

## РЕЦЕНЗИЯ

Върху дисертационен труд за получаване на научната и образователна степен “Доктор”.

Автор на дисертационния труд: **Ивайла Иванова Божинова**.

Тема на дисертационния труд: **Лазерна спектроскопия на NiH в газов разряд**.

Рецензент: професор дфн. **Светослав Рашев Славов**, ИФТТ БАН.

**Актуалност на проблема.** Без никакво съмнение, темата на този дисертационен труд е актуална. Тази актуалност произтича от важността на металните монохидриди (съдържащи един атом на преходен метал и един атом водород) и на детайлното познаване на тяхната спектроскопия за астрономията и астрофизиката. Характерна особеност на металните хидриди е, че те притежават система от близко разположени електронни състояния около основното, които са свързани с многобройни и силни взаимодействия, формиращи сложни мултиплети. Това поражда сложна и специфична система от електронно-вибрационно-ротационни спектри, която може да служи за идентификация на молекулите. Монохидридите на преходните метали са химически активни и нестабилни радикали, които играят решаваща роля в химичните процеси при формирането и еволюцията на звездите и в междузвездното пространство. Разбира се, става въпрос за сравнително нискотемпературните процеси, протичащи при температури до около 3000 K, защото при по-високи температури вече остават само по-стабилни молекули а също атоми и йони. Молекули на метални хидриди са намерени в спектъра на слънчевите петна, междузвездното пространство, хладната звездна атмосфера, както и в спектъра на някои субзвездни обекти като кафяви джуджета. За да се изучи достатъчно добре спектъра на металните монохидриди и в частност никеловия хидрид е необходимо да се провеждат лабораторни изследвания. За тази цел е необходимо както да се разработят подходящи източници на такива молекули в лабораторни условия, така и да се усъвършенстват теоретичните методи за описание и анализиране на техните спектри.

**Ивайла Божинова познава състоянието на проблема.** Това личи както от първата (теоретична) така и от втората (експериментална) част на дисертацията. Във Втората глава на дисертацията (литературен обзор) е даден един сравнително кратък, но информативен преглед на съществуващите както теоретични, така и експериментални изследвания върху металните монохидриди и в частност никелов хидрид и на съответната публикувана по въпроса научна литература. На тази основа са направени изводи за важността и актуалността на целите и задачите, поставени за решаване в дисертационния труд. В Третата глава Ивайла Божинова запознава читателя с основите на теорията на двуатомните молекули. Изложението е много

подробно и би могло да се използва като учебник. Текстът е систематичен и разбираем и насочен главно към онези аспекти на теорията, които са важни и се използват реално в изследванията от дисертацията. Въведени са и са дефинирани и обяснени използваните понататък в дисертацията понятия, обозначения, модели, уравнения и математични техники. Прави впечатление експертното обсъждане на различните използвани в литературата приближения – подходящи за различни типове молекули. Цитираната литература включва 95 заглавия, които представят достатъчно пълно състоянието на досегашните изследвания по проблема.

### **Общ преглед на дисертационния труд**

Дисертацията е значителна по обем и е написана на 170 страници. След първите три глави (Увод, Литературен обзор и Теория на двуатомна молекула), следва една непропорционално дълга четвърта глава (70 страници): Коаксиален газоразряден източник, която разглежда всички въпроси, свързани с построяването и усъвършенстването на подходящ газоразряден източник за получаване и спектроскопско изследване на метални монохидриди. Тази глава съдържа и разглежда доста разнородни и разнообразни проблеми и теми. Но според мен в нея в известна степен липсва достатъчна подреденост и логическа последователност и целенасоченост на изложението. Мисля, че тя можеше да бъде разделена на две или на три отделни глави. Петата глава, която заедно с Четвъртата глава представляват Втората (експериментална) част на дисертацията, е значително по-къса от Четвъртата глава и съдържа анализ на спектрите на лазерно индуцирана флуоресценция на молекулите  $^{60}\text{NiH}$  и  $^{62}\text{NiH}$  и съставянето на потенциалните криви на най-ниско разположените електронни състояния на молекулата NiH. Изложеният материал в дисертацията е публикуван в 4 статии: една в Rev. Sci. Instrum., една в J. Phys. D: Appl. Phys. и две в J. Phys.: Conf. Ser. Първата публикация е от 2013г. а останалите три – от 2016г. Тази публикуемост на материала от дисертацията прави добро впечатление и надхвърля стандартните изисквания. Научните резултати в дисертацията са докладвани на 8 международни научни форуми, като два от докладите са устни а 6 са постерни. Това количество доклади също прави добро впечатление и е доказателство за високото качество на работата.

Дисертацията е написана на добър език, без сериозни фактически грешки, а броят на формалните граматически грешки е сравнително малък. Изложението е информативно и пълно. Основните резултати и научни приноси в края на дисертацията, с малки изключения, са добре формулирани и правилно отразяват представения материал.

### **Кратка аналитична характеристика на работата.**

Оригиналните изследвания на автора се съдържат в Глави 4 и 5 на дисертацията.

В Глава 4, най-общо казано, са подробно описани усилията, етапите и резултатите от създаването и изследването на нов коаксиален газоразряден източник, предназначен за получаване и спектроскопско изследване на NiH молекули. Основните изисквания към новия източник са следните. Той трябва да е стабилен и да осигурява значителна концентрация от NiH молекули. Освен това, източникът е желателно да има тъмно вътрешно-анодно пространство, за да дава възможност освен за абсорбционни и за флуоресцентни изследвания. Желателно е източникът да е удобен за прилагане на магнитно поле и за измервания в такова поле. Първоначално е конструиран газоразряден източник по подобие на предишни модели: направена от огнеупорно стъкло тръба (свързана с вакуумна система), в която са разположени коаксиален цилиндричен секциониран никелов катод и разположен вътре в катода коаксиален никелов анод. Формата на разряда се определя главно от силата на тока и налягането на газа, като е желателно пространството вътре в анода да остане тъмно, за да може да се правят измервания със лазерно-индуцирана флуоресценция. За установяването на съществуването, концентрацията и разпределението на NiH молекули в този разряд се прилага абсорбционна спектроскопия, с използването на едномодов диоден лазер генериращ на характерна за NiH молекули честота  $15743\text{ cm}^{-1}$ . Тестването на газоразрядния източник по абсорбционен сигнал е проведено при различни условия както по отношение на вида на газовата среда (аргон и/или водород) и вариране на техните налягания, в проточен или стационарен режим така и при различни стойности на газоразрядния ток. Основните заключения от тези измервания са следните. Установено е, че благоприятна за формиране на NiH молекули е само чистата водородна среда, без добавен аргон. Показано е, че след пускането на разряда налягането в разряда и температурата на катода започват да нарастват с времето, при което концентрацията на NiH молекули намалява. Оказва се обаче, че при подходящи условия за формиране на никелов хидрид, а именно налягане  $p=0.3-0.5\text{ Torr}$  и ток  $I=200\text{ mA}$ , липсва тъмно пространство в центъра на анода. За да се обясни по-добре поведението на разряда и да се потърси баланс между получаване на достатъчна концентрация на NiH молекули и на тъмно пространство в центъра на анода, са проведени допълнителни изследвания. Проведените абсорбционни измервания в аксиална посока при различна отдалеченост на лъча от центъра на тръбата (при фиксирани ток и налягане на работния газ) показват, че концентрацията на NiH молекули е равномерна по сечението на тръбата. В този източник може да се достигнат концентрации на NiH молекули в диапазона  $10^9 - 10^{10}\text{ cm}^{-3}$  което показва, че той е добър за абсорбционни измервания. Този източник обаче притежава следните недостатъци: невъзможност да се охлажда катодът (което пречи на установяването на стационарен режим с времето), невъзможност да се прилага магнитно поле (поради конструкцията на тръбата) и

невъзможност да се използва методът на лазерноиндуцирана флуоресценция (поради липсата на тъмно пространство). За да се установят и да се отстранят причините за тези недостатъци, в дисертацията е проведена емисионна спектрална диагностика на плазмата в разряда, посредством анализ на профила на водородната атомна линия  $H_{\alpha}$  от серията на Балмер. Сложният наблюдаван профил на тази линия (един централен пик и два пиедестала) е анализиран с помощта на специален модел. В резултат на този анализ е констатирано, че в разряда присъстват три вида водородни атоми – термични, бързи и супербързи. Предполага се, че NiH молекулите в разряда се образуват на катода а не в обема на плазмата и основен принос за тяхното отделяне от катода имат бързите атоми докато ролята на супербързите атоми не е съществена. Показано е, че условията в плазмата са много различни за случаите на посточннотоков и радиочастотен разряд. В резултат на направените спектрални изследвания е установено, че най-подходящите условия за образуване на NiH молекули са при ниски налягания, където плътността на бързите атоми също е висока.

За допълнително изясняване на условията в газовия разряд и постигане на по-благоприятни параметри, освен експерименталните изследвания в дисертацията са направени и числени симулации и моделиране на разряда. За тази цел е използван обединения метод PIC-MCC (Particle In Cell Monte Carlo Collision). Посредством моделиране процесите в плазмата, числените симулации позволяват да се извлече обща представа за особеностите на плазменото излъчване от централната област, което е важна характеристика на разряда. Получено е разпределение на всички процеси в плазмата, водещи до емисия във видимия диапазон. Но поради недостатъчната прецизност на използвания модел, са проведени допълнителни експерименти, в които е регистрирано плазменото излъчване по оста, за различни радиални положения в разрядната тръба. Сравнението на експерименталните и теоретичните резултати показва подобно поведение. Окончателният извод от всички тези изследвания е, че за постигане на необходимите условия в разряда е необходимо конструирането на нова газоразрядна тръба с подобрена геометрия. Описани са три последователни конструкции на тръби с различна геометрия, които са изследвани, като едва третата притежава необходимите свойства. Тази конструкция работи стабилно поради подходящото охлаждане, създава необходимата концентрация от NiH молекули и позволява прилагането на магнитно поле.

В Глава 5 на дисертацията е представен анализа на резултатите от спектроскопските изследвания върху лазерноиндуцираната флуоресценция на NiH молекули, с цел да се опише енергетичната структура на някои групи електронни състояния в молекулата и да се конструират потенциални криви на тези електронни състояния. Използваните за анализа спектри на лазерноиндуцирана флуоресценция, които са получени в Университета на град

Лион, Франция, с използването на кухокатоден източник, са на различни електронни състояния на трите изотопмера  $^{58}\text{NiH}$ ,  $^{60}\text{NiH}$  и  $^{62}\text{NiH}$ . Спектрите са записани на Фурие-спектрометър с възбуждане от непрекъснат едномодов багрилен лазер. Обработката на спектрите на  $^{58}\text{NiH}$  е вече извършена на друго място а в дисертацията са обработени и анализирани спектрите на другите два изотопмера  $^{60}\text{NiH}$  и  $^{62}\text{NiH}$ . Обработени и идентифицирани са голям брой линии (3273 линии за  $^{60}\text{NiH}$  и 904 линии за  $^{62}\text{NiH}$ ), даващи голям брой термове (съответно 840 и 342), принадлежащи на 13 електронни състояния – 8 високо възбудени и 5 нисковъзбудени, формиращи мултиплет около основното електронно състояние. Всички близкоразположени електронни състояния са силно свързани от вибротационни и спинови взаимодействия, което прави анализа на състоянията много труден. Усилията в настоящата дисертация са насочени изключително към изясняване структурата на мултиплета от основните състояния, за които съществуват достатъчно количество експериментални данни. Направен е обстоен депертурбационен анализ на основните състояния на молекулата NiH. Наличието на неадиабатични поправки прави разглеждането на мултиплета неудобно в случай (с) по Хунд, въпреки че това приближение, при което има мултиплет от 5 основни състояния е много по-добро. Вместо това е използван случай (а) по Хунд, при който има само 3 електронни състояния, описани с отделни потенциални криви и свързани с много силни ротационни и спин-орбитални пертурбации. В резултат на проведения депертурбационен анализ са определени потенциалните криви на трите взаимодействащи електронни състояния. Пресметнатите с тези потенциални криви енергии на нивата съвпадат с доста добра точност със експериментално измерените: средноквадратичното отклонение е  $1\text{ cm}^{-1}$ . Това отклонение обаче надвишава значително експерименталната грешка, поради което моделът не може да се счита за завършен, въпреки че предвид сложността на изследваната система, това вече е едно добро постижение. Предвиждат се по-нататъшни изследвания с използването на усъвършенствани модели, за получаване на по-точни потенциални криви.

Напълно съм убеден, че **материалът върху който се градят приносите на дисертацията, е достоверен.** Това следва както от подробните и разнообразни анализи и сравнения с резултатите получени от числено моделиране и с резултати на други автори, така и от ранга на научните списания, в които са публикувани резултатите. Макар в много случаи проведените изследвания да не дават еднозначни и категорични отговори на поставените въпроси, са приведени голям брой потвърдителни факти и съображения, които подкрепят изказаните хипотези и предположения. Освен това работата е извършена в близко сътрудничество със силна изследователска група от Университета в Лион, Франция. На много места, където е необходимо, е направен коректен и подробен анализ и оценка на

експерименталните неопределености и неточности, както и на техния конкретен произход за различните случаи.

Моето мнение е, че **основните научни приноси** в дисертацията се заключават в получаване на голямо количество нови научни факти а също и на потвърдителни факти, допринасящи за обогатяване на познанията в една актуална научна област, с голямо значение за физиката, химията и астрономията.

**Авторефератът** е написан сравнително кратко и съдържателно, напълно отговаря на изискванията и правилно отразява извършената работа и приносите в дисертацията.

**Личен принос на Ивайла Божинова.** От приведената в дисертацията справка за личния принос се убедих, че нейното участие е твърде голямо, както в експерименталната част на работата, така и при обработката на експерименталните данни и получаване на научните резултати, а също така и при написването на самата дисертация и на автореферата.

**Критични бележки.** По мое мнение, първият от приносите в дисертацията не е формулиран добре. Създава се впечатление, че авторът е получил нови експериментални данни а именно спектри на лазерно индуцирана флуоресценция чрез селективно лазерно възбуждане на NiH молекули, докато всъщност тя е правила само анализи на вече получени от други автори експериментални данни.

На стр. 99 от дисертацията пише, че от Фиг. 4.23а (на стр. 100) „...се вижда, че след запалване на разряда налягането първоначално спада, след което постепенно се увеличава. Колкото по-висок е токът през тръбата, толкова по-бързо се увеличава налягането.“ От фигурата обаче не се вижда това: за токове  $I=20$  и  $50$  mA токът, след първоначалния бърз спад продължава да спада макар и по-бавно, при  $I=100$  mA остава постоянен и само при  $I=200$  mA нараства. Същата неточност е допусната и в автореферата, на стр. 19.

**Общо заключение.** Напълно убеден съм, че работата представлява един ценен дисертационен труд и научен принос, който не само удовлетворява но и надхвърля традиционните изисквания. Поради това, без колебание ще гласувам за присъждане на научната и образователна степен Доктор на Ивайла Иванова Божинова.

София, 7 Април, 2017 г.

Рецензент:



/ Светослав Рашев /