

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук

академик А.А. Берлин



"24" марта 2014 г.

## **ОТЗЫВ**

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н.Семенова, на диссертационную работу Пазюк Елены Александровны "Спектроскопические модели для лазерного синтеза и контроля ультрахолодных ансамблей димеров щелочных металлов", представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Актуальность темы диссертационного исследования.** Разработка эффективных методов синтеза устойчивых молекулярных ансамблей с поступательной температурой ниже 1 микрокельвина является одним из приоритетных направлений современной физики, что связано, в первую очередь, с фундаментальным интересом к изучению новых конденсированных форм материи – статистических конденсатов. Внутренняя структура молекул, в сочетании с уникальной пространственно-временной локализацией частиц, находящихся при сверхнизких температурах, позволяет выделить их в особый класс квантовых систем. Среди областей применения ультрахолодных молекул следует выделить: (1) использование полярных молекул в качестве носителей квантовой информации; (2) построение новых эталонов времени, а также возможность экспериментальной проверки фундаментальных физических теорий; (3) когерентное управление элементарными стадиями реакций с помощью внешнего электрического поля и/или сверхкоротких лазерных импульсов.

Один из наиболее перспективных методов синтеза ультрахолодных ансамблей двухатомных молекул основан на фотоассоциации и/или магнитоассоциации холодных атомов.

Образующиеся в процессе низкотемпературных столкновений атомные пары находятся в возбужденных электронно-колебательных состояниях. В связи с этим, основная проблема данного метода заключается в необходимости лазерной конверсии слабосвязанных атомных пар, локализованных при больших межъядерных расстояниях, в основное ровибронное состояние. Теоретические исследования в этой области призваны предложить наиболее эффективные (возможно многоступенчатые) пути оптического синтеза устойчивых молекулярных ансамблей, обладающих сверхнизкой поступательной и внутренней температурой. При этом главной задачей таких исследований является совершенствование квантово-механических моделей, позволяющих на порядки увеличить точность предсказания спектров и динамики взаимодействия возбужденных электронных состояний как за счет применения новых подходов, так и за счет увеличения эффективности вычислений.

**Научная новизна** рассматриваемой работы связана, прежде всего, с разработкой эффективных схем лазерной конверсии слабосвязанных ультрахолодных атомных пар на низший по энергии уровень молекулярного состояния, в которых могут быть использованы как локально, так и регулярно возмущенные ровибронные уровни возбужденных состояний димеров щелочных металлов. Для прецизионного описания энергетических и радиационных свойств взаимодействующих электронных состояний димеров щелочных металлов (NaRb, NaCs, KCs, RbCs и Cs<sub>2</sub>) автором предложены новые спектроскопические модели, параметрами которых являются внутримолекулярные адиабатические потенциалы, электронные (спин-орбитальные и электронно-вращательные) матричные элементы неадиабатического взаимодействия, а также функции дипольных моментов электронных переходов.

В работе впервые на экспериментальном уровне точности рассчитаны радиационные времена жизни и коэффициенты спонтанного ветвления для ряда возбужденных электронных состояний молекул NaRb, NaCs, KCs и RbCs; представлена количественная интерпретация эффекта  $\Lambda=1$  и  $\Omega=0$ - удвоения в синглетных (1-3)<sup>1</sup>П (NaRb, NaCs) и триплетных b(1)<sup>3</sup>П (KCs, Cs<sub>2</sub>) состояниях.

В диссертационной работе проведено детальное теоретическое исследование узловой структуры многокомпонентных электронно-колебательных волновых функций в зависимости от силы внутримолекулярного взаимодействия, энергии колебательного возбуждения, а также формы и относительного взаимного положения потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний.

**Достоверность представленных результатов и обоснованность сделанных выводов** обеспечена совместным использованием результатов высокоточных неэмпирических расчетов и прецизионной экспериментальной информации; тестированием как интерполяционных, так и экстраполяционных свойств развитых спектроскопических моделей; массинвариантно-

стью результирующих электронных параметров, а также применением эффективных численных методов и алгоритмов при решении прямой и обратной спектральных задач.

**Практическая значимость работы** определяется возможностью проведения на экспериментальном уровне точности моделирования энергетических и радиационных свойств неадиабатически «смешанных» электронных состояний двухатомных молекул в широком интервале энергий возбуждения и межъядерных расстояний (вплоть до порога диссоциации). Результаты выполненных диссертантом исследований структуры и динамики конкретных молекулярных систем представляют собой прецизионные фундаментальные характеристики, необходимые для оптимизации процессов лазерного синтеза и контроля заселенности квантовых состояний устойчивых ансамблей ультрахолодных димеров щелочных металлов. Разработанные диссертантом модели могут быть использованы для поиска «окон» прозрачности запрещенных по спину переходов и реализации многоступенчатых схем лазерного возбуждения и ионизации высоковозбужденных (в том числе ридберговских) состояний. Кроме того, достигнутая автором высокая точность описания полностью смешанных (взаимно возмущенных) электронных состояний позволяет теперь провести однозначную колебательно-вращательную идентификацию очень слабых интеркомбинационных переходов.

Диссертационная работа содержит введение, шесть основных глав, результаты, выводы и приложение. В работе 232 страницы, 72 рисунка и 21 таблица. Библиография включает 227 наименований.

Во введении (1) сформулирована актуальность работы и ее цель, выделены научная новизна и практическая значимость. Показано, что для решения поставленной задачи необходим прецизионный расчет энергетических и радиационных свойств возбужденных электронных состояний с учетом внутримолекулярных взаимодействий.

В главе (2) рассмотрен выбранный для решения поставленной задачи способ факторизации полного гамильтониана двухатомной молекулы, оптимальные базисные наборы электронно-вращательных волновых функций и соответствующие им электронные матричные элементы внутримолекулярных взаимодействий. Для комплекса взаимодействующих электронных состояний димеров щелочных металлов, сходящихся ко второму диссоциационному пределу, получены конкретные выражения для матрицы потенциальной энергии, необходимые для решения систем связанных радиальных уравнений Шредингера и получения ровибронных энергий и волновых функций взаимодействующих состояний. Во второй части главы обсуждаются радиационные характеристики электронно-возбужденных состояний димеров щелочных металлов, определяющие возможность экспериментального управления электронно-колебательной динамикой молекулы.

В третьей главе представлены детали численной реализации решения прямой и обратной спектральных задач в рамках метода связанных колебательных каналов. Автором пред-

лагается совместное использование результатов высокоточных расчетов *ab initio* и прецизионных экспериментальных данных в эффективных процедурах нелинейной минимизации с целью получения наиболее достоверных параметров спектроскопических моделей. Для успешного выполнения поставленных задач в диссертации применяются оригинальные подходы и алгоритмы, среди которых особо следует выделить следующие два: использование компактных аналитических функций, существенно повышающих эффективность решения обратной задачи за счет вычисления аналитических производных по параметрам необходимых в градиентных процедурах нелинейной оптимизации; реализация высокоточной конечно-разностной схемы численного решения системы радиальных уравнений на основе аналитической замены радиальной координаты на ее приведенные аналоги.

Результаты использования предложенных спектроскопических моделей для анализа возмущенных ровибронных уровней низколежащих синглетных и триплетных состояний димеров щелочных металлов представлены в четвертой главе. В работе показаны возможности не только прецизионного описания энергетических и радиационных свойств ровибронных уровней спин-орбитальных комплексов димеров щелочных металлов ( $\text{NaRb}$ ,  $\text{NaCs}$ ,  $\text{KCs}$  и  $\text{Cs}_2$ ), но и их надежного моделирования за пределами экспериментально исследованной области энергий. На основании неэмпирических расчетов электронной структуры впервые представлена количественная интерпретация эффекта  $\Lambda=1$  и  $\Omega=0^\pm$  удвоения в синглетных ( $\text{NaRb}$ ,  $\text{NaCs}$ ) и триплетных ( $\text{KCs}$ ,  $\text{Cs}_2$ ) состояниях. В заключительном параграфе этой главы представлены результаты расчетов интенсивностей электронно-колебательно-вращательных переходов с участием локально возмущенных состояний, подтверждающие корректность проведенного колебательного отнесения и существование интенсивных спин-запрещенных переходов с возмущенных уровней исследуемых комплексов на низко лежащие колебательные уровни основного электронного состояния.

В пятой главе проведено детальное исследование узловой структуры многокомпонентных вибронных волновых функций. На основании полученных данных сформулирован двухкомпонентный аналог одномерной осцилляционной теоремы, установлена связь между особенностями узловой структуры возмущенных колебательных волновых функций и скоростью изменения отношения неadiaбатического матричного элемента к разности потенциальных кривых взаимодействующих состояний.

В шестой главе представлены результаты расчетов радиационных времен жизни и коэффициентов ветвления для ряда низколежащих возбужденных электронных состояний исследуемых димеров. Особое внимание уделено оценке радиационных свойств  $(4)^1\Sigma^+$  состояния из-за наличия у него пологого участка на адиабатической потенциальной кривой и ненулевого дипольного момента для итеркомбинационного  $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$  перехода, индуцированного регулярным спин-орбитальным взаимодействием с триплетными  $(1-5)^3\Pi$  со-

стояниями. Показано, что «промежуточные» ровибронные уровни  $(4)^1\Sigma^+$  состояния молекул KCs и RbCs имеют необычно высокую вероятность оптических переходов, как на высокие, так и низкие колебательные уровни синглетного  $X^1\Sigma^+$  состояния.

В заключительной седьмой главе выполнены систематические расчеты энергетических (волновые числа переходов) и радиационных (времена жизни и коэффициенты ветвления) характеристик возбужденных электронных состояний молекул NaRb, NaCs, KCs и RbCs в максимально широком интервале колебательного возбуждения. Убедительно доказано, что как локально, так и регулярно возмущенные уровни низколежащих возбужденных состояний полярных димеров щелочных металлов могут быть использованы в двухступенчатой схеме лазерно-индуцированной конверсии слабосвязанных атомных пар на основной ( $v=J=0$ ) ровибронный уровень синглетного молекулярного состояния:  $a^3\Sigma^+(X^1\Sigma^+) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  и  $X^1\Sigma^+(a^3\Sigma^+) \rightarrow (4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ .

В процессе ознакомления с диссертацией возник ряд **замечаний**:

- Для оптимизации предложенных оптических схем, помимо энергетических и радиационных свойств, часто требуются также знание об электрических и магнитных характеристиках возмущенных ровибронных состояний. Этих данных нет в работе, хотя получение такой дополнительной информации, на основании выполненного спектрального анализа, по-видимому, не должно вызвать затруднений.
- В рассматриваемой работе наличие сверхтонкого взаимодействия как для основных, так и возбужденных электронных состояний сознательно игнорируется. Хотелось бы увидеть (теоретические и возможно экспериментальные) аргументы для такого упрощения спектроскопической модели.
- Не учитывается возможность участия в формировании ровибронных состояний преддиссоциированных электронных состояний, и не обсуждаются возможные следствия такого участия.

Сделанные замечания не подвергают, однако, сомнению принципиальные выводы работы и не снижают общего впечатления о работе. Основное содержание диссертации изложено в 27 публикациях в высокорейтинговых журналах и представлено на авторитетных международных конференциях. Автореферат правильно и полно отражает представленный материал.

Диссертационная работа Пазюк Е.А. - научно-квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое научное достижение в области использования расчетных и экспериментальных методов молекулярной спектроскопии для оптимизации лазерного синтеза и контроля стабильных ансамблей ультрахолодных молекул.

Результаты работы могут быть использованы в исследовательских организациях, занимающихся изучением и созданием ультрахолодных атомно-молекулярных систем, в том чис-

ле в НИИ Физики им. В.А. Фока СПбГУ, ИПХФ РАН, ФТИ имени А.Ф.Иоффе РАН, ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН. Кроме того, сходные методы исследования востребованы в молекулярной астрофизике и астрохимии и результаты работы могут быть использованы в ИФА им. А.М.Обухова РАН, ИОА имени В. Е. Зуева СО РАН. Разработанные модели описания электронно-возбуждённых состояний и методы решения прямой и обратной задачи должны найти отражение в университетских курсах молекулярной физики и строения молекул (МГУ, СПбГУ, МФТИ, МИФИ).

Из вышеизложенного следует, что диссертационная работа Пазюк Е.А, отвечает требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к докторским диссертациям. Тема и содержание работы соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор, Пазюк Елена Александровна, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация Е. А. Пазюк доложена на семинаре Лаборатории теоретической химической физики ИХФ РАН 18. 03. 2014.

Ведущий научный сотрудник,  
д.ф.-м.н.



Г. В. Голубков

Главный научный сотрудник,  
д.ф.-м.н.



М.Я.Овчинникова