

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Дозморова Николая Владимировича  
«МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДИНАМИКИ В  
ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ  
СЛОЖНОСТИ: МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОДА, ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА КОМПЛЕКСА  $\text{Ar-I}_2$  И  
СИСТЕМЫ АТОМ РУБИДИЯ - ГЕЛИЕВАЯ НАНОКАПЛЯ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа, выполненная Николаем Владимировичем Дозморовым, является фундаментальным исследованием в области химической физики. В работе методами математического моделирования изучена динамика 3-х различных систем после их фотовозбуждения лазерными импульсами и проведено сравнение теоретических результатов с данными экспериментов, проводимых в ИХКГ СО РАН, в том числе в рамках международного сотрудничества.

Изучение фотофизических процессов, сопровождающихся ионизацией атомов и молекул, а также кластеров, связанных слабыми дисперсионными взаимодействиями, является одной из важнейших задач химической физики. Изучение динамики таких объектов в фемтосекундном диапазоне времён позволяет понять в деталях процессы, инициируемые при фотовозбуждении системы и приводящие к ионизации атомов, молекул и распаду их кластеров. Математическое моделирование поведения систем указанного типа способно дать информацию о межчастичном взаимодействии в возбуждённом состоянии и верифицировать адекватность теоретических подходов, сравнивая результаты моделирования с экспериментальными данными. Поэтому тема квалификационной работы является **актуальной и практически значимой**.

Диссертация имеет объём 95 страниц, состоит из введения, 4-х глав, основных результатов и выводов, и списка литературы из 95 наименований. Работа содержит 31 рисунок и 3 таблицы.

Во **введении** автором обоснована актуальность работы, описана степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертации, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, оценена степень достоверности полученных результатов, перечислены конференции, где работа прошла апробацию, и дан список статей, где опубликованы основные результаты исследования.

В **первой главе** диссертации сделан обзор методов изучения внутримолекулярной динамики. В первой части главы рассмотрены экспериментальные методы исследования молекулярных систем в газовой фазе и вакууме, метод «накачка - зондирование» с использованием двух коротких лазерных импульсов с различной энергией квантов, времяпролётная масс-спектрометрия, метод измерения карт скоростей разлёта молекул и их фрагментов после импульсного фотофизического воздействия. Во второй части описаны подходы, используемые для моделирования поведения систем после их возбуждения. Описаны методы с использованием классического описания движения атомов, метод Эйринга для описания эволюции систем, состоящих из трёх атомов, процитированы работы по квантовомеханическому описанию молекулярной динамики с использованием метода волновых пакетов, а также учёт в расчётах процесса начального возбуждения системы, основанный на принципе Франка-Кондона.

Во **второй главе** приведены результаты моделирования динамики фотовозбуждённого молекулярного иода. Используются подходы с классическим и квантовомеханическим описанием динамики молекулы после возбуждения импульсом накачки и воздействия зондирующего импульса. Показано, что модель неплохо описывает результаты измерения карт скоростей положительного иона иода в двухимпульсных экспериментах. Удалось достаточно убедительно показать существование неадиабатического смешивания состояний ионной пары катион-анион иода и ридберговского состояния молекулы иода и оценить величину этой энергии на основании сравнения теории с экспериментальными данными.

В **третьей главе** изучена более сложная система, Ван дер Ваальсов комплекс молекулы иода с атомом аргона. Расчёты показали, что комплекс атом аргона – ионная пара может самопроизвольно превращаться в линейную структуру катион аргона – атом иода – анион иода, причём связь ион аргона – атом иода имеет ковалентный характер. Найдены условия возбуждения, при которых процесс образования химической связи с участием аргона происходит с большой вероятностью, что позволило объяснить экспериментальные данные. Показано, что процесс идёт как в линейном, так и в T-образном начальном состоянии кластера.

В **четвёртой главе** проведено моделирование фотоиндуцированной диссоциации системы атом рубидия - гелиевая нанокля. Для описания системы использована псевдо-двухатомная модель, в которой нанокля представлена как один псевдоатом. Потенциал взаимодействия в такой модели построен на основе проведённых ранее квантовохимических расчётов. В рамках модели оптическое возбуждение системы происходит за счёт перехода из основного состояния псевдомолекулы в одно из её возбуждённых состояний. Сравнение с результатами эксперимента показало, что моделирование приводит к количественному описанию экспериментальных кривых.

Отмечу чёткое и ясное изложение результатов, полученных в диссертации. Каждая содержательная глава завершается заключением, суммирующим полученные данные, что облегчает знакомство с работой. Рисунки хорошо иллюстрируют информацию, приведённую в тексте.

Наиболее важными и новыми **научными результатами** диссертации являются:

1. Разработка модели процессов, происходящих при фотоиндуцированной десорбции атомов рубидия с поверхности наноклапты гелия, которая позволила добиться количественного описания динамики десорбции рубидия, при этом новая модель даёт более точные результаты, чем использованные ранее теоретические подходы.
2. Теоретическое доказательство возможности самосборки кластера, имеющего структуру  $Ag^+ - I - I$ , в котором катион аргона ковалентно связан с атомом иода, существование которого объясняет экспериментальные данные по фотохимии Ван дер Ваальсова комплекса аргона с молекулярным иодом.
3. Впервые получена количественная оценка искажения формы потенциала, обусловленного неадиабатическим вкладом во взаимодействие между термами ионной пары и ридберговского состояния фотовозбуждённой молекулы иода.

**По работе имеется ряд замечаний и вопросов.**

1. Во вводных главах метод расщепления операторов упоминается как метод «разделения операторов», в содержательных главах термин используется корректно.
2. На стр.7 первые 4 предложения в точности воспроизводят фрагмент текста со стр. 4, которые было бы лучше перефразировать.
3. На стр.33 и в нескольких других случаях спектральная полоса возбуждения лазера приводится в единицах длины волны (конкретно в нм), корректнее было бы использовать единицы частоты либо энергии (например, в обратных сантиметрах).
4. Во 2-ой главе, посвящённой моделированию динамики фотовозбуждённой молекулы иода, проводится сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, рисунки 13-15. На стр.38 полученная экспериментальная зависимость названа периодической. Две экспериментальные кривые, синяя и зелёная, могут считаться схожими на полуколичественном уровне, у них совпадают первый максимум и следующий за ним минимум. В тексте не обсуждаются причины различий этих двух кривых. **Вопрос:** обусловлена ли разница между экспериментальными кривыми исключительно шумами, не может ли быть систематических погрешностей между

- измерениями, связанными, например, с изменением частоты лазеров при настройке перед каждым измерением?
5. В разделе 4.2 (стр.66) говорится, что аппроксимация карт скоростей проводилась с использованием асимметричного распределения Гаусса, но соответствующая формула не приведена, ссылка на литературу также отсутствует. **Вопрос:** как выглядит зависимость асимметричного распределения, сколько параметров необходимо для его описания?
  6. На рис. 21 нет разъяснения, что такое параметр  $\beta$ .
  7. В подписи к рис. 23-24 не объяснены значения символов, которыми помечены графики.
  8. Результаты численных расчетов динамики изученных систем в нескольких случаях демонстрируют уменьшение ширины волновых пакетов в пространстве с течением времени (эффект частичной фокусировки пакетов), например на рис. 27 начальное состояние (время 0 фс) существенно шире, чем при 1000 – 3000 фс. Аналогичная ситуация имеет место на рис. 12, достаточно сравнить времена 200 фс и 3500 фс. **Вопрос:** можно ли эффект фокусировки волнового пакета объяснить из качественных соображений?
  9. В тексте в нескольких местах используется жаргон, так на стр. 7 упоминаются «фемтосекундные работы».

**Приведенные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общую высокую оценку работы.**

Автореферат и опубликованные статьи достаточно полно отражают содержание диссертации. Материалы диссертации опубликованы в 4-х статьях в журналах, входящих в список ВАК (две из них относятся к квартилю Q1 Web of Science), и прошли апробацию на 11 российских и международных конференциях.

Считаю, что диссертационная работа «*Моделирование внутримолекулярной фемтосекундной динамики в возбужденных электронных состояниях систем различной сложности: молекулярного иода, Ван дер Ваальсова комплекса Ar-I<sub>2</sub> и системы атом рубидия - гелиевая нанокляпа*» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Дозморов Николай Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент



Марьясов Александр Георгиевич

кандидат физико-математических наук

специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Российская Федерация, 630090. г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

Тел. 8(923) 137 73 68,

Электронная почта: [maryasov@nioch.nsc.ru](mailto:maryasov@nioch.nsc.ru)

11.05.2022

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Марьясова А.Г. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН

к.х.н.

11.05.2022



Р.А. Бредихин