

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Федерального
исследовательского центра
химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской
академии наук



д.ф.-м.н. М.В. Гришин

«27» апреля 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Воронова Ярослава Владимировича «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

Диссертационная работа Воронова Ярослава Владимировича выполнена на кафедре теоретической физики и астрономии института физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена» и посвящена расчету характеристик неупругих процессов, протекающих при столкновениях кислорода, кальция и лития с водородом.

Актуальность темы исследования. Для исследований количественного состава фотосфер звезд спектральных классов F, G, K с низкой металличностью наиболее часто используемое в астрофизике предположение о локальном термодинамическом равновесии приводит к неудовлетворительным результатам. В этом случае необходимо проводить моделирование спектральных линий в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия, которое требует данные о большом количестве парциальных элементарных процессах. В частности, для звезд с низкой металличностью большое влияние на результаты моделирования оказывают процессы столкновения атомов и катионов различных химических элементов с атомами и анионами водорода. Диссертационная работа Воронова Я.В. посвящена разработке и применениям надежных квантовых

модельных методов к расчетам характеристик неупругих процессов, протекающих при столкновениях кислорода, кальция и лития с водородом. Эти данные важны для понимания химической эволюции звездного вещества и жизненного цикла звезд. Фундаментальные знания о таких процессах представляются чрезвычайно важными и актуальными.

Содержание диссертационной работы. Диссертация Воронова Я.В. состоит из введения, пяти глав и заключения, где сформулированы основные результаты и выводы. Полный объем диссертации составляет 214 страниц, включая 48 рисунков и 11 таблиц. Список литературы содержит 151 наименование.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимости результатов исследования, достоверность и научная обоснованность выводов диссертации. Также указан личный вклад автора, приведены списки публикаций и список конференций, на которых были представлены научные результаты, полученные соискателем.

В первой главе описаны теоретические методы исследования неупругих процессов, протекающих при медленных атомных столкновениях. Автор подробно описал стандартный адиабатический подход Борна-Оппенгеймера, когда рассматриваемая система взаимодействующих частиц условно разделяется на медленную подсистему, состоящую из ядер, и быструю, состоящую из электронов. Среди методов расчета электронной структуры молекул рассмотрен метод самосогласованного поля Хартри-Фока, где волновая функция представляется в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных спин-орбиталей, а уравнения выводятся вариационным методом в зависимости от исходного вида гамильтониана. Кроме того, в этой главе упомянуты методы расчета электронной структуры молекулярных систем, которые являются более точными, чем метод Хартри-Фока, и учитывают корреляцию электронов. К ним, например, можно отнести методы: конфигурационного взаимодействия, связанных кластеров, функционала электронной плотности, теорию возмущений Меллера-Плессета и др. Далее рассмотрены методы расчета динамики системы с движущимися ядрами. Здесь обсуждается метод перепроецирования, модель Ландау-Зинера, метод токов вероятности, многоканальная формула. В заключении данной главы приводятся формулы для расчета сечений и констант скорости рассматриваемых процессов.

Во **второй** главе обсуждается способ учета тонкой структуры энергетических уровней при медленных атомных столкновениях (тип связи «с» по Хунду). Приведено подробное описание модельного асимптотического метода, изначально сформулированного для случая столкновений с атомарным водородом атомов щелочных металлов и подобных им ионов. Далее представлено обобщение модельного асимптотического метода на случай щелочноземельных металлов. Выводы представлены достаточно подробно на примере столкновений атомов кальция с водородом.

Последующие главы диссертации посвящены исследованию неупругих столкновений кислорода, кальция и лития с водородом соответственно. В **третьей** главе представлены основные результаты, полученные для столкновений кислорода с водородом. Особенность электронных структур данной молекулы состоит в том, что в отличие от многих других молекул XH (где X — рассматриваемый химический элемент), у которых основным механизмом неупругих процессов является взаимодействие одного ионного молекулярного состояния $X^+ + H^-$ с некоторым количеством ковалентных состояний $X^* + H$, у молекулы OH имеются два асимптотически близкие ионные состояния: $O^+ + H^-$ и $O^- + H^+$, что в значительной степени усложняет расчет неадиабатической динамики ядер. Автором диссертации было использовано два метода для расчета динамики ядер: многоканальная аналитическая формула и стохастическая версия метода токов вероятности. Первый метод учитывает только дальнедействующие области неадиабатичности, образованные катионами кислорода с анионами водорода и взаимодействующие с ковалентными молекулярными состояниями. Этот метод позволяет быстро получить оценки вероятностей неадиабатических переходов, сечений и констант скорости для парциальных неупругих процессов с наибольшими величинами сечений и констант скорости. Указанные процессы наиболее важны для корректного моделирования атмосфер звёзд, поэтому пренебрежение короткодействующими областями неадиабатичности оправдано. Также были проведены дополнительные расчеты стохастическим методом токов вероятности, который является более точным методом. В этом случае в каждой симметрии была определена динамика порядка 262 млн токов вероятностей, что позволило рассчитать вероятности вплоть до значений $4 \cdot 10^{-9}$, и тем самым точность рассчитываемых вероятностей неупругих переходов составила $6.3 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, в диссертации с высокой точностью были рассчитаны и проанализированы сечения и константы скорости различных неупругих

процессов: взаимной рекомбинации, образования ионных пар, возбуждения и тушения при столкновениях атомов и их катионов с атомами и анионами водорода. Расчеты сечений проведены в диапазоне энергий столкновений от 0.01 эВ до 100 эВ, а константы скорости рассчитаны в диапазоне температур от 1000 К до 10000 К. Рассчитанные в диссертации данные по указанным выше процессам хорошо согласуются с известными результатами, полученными другими методами. Отметим, что использование аналитической многоканальной формулы и стохастического метода токов вероятности позволило не только оценить с хорошей точностью атомные данные, но и найти общие закономерности для всех процессов в столкновениях с водородом:

1) Наибольшими значениями констант скорости обладают процессы взаимной рекомбинации. При температуре 6000 К их максимальные значения близки к 10^{-7} см³/с, что на порядок больше, чем у процессов возбуждения и тушения.

2) Применение обоих методов подтвердило, что наибольшими значениями констант скорости обладают парциальные процессы с выходом в конечные каналы рассеяния, где энергии связи возбужденного электрона атома химического элемента, отсчитанные от потенциала ионизации, имеют величины около 2 эВ.

В **четвертой** главе приведены результаты, полученные для столкновений кальция с водородом. В рамках модельных квантовых методов здесь получены и проанализированы сечения и константы скорости неупругих процессов, протекающих при атом-атомных, атом-ионных и ион-ионных столкновениях. При этом для атом-ионных столкновений $\text{Ca}^+ + \text{H}$ проведен расчет сечений и констант скорости неупругих процессов с учетом тонкой структуры, приводящей к расщеплению энергетических уровней. Отметим, что в астрофизических приложениях достаточно часто возникает необходимость проводить моделирование с учетом тонкой структуры атомов и/или ионов. Для этого константы скорости, рассчитанные без учета тонкой структуры, т.е. в LS-представлении, распределяют по уровням тонкой структуры пропорционально статистическим весам уровней тонкой структуры. В данном случае автор диссертации использовал иной подход. При известной матрице электронного гамильтониана для расчета электронной структуры молекулы в LS-представлении с вырожденными уровнями тонкой структуры матричные элементы спин-орбитального взаимодействия учитывались в качестве возмущения, а величины указанных матричных элементов на молекулярных волновых функциях в JJ-представлении определялись из расщеплений между атомными уровнями

тонкой структуры с учетом сложения угловых моментов. Таким образом, электронная структура рассматриваемой молекулы в JJ-представлении учитывала больше каналов рассеяния, чем в LS-представлении. Неадиабатическая динамика ядер рассчитывалась в JJ-представлении, поэтому сечения и константы скорости вычислялись непосредственно с учетом уровней тонкой структуры. Расчеты показали, что в ряде случаев наблюдается сильное отличие констант скорости, рассчитанных в JJ-представлении, от констант скорости, полученных распределением данных в LS-представлении согласно статистическим весам. Динамика столкновений ионов кальция с атомами и анионами водорода была рассчитана двумя методами: в рамках стохастической версии прыгающих токов вероятностей и по многоканальной формуле. Строгие квантовые расчеты подтвердили высокую точность модельных расчетов.

В заключительной **пятой** главе диссертации представлены основные результаты, полученные для столкновений лития с водородом. Квантовым модельным методом токов вероятности здесь получены полные вероятности неадиабатических переходов, рассчитаны сечения и константы скорости неупругих процессов. Кроме того, автором исследованы изотопические эффекты в указанных столкновениях, а именно: влияние замены изотопов лития и водорода на величины сечений и констант скорости. В диссертации показано, что изотопические эффекты в рассматриваемых столкновениях отличаются для различных изотопов и конечных состояний атомов лития в процессах взаимной рекомбинации. Так, например, изотопический эффект выражен слабо для высоковозбужденных состояний атомов лития и для различных изотопов лития, в то время как для водорода изотопический эффект является сильным: замена изотопа H на T приводит к изменению сечений на несколько порядков (иногда до 4-х порядков). В частности, сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными данными по рекомбинации $\text{Li}^+ + \text{D}^-$ показывает хорошее согласие теории и эксперимента.

В заключении диссертационной работы сформулированы основные научные результаты и сформулированы соответствующие выводы.

Научная новизна. В диссертации впервые квантовым методом токов вероятности рассчитаны сечения и константы скорости неупругих процессов, протекающих при медленных столкновениях атомов и катионов кислорода, кальция и лития с атомами и анионами водорода. Для проведения расчетов неадиабатической динамики ядер использованы данные о потенциальных кривых квазимолекул OH, CaH, CaH^+ и LiH соответственно, рассчитанных квантово-химическими методами из первых принципов. Кроме того,

установлен изотопический эффект: влияние замены изотопов лития (${}^6\text{Li} \leftrightarrow {}^7\text{Li}$) и водорода (${}^1\text{H} \leftrightarrow {}^2\text{H} \leftrightarrow {}^3\text{H}$) на величины сечений и констант скорости неупругих столкновительных процессов.

Впервые получены сечения и константы скорости неупругих столкновений $\text{Ca}^+ + \text{H}$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^-$ с учетом тонкой структуры энергетических уровней молекулярного иона CaH^+ , рассчитанных *ab initio* и модифицированных в рамках асимптотической модели учета тонкого расщепления энергетических уровней.

Модифицированный асимптотический метод учета тонкой структуры впервые получил обобщение на случай столкновений щелочноземельных атомов и подобных им ионов с атомами водорода.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в дальнейшем развитии модифицированного асимптотического метода учета тонкой структуры энергетических уровней при столкновениях щелочноземельных атомов и подобных им ионов с водородом. Практическая значимость обусловлена тем, что полученные соискателем константы скорости неупругих столкновений кислорода, кальция и лития с водородом могут быть использованы в астрофизике для получения более точной информации о содержании указанных элементов в звездах, что расширяет понимание химической эволюции звёздного вещества. В процессе выполнения диссертационного исследования соискатель написал, отладил и оптимизировал компьютерные программы, предназначенные для расчетов полных вероятностей неадиабатических переходов методом токов вероятности. Это может оказаться полезным для дальнейших астрофизических исследований атмосфер звезд и других сред, где важную роль играют неупругие процессы столкновений атомов водорода с другими частицами.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений. Результаты диссертационного исследования обоснованы тщательной постановкой задач, использованием физически обоснованных и надёжных квантовых методов и подходов для исследований неадиабатической ядерной динамики в атомных столкновениях, а также научным сотрудничеством с известными специалистами, работающими в областях квантовой химии и астрофизики, и являющимися экспертами в данной области.

Апробация работы и публикации. Полученные в диссертации результаты полностью отражены в девяти публикациях в ведущих международных высокорейтинговых рецензируемых изданиях и сомнения не

вызывают. Кроме того, материалы диссертации прошли апробацию на ряде Международных конференций, докладывались на семинарах кафедры теоретической физики и астрономии и лаборатории атомных и молекулярных столкновений НИИ физики РГПУ им. А. И. Герцена.

Рецензируемая работа является законченным научным исследованием по актуальной тематике, которое имеет практическую значимость для астрофизических исследований атмосфер звезд и других сред. Стоит отметить, что диссертация написана хорошим и понятным языком. Однако при общей положительной оценке работы Воронова Я.В. можно сформулировать несколько вопросов и замечаний:

1). На стр. 20 автор ошибочно указал, что «... точное аналитическое решение уравнения Шредингера имеют лишь две задачи — квантовый гармонический осциллятор и атом водорода...» На самом деле таких одночастичных моделей значительно больше. В качестве примеров можно привести широко используемые в теории молекулярных спектров модель жесткого ротатора, потенциалы Эккарта, Морзе, и др. Кроме того, следует отметить линейный потенциал и потенциал Ферми, используемые в теории столкновений.

2). Одним из основных методов расчета сечений и констант скорости неупругих процессов в диссертации является метод токов вероятности. Этот метод, базирующийся на квазиклассическом приближении, является весьма приближенным. К сожалению, автор не обсудил условия применимости этого метода к конкретным рассматриваемым системам.

3). Для расчета динамики неупругих столкновений автор диссертации использовал литературные расчетные данные по потенциальным кривым двухатомных систем. Однако в диссертации не приводятся аргументы в пользу выбора именно такого набора потенциальных кривых.

4). В диссертации в основном исследуются процессы рекомбинации катионов выбранных химических элементов с анионами водорода, процессы образования ионных пар, возбуждения, тушения и перезарядки. В тексте утверждается, что исследуемые процессы являются наиболее значимыми для моделирования атмосфер звезд. Однако в атмосферах звезд протекают также и другие процессы, влияющие на формы спектральных линий, например, столкновения атомов и ионов с электронами, радиационная ассоциация при столкновениях с атомами и анионами водорода и др. На чем основывается утверждение, сделанное автором?

Отмеченные замечания в целом не снижают общую положительную оценку диссертации Воронова Ярослава Владимировича. Научные

положения и результаты работы свидетельствуют о высокой профессиональной квалификации автора в области теории атомных столкновений.

Диссертационная работа была заслушана и обсуждена на теоретическом семинаре отдела кинетики и катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук 02 апреля 2024 года.

Диссертация Воронова Ярослава Владимировича на тему: «Теоретические исследования неупругих столкновений атомов и ионов различных химических элементов с атомами и ионами водорода» представляет собой работу высокого научного уровня и соответствует основным требованиям, установленным Приказом №11181/1 от 19.11.2021 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Воронов Ярослав Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.3 — Теоретическая физика. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории теоретической химической физики
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского
центра химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук
доктор физико-математических наук

С.Я. Уманский

Ведущий научный сотрудник
лаборатории химической физики наноструктур
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского
центра химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук
доктор физико-математических наук

М.Г. Голубков

Адрес: 119991 Москва, ул. Косыгина, д. 4, ФИЦ ХФ РАН
Тел.: +7-495-9397322
E-mail: golubkov@chph.ras.ru