

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 01.06.2022, № 12

О присуждении Дозморову Николаю Владимировичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация **«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 нанокля»** в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 28 марта 2022 г., протокол № 7, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, **Дозморов Николай Владимирович**, 1994 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности старшего разработчика интерфейсов ООО «Яндекс.Технологии». В 2021 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ).

Диссертация выполнена в группе Молекулярной фотодинамики ИХКГ СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Бакланов Алексей Васильевич**, ведущий научный сотрудник, руководитель группы Молекулярной фотодинамики ИХКГ СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Иванов Анатолий Иванович**, профессор, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов Института математики и информационных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный университет» (ВолГУ);
2. **Марьясов Александр Георгиевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук» (НИОХ СО РАН);

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт спектроскопии Российской академии наук» (ИСАН), в своём **положительном заключении**, подписанном доктором физико-математических наук, профессором, главным научным сотрудником **Рябовым Евгением Артуровичем**, утверждённом директором, доктором физико-математических наук, профессором **Задковым Виктором Николаевичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Дозморов Н.В., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы.

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 агрегатов из таких атомов на поверхности.

Соискатель имеет 7 научных работ (из них 4 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Одиннадцать работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. von Vangerow, J., Bogomolov, A. S., **Dozmorov, N. V.**, Schomas, D., Stienkemeier, F., Baklanov, A. V., Mudrich, M. Role of ion-pair states in the predissociation dynamics of Rydberg states of molecular iodine // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18. – №. 28. – P. 18896-18904.

2. **Dozmorov, N. V.**, Baklanov, A. V., Von Vangerow, J., Stienkemeier, F., Fordyce, J. A. M., Mudrich, M. Quantum dynamics of Rb atoms desorbing off the surface of He nanodroplets // *Physical Review A*. – 2018. – Vol. 98. – №. 4. – P. 043403.
3. **Дозморов Н. В.**, Богомолов А. С., Бакланов А. В. Автоматизированная установка для измерения спектральных зависимостей масс-спектра и карт скоростей фотофрагментов // *Приборы и техника эксперимента*. – 2019. – №. 4. – С. 51-54.
4. Bogomolov, A. S., **Dozmorov, N. V.**, Kochubei, S. A., Baklanov, A. V. Self-assembling of the neutral intermediate with chemically bound argon in photoexcited van der Waals complex Ar-I₂ // *The Journal of Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 155. – №. 12. – P. 124308.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Все отзывы положительные, из них один содержит замечания. Отзывы поступили от:

- кандидата химических наук *Белоголовой Александры Максимовны*, младшего научного сотрудника лаборатории неперделельных гетероатомных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук» (ИрИХ СО РАН);
- доктора физико-математических наук, профессора *Правилова Анатолия Михайловича*, профессора физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»;
- кандидата физико-математических наук *Стрекалова Михаила Леонидовича*, старшего научного сотрудника лаборатории теоретической химии ИХКГ СО РАН;
- доктора физико-математических наук, профессора *Чекалина Сергея Васильевича*, главного научного сотрудника, и.о. заведующего лабораторией спектроскопии ультрабыстрых процессов ИСАН;

Из отзывов на автореферат три не содержат замечаний (*Белоголова А.М., Стрекалов М.Л., Чекалин С.В.*). В отзыве *Правилова А.М.* имеются следующие вопросы и замечания:

1. Вряд ли полученные данные о наличии связи иона Ar^+ с атомом йода позволяют «предложить новый подход для синтеза химических соединений инертных газов (Rg) через фотовозбуждение ... $\text{Rg}-(\text{Hal})_2$...» (1-я и 2-я строки снизу на стр. 6). Эти системы являются типичными слабосвязанными комплексами с энергией связи, не превышающими несколько сотен см^{-1} .
2. В литературе принято состояния ионной пары I_2 не обозначать как Γ^+ - Γ . Γ^+ - Γ это пределы их диссоциации.
3. Для построения поверхностей потенциальной энергии ВДВ комплексов ArI_2 в состояниях ионной пары недопустимо использовать спектроскопические характеристики этого комплекса в основном состоянии. Они отличаются очень сильно, см. Chapters 4, 6 в S. Lukashov, A. Petrov, A. Pravilov, The Iodine Molecule. Insights into Intra- and Intermolecular Perturbations. Springer, 2018

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Иванов А.И.:

1. На стр. 30 рекуррентное соотношение для полиномов Чебышева записано с ошибками.
2. На стр. 39 приводятся значения периодов колебаний системы в состоянии ионной пары, которому соответствует сильно ангармоничный потенциал. В таком потенциале период колебаний зависит от энергии системы, поэтому необходимо было привести значение энергии, которой соответствует это движение.

3. Во второй главе вводятся пересекающиеся термы, являющиеся по своему смыслу адиабатическими. Далее, предполагая, что в этом адиабатическом базисе матрица гамильтониана недиагональная, осуществляется переход к адиабатическим состояниям. При этом недиагональный матричный элемент называется неадиабатическим взаимодействием. Это неправильно, так как, по определению, неадиабатическое взаимодействие это взаимодействие между адиабатическими состояниями. Впрочем, эта неточность в литературе встречается часто.
4. На стр. 43 утверждается: "Центр волнового пакета имеет энергию равную 74180 см^{-1} , что соответствует колебательному уровню с номером около 1000." Оценка номера — колебательного состояния кажется неправдоподобной. В двухатомных молекулах обычно имеется порядка нескольких десятков дискретных колебательных состояний, выше начинается непрерывный спектр. Вероятно, нужно отсчитывать энергию не от минимума терма основного состояния, а от минимума терма, по которому происходит движение.
5. На стр. 62 утверждается, что ^3He не проявляет сверхтекучих свойств. В действительности же ^3He переходит в сверхтекучее состояние, но при температурах очень близких к абсолютному нулю.
6. В уравнении 66 на стр. 71 введена величина, N_{Rb^+} , но не дано пояснение ее смысла.
7. На стр. 72 делается вывод: "Следовательно, кинетическая энергия ионов рубидия на бесконечности должна быть равна 1055 и 360 см^{-1} , а не 405 и 145 см^{-1} , как следует из эксперимента." Однако не обсуждается в чем причина расхождений, какие значения следует считать более точными.

Марьясов А.Г.:

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 β .
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».

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Дозморова Н.В. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Дозморов Н.В. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области изучения внутримолекулярной динамики в возбужденных электронных состояниях, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *установлено участие состояний ионной пары в спаде заселенности возбуждаемых лазерным излучением Ридберговских состояний и определено время жизни в ионно-парном состоянии 2-го яруса молекулы I₂.*

- *установлено*, что в состоянии ионной пары 2-го яруса при межатомном расстоянии около 30 Å происходит искажение формы потенциала, обусловленное неадиабатическим взаимодействием между термами состояний ионной пары и Ридберговского состояния молекулы иода, составляющим примерно 200 см⁻¹.
- *показана* динамическая возможность самосборки структуры Ar⁺ – I – I⁻, содержащей ковалентно-связанный атом аргона, предложенной для объяснения экспериментальных данных по фотохимии Ван дер Ваальсовых комплексов Ar – I₂.
- *предложена новая модель* внутримолекулярных процессов, происходящих во время фотоинициируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокapли, позволяющая объяснить результаты измерения карт скоростей атомов рубидия, регистрируемых в двухимпульсных фемтосекундных экспериментах.

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что в результате проделанной работы:

- *впервые получена* количественная оценка искажения формы потенциала, обусловленного неадиабатическим вкладом во взаимодействие между термами состояний ионной пары и Ридберговского состояния фотовозбужденной молекулы иода.
- *доказана* возможность самосборки структуры Ar⁺ – I – I⁻, содержащей ковалентно-связанный атом аргона, существование которой объясняет экспериментальные данные по фотохимии Ван дер Ваальсова комплекса Ar – I₂.
- *разработана модель* процессов, происходящих при фотоинициируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокapли, позволившая достичь количественного описания динамики десорбции рубидия, при этом новая модель дает более точные результаты, чем использованные ранее теоретические подходы.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:
сделанные выводы и полученные научные результаты основаны на квалифицированном применении современных экспериментальных подходов и методов численного моделирования и согласуются с современными теоретическими представлениями о внутримолекулярной фемтосекундной динамике. Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах и неоднократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области фемтосекундной внутримолекулярной динамики.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, обработке экспериментальных данных, проведении моделирования, обсуждении результатов эксперимента и моделирования. Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ. Кроме этого, автор участвовал в разработке программного обеспечения для автоматизации экспериментальных установок, на которых были получены экспериментальные данные, с которыми сравниваются результаты моделирования.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 1 "атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов», п. 2 «структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ритберговских молекул, кластеров; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения» и п. 5 «поверхности потенциальной энергии химических реакций; динамика движения реагентов на потенциальной

поверхности; динамических траекторий и статические теории реакций; фемтохимия»). Соискатель Дозморов Н.В. успешно ответил на все задаваемые ему вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании 01 июня 2022 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи построения модели внутримолекулярной фемтосекундной динамики в возбужденных электронных состояниях систем различной сложности: молекулярного иода, Ван дер Ваальсова комплекса $Ar-I_2$ и системы атом рубидия-гелиевая нанокляпя присудить *Дозморову Николаю Владимировичу* учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 12 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 17, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Зам. председателя диссертационного совета,

д-р физ.-мат. наук, профессор



Дзюба Сергей Андреевич

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

Поздняков Иван Павлович

03.06.2022 г.