

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертационную работу на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
Мешкова Владимира Владимировича на тему:
«Моделирование высокоточных межатомных потенциалов на основе
спектроскопических и квантовохимических данных»
по специальности 1.4.4 – «физическая химия».

Построить спектр молекулы или молекулярного комплекса — задача, которую нельзя решить без знания потенциала и функции соответствующего мультипольного момента. Даже малоатомные системы, несмотря на свою «простоту», требуют повышенного внимания к выбору потенциала. Ярким примером служит ультрахолодный двухатомный газ, образованный атомами щелочных металлов. Такой газ получают с помощью метода лазерной сборки, при этом прежде чем оказаться в конечной устойчивой форме, молекула под действием излучения проходит через одно из своих возбужденных состояний. Возникающие гетероядерные структуры, обладая заметным электрическим дипольным моментом, «легко» поддаются внешнему управлению полем и по сути могут являться идеальными «кирпичами» в строительстве экзотических квантовых систем. Чтобы «кирпичи» в процессе глубокого охлаждения не слипались, применяют микроволновое экранирование. Для описания столь тонких с физической точки зрения эффектов необходимо точное задание потенциалов, определяющих энергетические уровни как основного, так и возбужденных состояний системы взаимодействующих атомов. Исследование методов расчета межатомных потенциалов, эффективно охватывающих как можно большую область по величине межъядерного расстояния, и легло в основу настоящей диссертационной работы. Внимание было уделено как прямому квантово-химическому расчету, так и построению потенциала на основе данных эксперимента. Оба подхода, очевидно, требуют задания функции

потенциала в аналитической форме. Обоснованная функциональная зависимость позволяет избежать проблем, связанных с увеличением числа параметров потенциала в процессе описания большого количества линий в спектре при решении прямой или обратной задачи.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Во введении сформулированы цели и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту. В первой главе обсуждаются способы построения межатомного потенциала. В частности, обсуждается метод наименьших квадратов и рассматриваются явные выражения для некоторых межъядерных функций. Проведенный анализ имеющихся теоретических работ позволяет автору сделать оптимальный выбор насчет модельной формы двухатомного потенциала. Рекомендованный потенциал, представленный через посредство полиномов Чебышёва, обладает нужной асимптотикой и линеен относительно параметров, подлежащих варьированию.

Вторая глава посвящена построению расчетного метода, основанного на применении традиционной техники численного поиска решения одномерного уравнения Шредингера. Основное отличие предложенного автором подхода от традиционного состоит в том, что процедура численного интегрирования — схема конечных разностей, алгоритм Нумерова, ... — реализуется не для исходного, а для преобразованного уравнения (2.16). Полученное в результате замены радиальной переменной (2.46) уравнение имеет ряд преимуществ. В частности, отражение поля допустимых значений межъядерного расстояния в отрезок конечной величины дает возможность более корректно использовать численные методы, дает куда большую легитимность относительно выбора равномерной сетки точек. Как следствие, плотность осцилляций волновой функции в зависимости от новой координаты оказывается практически постоянной; соответствующий пример — волновые $A^2\Pi$ -функции ${}^7\text{LiAg}$ для дискретного спектра энергий (Рисунок 2.4). Далее автор показывает, что тот же самый сценарий может быть

использован для решения задачи с нулевой энергией и, следовательно, для расчета длины рассеяния. Поскольку в данном случае является желательным отсутствие особенностей у волновой функции, предлагается преобразование переменной (2.67), допускающее в проколотой окрестности проблемной границы разложение в ряд Лорана. В отношении явного вида (2.67) может быть выбран, например, хорошо известный аргумент потенциала (2.76) [J. F. Ogilvie, *The vibrational and rotational spectrometry of diatomic molecules*, Academic, London, 1998].

В третьей главе предложенная автором концепция потенциала на языке полиномов Чебышева используется для анализа имеющихся теоретических и экспериментальных данных. В первую очередь рассмотрены двухатомные молекулы KCs и RbCs, вызывающие интерес в исследованиях при сверхнизких температурах. Показано, что корректный вид потенциала нельзя получить без совместного учета данных *ab initio* (область малых значений межъядерного расстояния), эксперимента и данных по дисперсионным коэффициентам (область больших значений межъядерного расстояния). Потенциалы найдены для основного состояния и для возбужденного состояния, которое характеризуется аномальным поведением потенциальной кривой после прохождения равновесной геометрии; коэффициенты в разложении (1.33) по полиномам Чебышёва с ростом степени полинома достаточно быстро убывают (Таблицы 3.2 и 3.6). Тот же алгоритм применяется автором для расчета тестового потенциала Be_2 для основного электронного состояния; сравнение с модельным расчетом на основе дальнедействующего потенциала Морзе показывает, что модель (1.33) с использованием полиномов Чебышёва обладает наилучшей сходимостью (Таблица 3.4). Остальной материал главы посвящен расчету потенциалов слабосвязанных димеров цезий—метан и рубидий—метан и расчету интегралов столкновений для этих систем.

Предложенные в работе расчетные методы позволили автору провести интерпретацию имеющихся данных и убедительно показали плодотворность

развиваемой им концепции. Отметим, что работа носит не только расчетный характер, но еще и фундаментальный. Порождающие один и тот же спектр энергии потенциалы, как известно, связаны преобразованием Дарбу, поэтому задача выбора аналитической формы потенциала может быть существенно расширена. Кроме того, в контексте настоящей диссертации представляло бы интерес обсуждение вопроса о представлении функций Гойна, образующих наиболее широкий класс для интегрируемых потенциалов, через посредство разложений по полиномам Чебышёва. Такая потребность, к слову, возникает при описании молекулярного иона водорода — задача для электрона в поле двух центров сводится к конфлюэнтному уравнению Гойна. По содержанию имеются некоторые замечания. Во-первых, встречаются грамматические и пунктуационные ошибки, например, “если $\varphi(y)$ экспоненциально стремиться к нулю”, “Задачей настоящей работы являлось аппроксимация... и расчет...”, “Чтобы на практике использовать полученное соотношение между длиной рассеяния и логарифмической производной (2.69) необходимо взять функцию $\gamma(y)$ удовлетворяющую полученному разложению в ряд Лорана (2.67)”. Во-вторых, отсутствует детальный анализ полученных разложений по многочленам Чебышёва; в частности, хотелось бы видеть интерпретацию чередования знаков бета-коэффициентов и их абсолютных значений.

Наличие высказанных замечаний не снижает достоинства диссертации, которая представляет собой законченную научную работу и удовлетворяет требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М. В. Ломоносова к работам подобного рода. Автореферат правильно передает основные научные положения, результаты и выводы, приведенные в диссертации. Материалы настоящей работы своевременно и полно опубликованы в периодических научных журналах, научная новизна полученных результатов не вызывает сомнений, содержание соответствует паспорту специальности 1.4.4 — «Физическая химия» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном

университете имени М. В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Мешков Владимир Владимирович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «физическая химия».

Официальный оппонент: Казаков Константин Вячеславович,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник Лаборатории атмосферной спектроскопии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН

« 9 » ноября 2022 г.

 /Казаков Константин Вячеславович/

Контактные данные:

тел.: +7(495)9593829; e-mail: kazakovkv@istu.edu

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 01.04.05 – оптика

Адрес места работы:

119017, г. Москва, Пыжевский пер. 3,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН,

Лаборатория атмосферной спектроскопии,

тел.: +7(495)9515565; e-mail: ifaran@ifaran.ru

Подпись К.В. Казакова удостоверяю:

Ученый секретарь

ИФА им. А.М. Обух

 /Л. Д. Краснокутская/

« 9 » ноября 2022 г.