

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета  
Козлова Михаила Геннадьевича  
на диссертацию

**Олейниченко Александра Витальевича**

на тему:

**«Развитие релятивистского метода связанных кластеров для  
электронных состояний молекул с несколькими открытыми  
оболочками»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.3. Теоретическая физика.

Диссертация А. В. Олейниченко посвящена развитию и уточнению метода связанных кластеров для расчета сложных молекул. Этот метод является одним из основных в современной квантовой химии и атомной физике. Актуальность этой темы существенно выросла в связи с бурным развитием методов охлаждения и удержания молекул в оптических ловушках. Это очень сильно повышает точность молекулярных экспериментов и открывает новые возможности и для фундаментальных, и для прикладных исследований. Ранее такая точность достигалась только в экспериментах с ультрахолодными атомами, в то время как молекулы имеют ряд преимуществ, в частности, для поиска «новой физики» за пределами Стандартной модели. В таких фундаментальных исследованиях молекулы играют роль прецизионных и высокочувствительных инструментов. Очевидно, что для пользования инструментами необходимо хорошо знать их свойства. При этом, многие из этих свойств не могут быть измерены экспериментально, а должны быть вычислены. В частности, требуется вычислять чувствительность молекулярных переходов к возможной вариации фундаментальных постоянных. Аналогично, в экспериментах по поиску электрического дипольного момента электрона необходимо знать эффективное электрическое поле на валентном электроны. Именно для таких целей и требуются методы расчёта, развиваемые в данной работе.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и нескольких приложений, куда вынесены технические подробности расчетов, в частности, там приведены в графическом виде уравнения метода связанных кластеров. Список литературы включает 220 наименований и достаточно полно отражает основные результаты по тематике диссертации.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации. Обсуждается современное состояние атомно-молекулярной теории и делается вывод о том, что в последнее время теория отстает от быстро развивающегося эксперимента. Далее формулируются основная цель диссертационной работы: развитие релятивистской теории связанных кластеров в пространстве Фока. Перечислены конкретные задачи, рассмотренные в диссертационной работе и сформулированы положения, выносимые на защиту. В конце введения приводится очень краткое содержание диссертации.

Первая глава является вводной и не содержит существенных новых результатов. В ней дается общее описание различных вариантов метода связанных кластеров, в том числе метода связанных кластеров в пространстве Фока, которому посвящены последующие главы. В конце этой главы дается описание программного комплекса, разработанного автором и использованного в расчетах. Несколько неожиданно в первую главу включен параграф 1.4, посвященный проблеме «вторгающихся состояний» (intruder states) и описанию техники борьбы с ними.

Во второй главе обсуждаются методы включения трехкратных возбуждений в уравнения метода связанных кластеров для случая одной и двух валентных частиц. Проводится сравнительный анализ преимуществ и недостатков этих методов. В конце главы приведены результаты расчетов атомов таллия и свинца и молекулы ТН. Хочется отметить, что расчет нескольких первых энергий возбуждения и потенциалов ионизации атомов Тl и Pb превышает по точности все опубликованные расчеты.

Третья глава посвящена применению метода связанных кластеров к молекулам с тремя и более открытыми оболочками. Тут тоже основной акцент делается на различные методы учета трёхкратных возбуждений. В заключительных параграфах приводятся результаты нескольких расчетов атомов и молекул. В этих расчетах последовательно использовались все приведённые в начале этой главы методы, что позволило сравнить результаты и провести анализ их точности. Особенно стоит отметить расчет большого количества уровней атома лантана. Этот атом имеет довольно плотный спектр и его расчет весьма сложен. Поэтому, полученная в этой работе точность в несколько сотен обратных сантиметров убедительно демонстрирует большие возможности разработанного автором метода.

В четвертой главе описывается применение метода связанных кластеров для расчета различных наблюдаемых. Для этого применяется метод конечного поля, когда возмущение добавляется к исходному гамильтониану с некоторым множителем и применяется численное дифференцирование по этому множителю. В конце главы приведены результаты расчетов E1 амплитуд между несколькими низколежащими электронными состояниями молекулы RbCs и сверхтонких амплитуд для молекулы KCs. В обоих случаях получены зависимости электронных матричных элементов от межъядерного расстояния, что позволило определить зависимость полных матричных элементов от колебательных квантовых чисел. Сравнение с результатами экспериментов показало хорошее согласие для обеих молекул. Эксперимент на молекуле KCs проводился после расчета и зависимость от колебательных квантовых чисел для сверхтонких констант подобных молекул наблюдалась впервые.

В заключении автор перечисляет полученные им основные результаты и делает несколько выводов. Основной результат заключается в том, что получены уравнения метода связанных кластеров в пространстве Фока с последовательным учетом трёхкратных возбуждений и создан пакет программ реализующий этот метод и все рассмотренные в диссертации модели. Основной вывод из работы сводится к тому, что последовательный учет трехкратных возбуждений позволяет существенно повысить точность метода связанных кластеров. При этом пертурбативный учет трехкратных возбуждений не дает существенного улучшения точности и может даже приводить к ухудшению результатов по

сравнению со стандартным вариантом метода связанных кластеров с учетом однократных и двухкратных возбуждений CCSD.

Диссертация хорошо написана. Автор продемонстрировал отличное знание и глубокое понимание методов расчета атомов и молекул. Им разработан достаточно универсальный пакет для расчетов молекул, в котором реализованы как известные методы молекулярных расчетов, так и оригинальные, разработанные самим диссертантом. Некоторые результаты носят приоритетный характер. В частности, расчеты атомов Tl и Pb имеют рекордную точность. Также хочется отметить расчеты матричных элементов оператора сверхтонкой структуры для молекулы KCs. Вычисленные зависимости этих матричных элементов от межъядерного расстояния позволили предсказать зависимость сверхтонких констант молекулы от колебательного квантового числа. Позднее эта зависимость была подтверждена в эксперименте латвийской группы профессора Фербера.

Несмотря на высокое качество диссертационной работы Олейниченко, по ее содержанию можно сделать несколько замечаний.

1. На странице 24 автор дает определение эффективных операторов, как операторов в пространстве конечной размерности. В действительности понятие эффективных операторов используется в физике очень широко и часто эти операторы действуют в бесконечномерных пространствах. Например, эффективные релятивистские гамильтонианы спроектированы на положительно-энергетические состояния (по pair approximation) и имеют бесконечную размерность. То же самое можно сказать про эффективные гамильтонианы атомов и молекул в приближении замороженного остова.
2. В некоторых случаях автор использует понятия, определение которых либо совсем отсутствует, либо появляется только в последующих частях текста. Так не дано определение полного модельного пространства (стр. 28), а расшифровка сокращения CCSDT-n, которое появляется несколько раз в первой главе (см., например, стр. 20 и 45), дается только в главе 2.
3. На странице 52 автор использует без пояснений термин «отвязывание», который является неточным переводом английского термина “decoupling”, означающего в физическом контексте отсутствие взаимодействия.
4. На странице 58 делается утверждение об экспоненциальной зависимости амплитуд  $t_k$  от энергетических знаменателей. В качестве аргумента приводится рисунок 2.4, на котором такую зависимость проследить весьма трудно.
5. На стр. 66 говорится: «Из приведенных в таблицах величин отклонений от опорного расчета методом FCI видно, что для исследованных случаев переход от приближения CCSD к приближению CCSDT позволяет приблизительно на порядок сократить погрешность моделирования энергетических характеристик.» Из таблиц 2.3 и 2.4 видно, что это утверждение обосновано только для атома и иона углерода, но не для молекулы CH, где разница между этими двумя приближениями значительно меньше.
6. На стр. 89 утверждается, что в расчётах атома азота с использованием разных базисов «при переходе от канонических орбиталей ( $N3+$ ) к неканоническим погрешность возрастает вне зависимости от сектора». На мой взгляд, это

утверждение не находит подтверждения при анализе результатов расчетов, приведенных в таблице 3.1.

7. На стр. 101 приведена формула (4.1) для матричных элементов и даются ссылки на работы группы проф. Б. Даса (B. Das). На самом деле эта формула использовалась много раньше, например, в работах Бланделла, Джонсона и Сапирштейна (Blundell, Johnson, and Sapirstein).

Перечисленные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общее положительное впечатление от работы.

Диссертация Александра Витальевича Олейниченко «Развитие релятивистского метода связанных кластеров для электронных состояний молекул с несколькими открытыми оболочками» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Олейниченко Александр Витальевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.3. Теоретическая физика. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета  
доктор физ.-мат. наук,  
ведущий научный сотрудник  
Петербургского института ядерной физики  
им Б. П. Константинова  
НИЦ «Курчатовский институт»



М. Г. Козлов

23 октября 2021 г.