

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Тупицына Ильи Игоревича на диссертацию Воронова Ярослава Владимировича на тему «Теоретические исследования неупругих столкновений атомов и ионов различных химических элементов с атомами и ионами водорода», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.3 Теоретическая физика

Диссертация Воронова Я. В. посвящена исследованию неупругих процессов возбуждения, девозбуждения и перезарядки, происходящих при столкновениях атомов и ионов кислорода, кальция и лития с атомами и ионами водорода. Все перечисленные химические элементы представляют большой интерес для астрофизических исследований звёзд спектральных классов F, G, K с низким содержанием металлов (элементов тяжелее гелия). Для таких звёзд моделирование спектральных линий в рамках предположения о локальном термодинамическом равновесии (ЛТР) приводит к неудовлетворительным результатам, поэтому необходимо проводить моделирование в условиях отклонения от ЛТР. Для успешного моделирования в условиях нарушения ЛТР необходимы данные о большом количестве различных процессов. Среди столкновительных процессов наибольший интерес представляют столкновения с электронами и нейтральным водородом. Однако для звёзд с низкой содержанием металлов концентрация электронов относительно невысока, поэтому в этих условиях большую роль играют столкновения именно с нейтральным водородом. На сегодняшний день практически единственным источником данных о столкновениях различных важных с точки зрения астрофизики элементов с нейтральным водородом являются теоретические расчёты. В этой связи я считаю, что работа Воронова Я. В., безусловно, является **актуальной**.

**Научная ценность** диссертации состоит в дальнейшем развитии автором модельного асимптотического метода учёта тонкой структуры в столкновениях с водородом атомов и ионов с двумя валентными электронами. Также большую **практическую значимость** имеют рассчитанные автором константы скорости неупругих процессов возбуждения, девозбуждения и перезарядки для столкновений кислорода, кальция и лития с водородом. Следует также отметить, что автором диссертации созданы компьютерные программы для расчётов ядерной динамики методом токов вероятности, что имеет практическое значение на дальнейших исследованиях ядерной динамики в столкновениях астрофизически важных элементов с водородом.

**Достоверность результатов**, полученных автором, обусловлена применением физически корректных подходов и методов решения задачи неадиабатической ядерной динамики, публикациями автора в высокорейтинговых международных журналах, а также сотрудничеством с международными научными группами, являющимися экспертами в области квантовой химии. Отмечу, что **личный вклад** Воронова Я. В. в получение результатов диссертации является определяющим.

Диссертация состоит из Введения, пяти глав, Заключения, списка литературы из 151 наименования, 48 рисунков и 11 таблиц.

Во **Введении** обосновывается актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимости результатов, научная новизна, достоверность и обоснованность выводов, указан личный вклад автора.

**В первой главе** описаны теоретические методы исследования неупругих процессов, происходящих при медленных столкновениях атомов. Довольно подробно описан стандартный подход Борна-Оппенгеймера. Автор рассматривает как методы решения электронной задачи (такие как метод Хартри-Фока, методы конфигурационного взаимодействия, методы самосогласованного поля, теория возмущений Мёллера-Плессета, методы связанных кластеров, теория функционала плотности, асимптотическая модель, модельный метод линейной комбинации атомных орбиталей), так и неадиабатической ядерной динамики (метод перепроецирования, ряд модельных методов, основанных на модели Ландау-Зинера и на модели Демкова-Ошерова).

Во **второй главе** представлено развитие метода учёта тонкой структуры квазимолекул, образующихся при столкновениях атомов и ионов рассматриваемых химических элементов с атомами и ионами водорода. Изначально указанный метод был сформулирован для столкновений атомов и ионов с одним валентным электроном с атомами и ионами водорода. На примере столкновений кальция с водородом автор выводит обобщение указанного метода на случай атома или иона с двумя валентными электронами. Все выкладки подробно расписаны.

**Глава 3** посвящена исследованию неупругих процессов, происходящих при столкновениях кислорода с водородом. Автор рассчитал полные вероятности неадиабатических переходов, неупругие сечения и константы скорости двумя модельными методами: методом прыгающих токов вероятности (стохастическая версия) для 240 процессов с учетом 13-ти молекулярных состояний в молекулярных симметриях  $^4\Sigma^-$ ,  $^2\Sigma^+$ ,  $^2\Pi$ ,  $^2\Sigma^-$ ,  $^4\Pi$ ,  $^6\Sigma^-$  и по многоканальной формуле для 18-ти молекулярных состояний симметрии  $^4\Sigma^-$ ; всего для 292 процессов. В результате расчетов выделены парциальные процессы, имеющие наибольшие константы скорости, которые ожидаются должны быть наиболее значимы для астрофизических приложений, в первую очередь процессы взаимной нейтрализации и процессы образования ионных пар. Для всех неупругих процессов возбуждения, девозбуждения и перезарядки диссертантом были рассчитаны сечения в диапазоне энергий столкновения от 0.01 до 100 эВ, и константы скорости в диапазоне температур от 1000 до 10000 К. Полученные результаты довольно подробно проанализированы. методом токов вероятности и с помощью многоканальной формулы. Для столкновений кислорода с водородом исследование ядерной динамики проведено.

**Глава 4** посвящена исследованиям столкновений кальция с водородом. Автор исследует неадиабатическую ядерную динамику методом токов вероятности в столкновительных системах  $\text{Ca}+\text{H}$ ,  $\text{Ca}^++\text{H}^-$ , 11 молекулярных состояний в симметрии  $^2\Sigma^+$ , и  $(\text{Ca}+\text{H})^+$ , 17 молекулярных состояний в симметрии  $^1\Sigma^+$  в LS представлении. Для столкновительных систем  $\text{Ca}+\text{H}$  и  $\text{Ca}^++\text{H}^-$  автором показано хорошее согласие величин

констант скорости, полученных методом токов вероятности, с результатами, полученными позднее другими авторами квантовым методом перепроецирования, что говорит о точности используемого им метода токов вероятности. Также получено, что основным механизмом реакции в столкновениях  $\text{Ca}+\text{H}$  и  $\text{Ca}^++\text{H}$  является ионно-ковалентное взаимодействие на достаточно больших расстояниях, переходы на малых межъядерных расстояниях мало влияют на сечения и константы скорости. Дополнительно, с помощью многоканальной формулы исследована неадиабатическая ядерная динамика в столкновениях  $\text{Ca}+\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^++\text{H}$ ,  $\text{Ca}^{2+}+\text{H}$ , с учетом тонкой структуры: исследованы процессы с учетом 17 молекулярных состояний в симметрии  $^1\Sigma^+$  в LS представлении и 22 молекулярных состояния в симметрии  $0^+$  в JJ представлении. Ядерная динамика в JJ представлении рассматривалась с учетом тонкой структуры молекул. Показано, что константы скоростей, рассчитанные с учетом тонкой структуры, отличаются от перераспределения констант скоростей, полученных в LS представлении без учета тонкой структуры, в соответствии со статистическими весами состояний тонкой структуры (подход, который используется при моделировании атмосфер звезд). Константы скорости тоже рассчитаны в диапазоне температур от  $1'000\text{K}$  до  $10'000\text{K}$ .

**Глава 5** посвящена процессам при столкновениях лития с водородом. Расчеты проведены методом токов вероятностей. Показано, что результаты хорошо согласуются с результатами наиболее точных квантовых расчетов из первых принципов. Помимо расчётов сечений и констант скорости методом токов вероятности, в диссертации также исследован вопрос о влиянии замены изотопов как лития, так и водорода на величины сечений и констант скорости. Диссертант показал, что для констант скорости процессов, попадающих в так называемое оптимальное окно, влияние замены изотопов незначительно. При этом изотопический эффект при замене атомов лития меньше, чем при замене изотопов водорода. Также для этих партнеров столкновений имеются свежие экспериментальные данные. Сравнение с ними приводит к хорошему согласию рассчитанных и измеренных данных.

**В заключении** приведены основные результаты, полученные в данной диссертационной работе, которые можно рассматривать как основные положения работы, выносимые на защиту.

Существенных замечаний по тексту диссертационной работы у меня не имеется. Отмечу лишь мелкие замечания и вопросы, которые у меня возникли при чтении диссертационной работы.

- 1) Почему во второй главе, где описывается учёт тонкой структуры энергетических уровней при атомных столкновениях нет ни одного примера численного расчета асимптотических энергий с учетом спин-орбиты?
- 2) По главе 3, где рассмотрены неупругие столкновения кислорода с водородом у меня возник вопрос. Насколько важны релятивистские поправки в том числе спин-орбитальное расщепление в расчетах сечений неупругих процессов при столкновении кислорода с водородом? В работе автора [25] обсуждается важность учета спин-орбиты для молекулы  $\text{BH}$ , а атом бора легче кислорода.
- 3) В Таб. 8 в 4-ой главе приведены конкретные значения асимптотических энергий с учетом спин-орбитального расщепления. Откуда берутся параметры тонких

расщеплений, если все рассчитанные потенциальные кривые являются нерелятивистскими? Можно ли использовать хорошо известные атомные величины тонкого расщепления и формулы связи LS- и jj- матричных элементов спин-орбиты для расчета энергий молекул в асимптотической области?

Среди мелких замечаний я бы отметил следующие:

- 1) Я думаю, что объем кандидатской диссертации (214 с.) можно было бы сократить, например, за счет слишком длинного описания хорошо известных теоретических методов в 1-ой главе.
- 2) Неудачным мне кажется выражение (1.33) для детерминанта Слэтера. Этот детерминант составляется из спин-орбиталей, которые в отличие от орбиталей содержат спиновые переменные, а не только пространственные.
- 3) Неудачное использование термина самосогласованного поля (ССП, SCF) на стр. 32 как обобщение метода Хартри-Фока на случай учета различных конфигураций. Метод Хартри-Фока также относится к классу СПП методов, а его обобщение на случай многих конфигураций принято называть многоконфигурационным методом СПП (МКССП, MCSCF).
- 4) Последняя формула на стр. 38 должна содержать сумму по  $j$ , а не по  $k$ .
- 5) Непонятная формула в конце стр. 66. Почему атомная волновая функция в jj-связи зависит от проекции спина и от спиновой функции. Корректное выражение дается на следующей стр. формулой (2.9).
- 6) Местами используется неудачный, на мой взгляд термин «населенность» уровня вместо заселенности.
- 7) Я не понял, почему в тексте диссертации молекулу LiH автор называет квазимолекулой?

Сделанные мелкие замечания, конечно, не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Я. В. Воронова, которая является завершённым оригинальным научным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. Основные результаты диссертации опубликованы в 9 статьях в международных высокорейтинговых научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus. Также результаты были представлены на ряде международных конференций и профильных семинарах в Санкт-Петербурге и Москве.

Диссертационная работа Воронова Ярослава Владимировича на тему: «Теоретические исследования неупругих столкновений атомов и ионов различных химических элементов с атомами и ионами водорода» соответствует требованиям, установленным Приказом № 11181/1 от 19.11.2021 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Воронов Ярослав Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.3 Теоретическая физика. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

доктор физико-математических наук, профессор  
кафедры квантовой механики СПбГУ  
тел.: +7-921-316-5581  
e-mail: i.tupitsyn@spbu.ru



/Тупицын Илья Игоревич/

17 мая 2024 г.