть использованы в реальных схемах лазерной конверсии.

В заключении представлены основные результаты и выводы.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, а результаты могут найти широкое применение в теории спектров высокого разрешения молекул, а также в лазерном синтезе ультрахолодных молекулярных ансамблей двухатомных молекул. Отмечу хороший стиль изложения материалов, а также отсутствие каких-либо серьезных замечаний по существу работы и по оформлению текста диссертации.

Автореферат соответствует содержанию диссертации. Все результаты опубликованы в высокорейтинговых журналах и прошли достаточную апробацию на научных форумах различных уровней.

Достоверность результатов, полученных соискателем, подтверждается согласованностью численных расчетов с экспериментальными данными. Результаты работы могут быть использованы в МГУ, ИС РАН, ИОФ РАН, ФИ РАН, С-ПбГУ, НИЦ «Курчатовский Институт», ИПФ РАН и других организациях.

Диссертационная работа Е.А. Пазюк представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным п. 7 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 30 января 2002 г. № 74 (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 20 июня 2011 г. № 475), в которой решена научная проблема построения теоретических моделей для описания энергетических и радиационных свойств димеров щелочных металлов, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующий лабораторией
теоретической спектроскопии
Института оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН
д.ф.-м.н.

В.И. Перевалов

Подпись В.И. Перевалова заверяю:
Ученый секретарь
Института оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН
к.ф.-м.н.



О.В. Тихомирова

3 апреля 2014 г.