

«Утверждаю»

Директор  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Институт спектроскопии Российской академии наук» (ИСАН)  
д.ф.-м.н., профессор



В.Н. Задков

2022 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт спектроскопии Российской академии наук» (ИСАН) на диссертационную работу Дозморова Николая Владимировича «**Моделирование внутримолекулярной фемтосекундной динамики в возбужденных электронных состояниях систем различной сложности: молекулярного иода, Ван дер Ваальсова комплекса  $Ar-I_2$  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.

### 1. Актуальность диссертационной работы

В диссертации Дозморова Н. В. рассматривается моделирование внутримолекулярной фемтосекундной динамики (а также сравнение с экспериментальными данными) для изучения трех различных систем: молекулярного иода, Ван дер Ваальсова комплекса  $Ar - I_2$ , а также системы атом рубидия-гелиевая нанокапля. Для квантово-механического моделирования динамики использовался метод разделения экспоненциального оператора, при классическом моделировании рассматривалось относительное движение точечных атомов в исследуемых состояниях.

Молекулярный иод – одна из важных модельных систем для изучения фотофизики молекулярных состояний ионной пары. Несмотря на то, что низколежащие состояния достаточно хорошо изучены, данные о динамике высоковозбужденных состояний практически отсутствовали до недавнего времени. Моделирование динамики и дальнейшее сопоставление с результатами эксперимента позволяет понять, какие состояния участвуют при фотовозбуждении молекулярного иода в высоколежащие состояния.

Изучение химических соединений благородных газов позволяет понять природу химической связи в соединениях с инертными газами. В настоящее время известно

несколько десятков химических соединений с различными благородными газами, но лишь одно с участием легкого аргона. В результате изучения фотохимии Ван дер Ваальсовых комплексов молекулярного иода и аргона  $\text{Ar-I}_2$  получены результаты, указывающие на образование нового соединения с химически связанным аргоном. Построение поверхности потенциальной энергии и моделирование динамики для данного комплекса позволяет проверить отсутствие динамических и энергетических ограничений для образования данной частицы.

Гелиевые наноклапни позволяют эффективно захватывать и охлаждать до очень низких температур (0,4 К) различные атомы и молекулы. Важно понимать, каким образом гелиевая наноклапня влияет на помещенные в нее атомы и молекулы. В данной работе рассматривалось моделирование динамики десорбции атомов рубидия с поверхности наноклапни. Моделирование позволяет понять, какие именно состояния участвуют в данном процессе, а также понять, как реагирует наноклапня на фотовозбуждение атома на поверхности.

## **2. Научная и практическая значимость работы**

Полученные в диссертационной работе Дозморова Н. В. результаты представляют, как фундаментальную, так и практическую ценность. Результаты моделирования фемтосекундной динамики внутримолекулярных процессов в высоковозбужденных электронных состояниях ионной пары молекулы иода позволяет объяснить экспериментальные результаты изучения данной динамики. Результаты моделирования внутримолекулярной динамики в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода позволяет предложить новый подход для синтеза химических соединений инертных газов. Результаты моделирования фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой наноклапни позволяют понять механизм влияния фотовозбуждения частиц на поверхности гелиевой наноклапни на поведение гелиевого окружения данных частиц.

## **3. Новизна полученных результатов**

В диссертационной работе Дозморовым Н. В. получен ряд результатов, обладающих научной новизной. Наиболее важные результаты состоят в следующем:

1. Предложена модель внутримолекулярных переходов, сопровождающих фотовозбуждение Ридберговских состояний молекулярного иода. Результаты моделирования позволили установить участие состояний ионной пары в спаде заселенности возбуждаемых лазерным излучением Ридберговских состояний и определить время жизни в ионно-парном состоянии 2-го яруса молекулы  $\text{I}_2$ .

2. С помощью классического моделирования внутримолекулярной динамики в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода в состояниях ионной пары  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}^-$  показано наличие самосборки структуры  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ .
3. Предложена модель внутримолекулярных процессов, происходящих во время фотоинициируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой наноклапты. Данная модель позволила объяснить экспериментальные данные для электронных состояний системы бр $\Sigma$  и бр $\Pi$  не только качественно, но и количественно, в отличие от ранее предложенной модели.

#### 4. Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных в работе Дозморова Н. В. результатов подтверждается использованием современных методов численного моделирования и экспериментальных подходов, воспроизводимостью полученных результатов, а также надежностью используемых уравнений и моделей. Для классического моделирования внутримолекулярной динамики использовались хорошо известные методы расчета относительного движения точечных атомов в исследуемых состояниях. Для квантово-механического моделирования использовался метод разделения экспоненциального оператора из пакета Waverpacket для Matlab. Все принимаемые при численном моделировании характеристики изучаемых систем либо получены автором, либо заимствованы из литературы. Полученные данные хорошо согласуются с современными теоретическими представлениями о внутримолекулярной фемтосекундной динамике.

#### 5. Общая характеристика работы

Диссертационная работа Дозморова Н. В. включает в себя введение, четыре главы, основные результаты и выводы, а также библиографический список.

Во **введении** приведена актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования, отображена научная новизна результатов, теоретическая и практическая значимость, а также приведены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор методов изучения внутримолекулярной фемтосекундной динамики, как экспериментальных, таких как подход «накачка-зондирование» (pump-probe), времяпролетная масс-спектрометрия и измерение карт скоростей фотофрагментов, так и теоретических, а именно классического и квантово-механического моделирования данных процессов.

Во **второй главе** описано классическое и квантово-механическое моделирование процессов, сопровождающих фотовозбуждение высоколежащих Ридберговских состояний

молекулярного иода. В первом разделе показана необходимость изучения высоколежащих состояний, приведены основные механизмы их распада и результаты предыдущих исследований. Во втором разделе приведены результаты двухимпульсных фемтосекундных экспериментов «накачка-зондирование» по изучению процессов диссоциации молекулярного иода в зависимости от задержки между лазерными импульсами. Показано, что наблюдается периодические колебания сигнала количества частиц с низкой кинетической энергией. В третьем разделе описаны цели и задачи моделирования: требуется построить модель процессов диссоциации, провести классическое и квантово-механическое моделирование, а также сравнить результаты эксперимента и моделирования. В четвертом разделе описана модель внутримолекулярных процессов, сопровождающих фотовозбуждение высоколежащих состояний молекулярного иода. Сделано предположение, что осцилляции количества низкоэнергетических частиц иода связано с колебанием молекулы в состояниях ионной пары второго или третьего яруса, где минимумы сигнала соответствуют нахождению системы около правой точки поворота. В пятом разделе приведены результаты классического моделирования. Показано, что наилучшее соответствие с экспериментальными данными дает движение во 2 ярусе ионной пары. Для достижения лучшего согласия между результатами моделирования и экспериментальными данными потребовалось предположить, что существует неадиабатическое взаимодействие величиной около  $200 \text{ см}^{-1}$  в области пересечения состояния ионной пары с Ридберговским состоянием при межатомном расстоянии порядка  $30 \text{ \AA}$ . В шестом разделе описано квантово-механическое моделирование с помощью метода экспоненциального расщепления оператора. Результаты квантово-механического моделирования показывают схожие с классическим моделирование результаты. Кроме того, сделан вывод, что в эксперименте наблюдаются переходы системы в другие состояния, не учитываемые в модели, с характерным временем  $16 \text{ пс}$ . В седьмом разделе подведены итоги моделирования и его сравнения с экспериментом.

В **третьей главе** описано классическое моделирование внутримолекулярной динамики в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода в состояниях ионной пары. В первом разделе приводится актуальность данного изучения, а также описаны текущие известные соединения благородных газов. Во втором разделе приведены результаты экспериментов по изучению Ван дер Ваальсовых комплексов молекулярного иода  $\text{Ar} - \text{I}_2$ . Показано, что наблюдаемое распределение по энергии фотоионов  $\text{Ar}^+$  можно объяснить, если предположить существование промежуточной частицы  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}$ , содержащей ковалентно-связанный аргон. В третьем разделе описаны цели и задачи моделирования: требуется провести классическое моделирование в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой

иода в состояниях ионной пары  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}$ , с целью проверки динамической возможности самосборки системы  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона. В четвертом разделе описана модель внутримолекулярных процессов в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода. Из литературы известно, что комплекс  $\text{Ar} - \text{I}_2$  может образовываться как в линейном, так и в T-образном виде. Для каждого случая приведены состояния для построения потенциальных поверхностей  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}$  и  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}$ . В пятом разделе описаны результаты построения потенциальных поверхностей и классического моделирования. Показано, что состояние  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}$  доступно по энергии для комплекса, образующегося в эксперименте. В результате моделирования получено, что состояние второго яруса ионной пары иода не приводит к образованию данного соединения ни для линейного, ни для T-образного комплекса. При использовании третьего яруса требуется допустить наличие небольшого колебательного возбуждения исходного комплекса, что позволяет достичь системе точки перехода в состояние  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}$ . В шестом разделе приведено заключение по результатам данной главы.

В **четвертой главе** описывается квантово-механическое моделирование фемтосекундной динамики фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокapли. В первом разделе показана актуальность изучения гелиевых нанокapель. Описан процесс десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокapли, для которого ранее проведены первые эксперименты, но предложенная теоретическая модель описывает результаты только качественно. Во втором разделе описан проведенный фемтосекундный эксперимент «накачка-зондирование» по изучению процессов десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокapли, а также приведены результаты эксперимента. В третьем разделе описаны цели и задачи моделирования: требуется построить модель процессов, провести квантово-механическое моделирование, а также сравнить результаты моделирования с экспериментальными данными и ранее проведенными классическими расчетами. В четвертом разделе рассмотрены процессы фотодесорбции Rb в рамках псевдо-двухатомной модели. В пятом разделе описан алгоритм моделирования и приведены формулы, позволяющие описать экспериментальные данные. Кроме этого показано, что из оценки энергии системы на больших временах следует, что в начальный момент времени происходит значительная потеря энергии. Приведена скорректированная модель процессов с учетом данной потери энергии. В шестом разделе описаны результаты моделирования, полученные с помощью метода расщепления экспоненциального оператора, реализованного в пакете Waveracket для Matlab. Результаты моделирования характеристик ионов рубидия для состояния  $6p\Sigma$  показывают хорошее соответствие с экспериментальными данными, а для состояния  $6p\Pi$  результат имеет расхождение с экспериментом по времени

порядка 300 фс. Показано, что результаты моделирования описывают эксперимент лучше, чем предыдущие классические расчеты. Из анализа расхождения моделирования и экспериментальных данных для состояния брП следует, что причина может быть в недостаточной точности определения потенциала методами квантовой химии в литературе. Кроме этого, приведены результаты моделирования спектра фотоэлектронов, которое, к сожалению, имеет лишь качественное соответствие с экспериментом. В последнем разделе перечислены основные результаты моделирования.

В конце диссертации приводятся основные результаты и выводы, а также список литературы.

Автореферат соответствует диссертации и в полной степени отражает основные разделы и положения выполненной работы. Язык и стиль изложения в диссертации и автореферате не вызывают нареканий.

## **6. Замечания к работе**

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В диссертации сделан обзор нескольких методов квантово-механических расчетов молекулярной динамики, но не приведено обоснование использования в работе именно метода расщепления экспоненциального оператора.
2. На странице 40 указывается, что учитывается адиабатическое пересечение только с единственным Ридберговским состоянием из пяти, при этом не обсуждается, почему не учитываются пересечения с другими состояниями.
3. При анализе результатов измерения выхода фотофрагментов (рис. 8) от задержки между импульсами не обсуждается влияние погрешности приведенных экспериментальных данных на сделанные выводы.
4. Диссертация в основном посвящена анализу и моделированию экспериментов, выполненных, в т.ч., и при участии соискателя. Представляется, что результаты измерений и условия их проведения можно было бы изложить более подробно. В частности, при анализе результатов фотодесорбции рубидия с поверхности нанокapель гелия считается, что речь идет об одиночных атомах и не обсуждается возможность образования агломератов из таких атомов на поверхности.

## **7. Заключение**

Указанные выше замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки представленной работы. Диссертационная работа Дозморова Н. В. является законченным научным трудом и содержит ценные результаты для развития методов теоретического описания внутримолекулярной динамики в системах различной сложности. Востребованность

научной работы соискателя подтверждают 4 статьи, опубликованных в рекомендованных ВАК, ведущих в области химической физики изданиях, а также многие выступления на всероссийских и международных конференциях. Научная новизна и актуальность проделанной работы не вызывает сомнений.

На основании вышеизложенного можно заключить что, диссертационная работа Дозморова Николая Владимировича «Моделирование внутримолекулярной фемтосекундной динамики в возбужденных электронных состояниях систем различной сложности: молекулярного иода, Ван дер Ваальсова комплекса Ag-I<sub>2</sub> и системы атом рубидия-гелиевая нанокля» по уровню выполнения, объему, актуальности, новизне и значимости полученных результатов представляет собой полноценное законченное научное исследование, соответствующее требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в т.ч. соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а автор работы, Дозморов Николай Владимирович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании семинара по лазерной спектроскопии №1122 от 20.04.2022 г. Отдела лазерной спектроскопии Института спектроскопии Российской академии наук.

Отзыв подготовил:

Рябов Евгений Артурович

21.04.22 

профессор, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.17- химическая физика, в том числе физика горения и взрыва, главный научный сотрудник.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт спектроскопии Российской академии наук» (ИСАН)

Адрес: 108840 г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5.

Телефон: +7 495 851 05 79

E-mail: [isan@isan.troitsk.ru](mailto:isan@isan.troitsk.ru)

Сайт: <https://isan.troitsk.ru/>

Подпись Рябова Е.А. заверяю

Ученый секретарь ИСАН

к.ф.-м.н.

21.04.22



Р. Р. Кильдиярова