

РЕЦЕНЗИЯ

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

Автор на дисертационния труд: **Илвие Хавалъова**.

Тема на дисертационния труд: **Моделиране на пертурбирани електронни състояния в двуатомни молекули чрез свързани канали.**

Научен ръководител: професор дфн **Асен Пашов**

Рецензент: професор дфн. **Светослав Рашев**.

Актуалност на проблема.

Двуатомните молекули са най-простите молекули, съществуващи в природата. Въпреки това те са достатъчно сложни както в експериментален, така и в теоретичен план. Двуатомните молекули притежават огромен брой енергетични нива, значително превъзхождащ атомите поради това, че освен електронното движение те притежават още два вида движение – междуядрено или вибрационно и ротационно. Именно поради това техните спектри, макар и дискретни, се състоят от огромен брой линии, които съвсем не е лесно да бъдат наблюдавани експериментално. А именно спектърът – честотите на линиите и техните интензитети - представляват ключа за идентифициране на молекулата, наблюдавана в земната атмосфера или в астрофизичните обекти. Теоретичното описание на свойствата (набора от квантовите енергетични нива и съответните вълнови функции) на двуатомните молекули е също много сложна задача, която не може да се реши последователно с достатъчна точност по чисто теоретичен път. Това е така, защото дори електронното движение в изолирани многоелектронни атоми не се поддава на задоволително квантовомеханично описание с помощта на съвременните *ab initio* методи. За да се постигне максимално удовлетворително описание на физиката на молекулите и в частност на една двуатомна молекула, се прибегва до редица теоретични приближения, както и до емпирично оптимизиране на стойностите на редица параметри, участващи в описанието, посредством приравняване на определена група от теоретично изчислените величини към експериментално измерените. Най-фундаменталното приближение, използвано в теорията на молекулите, е приближението на Борн-Опенхаймер (БО), което се основава на много по-голямата скорост на движение на електроните в молекулите в сравнение с ядрата (и съответно много по-големите електронни енергии спрямо ядрените), което пък се дължи на много по-малката маса на електроните. Това приближение се основава на обоснованото допускане, че електронното движение (и електронната енергия) може да се разглежда в условията на неподвижни ядра, за всяко отделно положение на ядрата.

Именно отгук възниква идеята за потенциална крива в двуатомните молекули (описваща електронната енергия, съответстваща на всяко междуядрено разстояние). При валидност на БО приближението, вълновата функция на молекулата може да се представи като произведение на ядрената вълнова функция и електронната вълнова функция, в която междуядреното разстояние фигурира като параметър. Това приближение е подходящо при разглеждане на основното и най-ниско-възбудените електронни състояния на молекулите, когато те са достатъчно отдалечени от други електронни състояния. Обаче когато група електронни състояния в молекулата са близко разположени, взаимодействията между тях могат да бъдат значителни и сравними с отстоянията помежду им и тогава приближението на БО губи своята валидност и понятието потенциална крива губи своя смисъл. Именно такива случаи, които са много сложни но и твърде често срещани в молекулите, са обект на изследване в настоящата дисертация. Подходът към тях се нарича многоканален: на всяко от взаимодействащите електронни състояния се приписва електронна потенциална крива и съответни виб-ротационни нива, които обаче се смесват силно в резултат на взаимодействията, обусловени от различни вибронни, спин-орбитални и други неадиабатни взаимодействия. В резултат се получава сложна система от квантови нива, които не могат да бъдат описани с помощта на определени електронно-вибрационно-ротационно-спинови квантови числа, както е в случая на валидност на БО приближението. Техните вълнови функции се представят като линейни комбинации на изходните БО вълнови функции, съответстващи на отделните канали. Именно тези нива се напасват към експериментално измерените, с цел да се оптимизират стойностите на участващите неопределени параметри, най-често фигуриращи в изразите на операторите на неадиабатно взаимодействие. След като се постигне добро съответствие между теория и експеримент за групата избрани нива, се проверява способността на получения теоретичен апарат да възпроизведе и други наблюдавани нива в молекулата.

Както вече беше споменато по-горе, детайлното познаване и описание на спектрите на редица двуатомни молекули е важно за тяхното идентифициране по спектроскопски път във високите слоеве на земната атмосфера както и в състава на много отдалечените астрофизични обекти. От друга страна, детайлното познаване на електронните състояния на двуатомните молекули и на техните потенциални криви, особено при много големи междуядрени разстояния, е много важно за изследванията върху студени атоми и молекули.

Общ преглед на дисертационния труд

Дисертацията се състои от 9 глави, разпределени в 3 части. Първата глава представлява въведение, а деветата – заключение. Главите 2 - 5 (части I и II) дават важни общи сведения за

физиката на двуатомните молекули както и теоретичните методи за тяхното описание и анализиране. Материалът в тези глави е представен много добре, в достатъчна пълнота и показва много добро познаване и разбиране на теорията от автора. В глави 6, 7 и 8 на дисертацията са представени оригиналните изследвания и приноси на дисертацията и основните научни резултати на автора. В края на дисертацията има две допълнения, едното – разглежда теоретично операторите на неадиабатно взаимодействие в молекулите а второто съдържа софтуерния код на автора, използван за анализиране на спектроскопията на конкретни двуатомни молекули. Дисертацията е написана на 199 страници, съдържа 47 фигури и 16 таблици, а цитираната литература включва 158 заглавия. Изложеният материал в дисертацията е публикуван в 3 статии, 2 в престижното международно научно списание *Journal Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, а третата е в материали на научна конференция. Научните резултати в дисертацията са докладвани на 4 международни научни форуми, от които един устен (виртуално) и 3 постерни доклада. Тази публикуемост на материала от дисертацията прави добро впечатление и напълно удовлетворява стандартните изисквания.

Дисертацията е написана на почти безупречен английски език, без сериозни фактически пропуски, а броят на формалните граматически грешки е много малък. Все пак ще отбележим някои дребни езикови грешки, защото те се повтарят многократно в текста. Навсякъде е написано *convergnace*, вместо *convergence*, и *dopler* вместо *Doppler*. Освен това уравнението 5.25 на стр. 68 според мен е написано погрешно:

$$\langle g_n(R_j) | g_m(R_j) \rangle = \sum_n g_n^*(R_j) g_m(R_j) = \delta_{ij} .$$

А би трябвало да бъде:

$$\langle g_n(R_j) | g_m(R_j) \rangle = \sum_j g_n^*(R_j) g_m(R_j) = \delta_{mn} .$$

Изложението е целенасочено, без излишни подробности и повторения, но достатъчно информативно и пълно. Основните резултати и научни приноси в края на дисертацията, са добре формулирани и правилно отразяват представения материал. Авторефератът е написан стегнато и дава добра представа за съдържанието на дисертацията.

Илвие Хавальова познава много добре състоянието на проблема. Това личи от първите 5 глави на дисертацията. Глава 1 представлява кратък увод и поставяне на задачите на дисертацията. Във втората глава Илвие Хавальова запознава читателя с основите на теорията на двуатомните молекули и представя пълния квантовомеханичен Хамилтониан. Много добре и с много разбиране (а не формално) е дадено представянето на молекулния Хамилтониан в

различните координатни системи. В Глава 3 е направен изчерпателен преглед на молекулните симетрии и обозначения, използвани в дисертацията. В Глава 4 са разгледани различните видове вътрешномолекулни взаимодействия, включени в молекулния Хамилтониан, водещи до усложняване вида на молекулните спектри. Изложението е компетентно и насочено към онези аспекти на теорията, които са важни и се използват реално в изследванията от дисертацията. В Глава 5 (Част II) са описани съществуващите теоретични методи за числено решаване на уравнението на Шрьодингер за случая на свързани канали както и решаването на обратната спектрална задача и методите за оптимизация.

Кратка аналитична характеристика на работата.

Както вече беше споменато, оригиналните изследвания на автора се съдържат в Глава 6 (Част II) и Глави 7 и 8 (Част III) на дисертацията (Трябва да призная, че принципът на разделянето на части и въобще смисълът от това не е много ясен за мен).

Централна цел на дисертацията е разработването на универсален софтуер, способен да анализира взаимодействията на произволен брой електронни състояния (отчитайки всички възможни хамилтонови оператори на смесване) и възникващата енергетична структура и спектър за произволна двуатомна молекула, в много добро съответствие с експерименталните данни за тази молекула. В Глава 6 е представена усъвършенствана и функционално удобна компютърна програма за пресмятане на енергетични нива и моделиране на спектри на произволна двуатомна молекула. Тази програма, която подлежи на непрекъснато развиване и усъвършенстване, представлява крачка напред в сравнение със съществуващите до този момент разработки на други автори. Тя е предоставена за свободно ползване.

В Глава 7 на дисертацията, с използване на създадения от авторите софтуер, е разгледано смесването на две високо възбудени синглетни електронни състояния $5^1\Sigma_u^+$ и $5^1\Pi_u$, които са наблюдавани за пръв път в молекулата Rb_2 и е конструиран пълен двуканален квантово-механичен депертурбационен модел за тази система. За тази молекула и за съответния диапазон съществуват достатъчно количество експериментално измерени данни с висока разделителна способност, които представляват интерес от гледна точка на изследване на цялостната енергетична структура на молекулата (димера) и нейното значение за физиката на охладените молекули. Използваната експериментална техника е поляризационна спектроскопия. С помощта на модела, използван в дисертацията, са идентифицирани около 600 нови спектрални линии, предимно от пертурбираните области в спектрите, а началният набор от експериментални данни е разширен с нови 500 енергетични терма. Работата е извършена много прецизно, с

многократни повторения на проверките на данните и оптимизиране на потенциалните криви на свързаните синглетни състояния. Окончателният набор от експериментални данни, получен и публикуван от авторите, съдържа повече от 3000 енергетични терма в границите на експерименталната точност, от двата изотополога $^{85}\text{Rb}_2$ (1853 нива) и $^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$ (1175 нива).

В Глава 8 на дисертацията, използвайки развития от автора софтуер, е анализирано взаимодействието между трите най-ниско лежащи електронни състояния $X^2\Delta$, $^2\Sigma^+$ и $^2\Pi$ в молекулата NiH, които са силно смесени чрез различни спин-орбитални и ротационни взаимодействия. Тази молекула представлява интерес за астрофизиката. Почти всички експериментални данни, върху които е базирано моделирането на тази система (за три изотополога ^{58}NiH , ^{60}NiH и ^{62}NiH), са получени чрез лазерно-индуцирана флуоресценция. В резултат на анализа, са възпроизведени общо 752 нива, принадлежащи към трите изотопа със средно квадратично отклонение в рамките на експерименталната грешка и са оптимизирани потенциалните криви на смесените електронни състояния.

Напълно съм убеден, че **материалът върху който се градят приносите на дисертацията, е достоверен**. Това се вижда от многобройните и внимателни анализи и проверки както на собствените, така и на резултатите на други автори и от полученото много добро възпроизвеждане и съгласуване на теоретично изчислените данни с експерименталните.

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 и бързо развиваща се научна област, с голямо теоретично и приложно значение.


Личен принос на Илвие Хавальова. Той е се състои според мен както в нейната решаваща роля за създаването и усъвършенстването на универсалната софтуерна програма, предназначена за анализиране на спектрите на произволна двуатомна молекула, така и в огромната и прецизна работа по анализиране на експерименталните данни за конкретните случаи и съгласуване и многократни проверки на теоретично получените резултати за тях, в резултат на което са получени нови знания за тези молекули и съществено е обогатен списъка с обозначени енергетични нива и спектрални линии.

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 препоръчвам на членовете на журито

по защитата, да гласуват за присъждане на научната и образователна степен Доктор на Илвие Хавалъова.

София, 12 Октомври, 2023 г.

Рецензент:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'С. Рашев', is written over a light grey rectangular background.

/ Светослав Рашев /