

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Пазюк Елены Александровны

на тему «Спектроскопические модели для лазерного синтеза и контроля ультрахолодных ансамблей димеров щелочных металлов», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность темы исследования.

В работе Е.А.Пазюк разрабатываются новые методы прецизионного моделирования энергетических и радиационных свойств ровибронных уровней низколежащих спин-орбитальных комплексов димеров щелочных металлов. Разработка экспериментальных методов получения стабильных ультрахолодных молекулярных ансамблей (при температурах менее 10^{-6} К) и теоретических основ этих методов является сегодня одной из наиболее интереснейших и актуальнейших проблем современной химической физики и других смежных дисциплин. Разрабатываемые методы в первую очередь важны для эффективного теоретического моделирования условий фотоассоциативного получения сверххолодных молекул. Впечатляющие успехи, достигнутые за последние два десятилетия в области охлаждения и контроля атомно-молекулярных ансамблей вплоть до температуры конденсации Бозе-Эйнштейна в сочетании с уникальными возможностями молекулярной спектроскопии дают возможность говорить о наступлении новой эпохи для экспериментов с холодным квантовым веществом, которая будет иметь серьезные последствия не только для фундаментальной физики и химии, но и для развития новых технологий и решения практических задач. Отмечу только, что даже для исследования таких «высокоэнергетических» фундаментальных физических эффектов, как нарушение пространственной четности (P) и неинвариантность законов природы по отношению к обращению времени (T), использование молекул уже сейчас позволяют достичь существенно более высокой точности, чем та, которая может быть достигнута в обозримом будущем на большом адронном коллайдере (БАК) в ЦЕРНе. В частности, это касается поиска электрического дипольного момента (ЭДМ) электрона, для которого в конце 2013 г. на молекулярном пучке ThO получено уникальное ограничение 8.7×10^{-29} е·см. Использование же холодных и ультрахолодных молекулярных систем позволит на несколько порядков понизить этот предел и, скорее всего, привести к открытию ЭДМ электрона и других фундаментальных характеристик элементарных частиц и атомных ядер, таких как шиффовские (T,P-нечетные) и анапольные (P-нечетные) моменты. Другим ярким примером может служить поиск вариации со временем «фундаментальных физических постоянных» в лабораторных условиях. Таким образом, успехи в охлаждении молекул могут драматически повлиять на развитие основополагающих понятий в физике и астрономии, не говоря уже о возможностях создания управляемой ультрахолодной химии и развития других «более земных» дисциплин, таких как создание существенно более точных эталонов времени и систем навигации, разработка оптических способов измерения напряженности внешних электрических и магнитных полей и других. Следует отметить также, что развитие прецизионных теоретических методов моделирования оптических и радиационных свойств молекул играет все бóльшую роль для подготовки экспериментов на ультрахолодных молекулах, поскольку они не являются стабильными при обычных условиях. Возможности экспериментальных методов изучения возбужденных состояний молекул, обладающих высокой плотностью электронно-колебательно-вращательных уровней, довольно

фрагментарны и неоднородны. Такие состояния далеко не всегда могут быть описаны в рамках широко используемых приближений.

Оценка проведенного исследования и полученных результатов.

Во введении обсуждается актуальность и основная проблема фотоассоциативного метода синтеза ультрахолодных молекул – как перевести слабосвязанные атомные пары, находящиеся преимущественно в возбужденных колебательных состояниях вблизи порога диссоциации, на наиболее стабильный (долгоживущий) уровень основного молекулярного состояния без увеличения кинетической энергии атомов. Сформулирована основная цель работы – поиск наиболее эффективных путей лазерного синтеза и контроля устойчивых ансамблей ультрахолодных димеров щелочных металлов.

В первой главе исследуются энергетические и радиационные свойства электронно-возбужденных состояний димеров щелочных металлов, рассматривается и факторизуется полный гамильтониан двухатомной молекулы, оптимальные базисные наборы электронно-вращательных волновых функций (ВФ) и соответствующие им электронные матричные элементы внутримолекулярных взаимодействий как функции межъядерного расстояния. Для взаимодействующих электронных состояний полная ВФ может быть представлена в виде линейной комбинации произведения базисные электронно-вращательные ВФ и взаимодействующих электронных состояний в соответствии со случаем связи (а) по Гунду, что соответствует приближению Борна-Оппенгеймера. Рассмотрены специфические особенности внутримолекулярных взаимодействий между низколежащими возбужденными состояниями гетероядерных димеров щелочных металлов, для которых доминирующим является эффект спин-орбитального связывания. Сформулирован метод связанных колебательных каналов для поиска неадиабатических энергий и ВФ для взаимодействующих электронных состояний системы подавляющее большинство внутримолекулярных взаимодействий и получить наиболее достоверные данные о строении и динамики взаимодействующих молекулярных состояний с помощью минимального числа физически значимых параметров. Рассмотрены радиационные характеристики электронно-возбужденных состояний димеров щелочных металлов, которые определяют возможность экспериментально контролировать изменение квантового состояния молекулы.

Выбранные Е.А.Пазюк приближения вполне соответствует классу решаемых в диссертационной работе задач.

Во второй главе анализируются прямая и обратная спектральная задача в рамках метода связанных колебательных каналов. Первая заключается в предсказании экспериментально наблюдаемых положений ровибронных уровней энергии и распределении относительных интенсивностей в колебательной структуре спектров лазерно-индуцированной флуоресценции, а цель обратной задачи – уточнение параметров модели по экспериментальным значениям энергий возмущенных ровибронных состояний. Представлена блок-схема для последовательного решения этих задач. В качестве гамильтониана электронной задачи в расчетах использовались усредненные по спину релятивистские эффективные потенциалы остова с 9 внешними электронами каждого атома, рассматриваемыми явным образом. Корреляционные эффекты учитывались в рамках многочастичной теории возмущений с множественным разбиением гамильтониана и методом полного конфигурационного взаимодействия. Для аппроксимации кривых потенциальной энергии были выбраны с функциональные зависимости расширенного осциллятора Морзе и дальнедействующего осциллятора Морзе. Обратной задачей решалась в рамках взвешенного нелинейного метода наименьших квадратов с использованием итерационной процедуры и ряда дополнительных критериев построения матрицы взаимодействий, что послужило эффективным способом регуляризации обратной задачи.

Комбинированная схема расчета частоты и интенсивности ровибронных переходов, используемая в диссертации, адекватна целям поставленной задачи и заявленной точности расчета на уровне экспериментальной.

В третьей главе анализируются возмущенные ровибронные уровни низколежащих синглетных и триплетных состояний комплексов NaRb, NaCs, KCs и Cs₂, поскольку именно спин-орбитально смешанные ровибронные уровни данных комплексов рассматриваются как наиболее перспективные кандидаты в качестве промежуточных состояний в фотоассоциативном синтезе ультрахолодных молекулярных ансамблей. Показано, что доминирующим внутримолекулярным эффектом, вызывающим сильное смешение уровней синглетного и триплетного состояний, является их прямое спин-орбитальное взаимодействие. Относительную степень влияния этого взаимодействия на ровибронную структуру рассматриваемых комплексов диссертант связывает с величиной безразмерного параметра спин-орбитальной «неадиабатичности». В результате расчетов ровибронных термов вышеупомянутых комплексов и выполненного прямого и обратного анализа все энергии были согласованы между собой и воспроизведены на соответствующем экспериментальном уровне точности, как и требовалось. Ключевую роль в успехе данной процедуры сыграл правильный выбор начального приближения спин-орбитальных параметров, которые были получены в результате двух независимых неэмпирических расчетов. Полученные эмпирические потенциалы и функции спин-орбитального взаимодействия молекул Cs₂ и KCs использовались для оценки величин $\Lambda(\Omega)$ -удвоения низколежащих уровней дважды вырожденной триплетной компоненты уровней этих молекул. В последнем параграфе главы моделируются и обсуждаются особенности распределения относительных интенсивностей в колебательной структуре спектров лазерно-индуцированной флуоресценции с участием ровибронных уровней исследуемых комплексов. Это требовалось как для проверки правильности идентификации экспериментальных колебательных уровней, так и для расчета вероятности спин-запрещенных переходов с возмущенных уровней исследуемых комплексов в максимально широком интервале колебательных квантовых чисел.

В четвертой главе узловая структура неадиабатических колебательных волновых функций в соответствии с осцилляционной теоремой и принципом отражения Кондона используется для колебательного отнесения возбужденных уровней. Выполненные расчеты неадиабатических ВФ спин-орбитальных комплексов щелочных димеров подтвердили сложную зависимость их узловой структуры от силы внутримолекулярного взаимодействия, энергии колебательного возбуждения, а также формы и относительного взаимного положения потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний.

В пятой главе рассмотрены особенности радиационных свойств как локально, так и регулярно возмущенных уровней низколежащих возбужденных состояний щелочных димеров NaRb, NaCs, KCs и RbCs.

Шестая глава посвящена моделированию 2-х ступенчатых циклов лазерной конверсии.

Далее представлены основные результаты и сформулированы основные выводы, которые мне представляются весьма убедительными и достаточно обоснованными.

Автореферат диссертации правильно и с необходимой полнотой отражает ее содержание.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Е.А.Пазюк выполнила серию интересных, глубоких исследований в данном направлении, которые дают весомый вклад в теорию энергетических и радиационных

свойств возмущенных электронно-возбужденных состояний молекул. Развиваемая и применяемая в диссертации технология расчета очень хорошо определена, обоснована и отработана. Отмечу удачное комбинирование вычисленных разностей между термами возбужденных и основного состояний молекул с экспериментально определенными термами для основного состояния, что позволяет устранить трудно вычисляемую ошибку суперпозиции атомных базисов. Очень интересной является применяемая в работе процедура минимизации «взвешенного нелинейного метода наименьших квадратов» для энергий ровибронных уровней с использованием прямой и обратной спектральной задачи в рамках метода связанных колебательных каналов. С использованием минимального набора физически значимых молекулярных параметров в рамках разработанных методов выполнена серия расчетов свойств, в которых был впервые достигнут экспериментальный уровень точности и получены новые важные для эксперимента результаты.

Замечания по диссертации.

Рецензируемая работа не свободна от отдельных недостатков, в частности:

1. На стр. 6 написано, что «большинство атомов других элементов (не щелочных и щелочноземельных) с трудом поддаются лазерным методам охлаждения». Следует отметить, что совсем недавно в этой области достигнут очень существенный прогресс. Лазерное охлаждение удалось осуществить для атомов с очень сложным спектром Dy и Er [Albert Frisch, и др. Nature, **507**, 475 (2014)].
2. Оператор спин-орбитального взаимодействия (2.4) применим только для весьма легких атомов. Хотя эффективный оператор спин-орбитального взаимодействия (2.19) применим и для тяжелых атомов и, в частности, для рассматриваемого в работе атома Cs, но его получают из уравнений, отличных от (2.4).
3. В качестве электронно-вращательных базисных волновых функций используются функции, соответствующие случаю связи (a) по Гунду. Этот выбор определяет последующую схему расчета и на мой взгляд нуждается в обосновании. Например, выбор базисных функций соответствующих случаю (c) позволил бы более последовательным образом учесть спин-орбитальное взаимодействие, что важно для рассматриваемых соединений цезия. В этой схеме гамильтониан более простой по сравнению с (2.3), но расчеты обычно затрудняются необходимостью проведения ab initio расчетов с учетом спин-орбитального взаимодействия, которые намного более трудоемки по сравнению с нерелятивистскими расчетами. Однако в предложенном в диссертации подходе, где параметры модели уточняются по экспериментальным данным, эта трудность могла бы быть обойдена: в качестве исходных матричных элементов можно взять их значения, рассчитанные с нерелятивистскими волновыми функциями, и затем уточнить их по экспериментальным данным.
4. Недостаточно подробно обсуждается влияние сверхтонкого взаимодействия на рассматриваемые свойства. Если схема проведения эксперимента такова, что в ней измеряются свойства конкретного сверхтонкого подуровня (а не усредненные характеристики) то, не смотря на свою относительно малую величину, сверхтонкое взаимодействие может существенно повлиять на интенсивности переходов.

5. В формуле (2.47) и далее в (3.22) факторы Хенля-Лондона рассматриваются с индексами Λ , в то время как в схеме связи (а) вращательные функции и, следовательно, факторы Хенля-Лондона должны зависеть от Ω .

В работе встречаются опечатки. В формуле (2.7) Λ , Σ и Ω должны иметь разные знаки в правой и левой частях уравнения. Используются англоязычная грамматика и формулировки (например, на стр.6: «Бозе-Эйнштейн конденсат» вместо «конденсат Бозе-Эйнштейна»).

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

В целом данная работа выполнена на очень высоком теоретическом уровне, сделанные выводы заслуживают доверия. Результаты обладают новизной и практической значимостью, они хорошо представлены в большом числе публикаций в ведущих научных журналах. Сформулированные диссертантом выводы всесторонне и многократно проверены и обоснованы. Развиваемые подходы весьма интересны как для дальнейших теоретических разработок, так и для практических приложений, в частности, для исследований по строению и динамике электронно-возбужденных соединений в научных центрах России (ФГБУН «Физический институт им. П.Н.Лебедева» РАН, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, ФГБУН «Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе» РАН, ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова») и за рубежом.

Таким образом, диссертация Е.А. Пазюк на соискание ученой степени доктора физико-математических наук 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 - разработка теоретических основ фотоассоциативного метода лазерного синтеза стабильных ультрахолодных молекулярных ансамблей а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Официальный оппонент
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
и.о. заведующего лабораторией квантовой химии
Федерального государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П.Константинова» НИЦ КИ, г. Гатчина

/А.В.Титов/

Дата 01.04.2014

Подпись А.В.Титова заверяю

Начальник отдела кадров
Федерального государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П.Константинова», г. Гатчина



/О.К.Голубкова/

Гербовая печать