

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд
за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
в професионално направление

4.1 Физически науки (Физика на атомите и молекулите),
по процедура за защита във Физически факултет
на Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Рецензията е изготвена от: проф. д-р Димитър Димитров Бакалов, ИЯИЯЕ-БАН, в качеството му на член на научното жури съгласно Заповед № РД-20-0308 / 31.07.2023 г. на Ректора на Софийския университет.

Тема на дисертационния труд: “ Моделиране на пертурбирани електронни състояния в двуатомни молекули чрез свързани канали”

Автор на дисертационния труд: Илвие Илханова Хавальова

I. Общо описание на представените материали

1. Данни за представените документи

Кандидатът Илвие Хавальова е представила дисертационен труд и автореферат, а така също и автобиография, диплома за завършено висше образование със степен „магистър“, удостоверение за откриването на докторантурата, преобразуването ѝ от редовна в задочна, удължаването на срока, успешно положените изпити и отчисляването на кандидата с право на защита, както и екземпляри от четирите публикации, залегнали в дисертационния труд.

Представените по защитата документи от кандидата съответстват на изискванията на ЗРАСРБ, ППЗРАСРБ и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Климент Охридски“.

2. Данни за кандидата

Кандидатът е придобил бакалавърска степен по инженерна физика във Физическия факултет на Софийския университет «Св. Климент Охридски» през 2014 г., и магистърска степен по специалността «Оптика и спектроскопия» през 2016 г. От 2017 г. е докторант (първоначално – редовен, а по-късно – задочен) към катедра «Оптика и спектроскопия» на Софийски Университет.

3. Обща характеристика на научните постижения на кандидата

а) научните публикации, включени в дисертационния труд отговарят на минималните национални изисквания (по чл. 2б, ал. 2 и 3 на ЗРАСРБ) и съответно на допълнителните изисквания на СУ „Св. Климент Охридски“ за придобиване на образователната и научна степен „доктор” в съответната научната област и професионално направление;

б) включените в дисертационния труд научни публикации не повтарят такива от предишни процедури за придобиване на научно звание и академична длъжност;

в) няма доказано по законоустановения ред плагиатство в представените дисертационен труд и в автореферата върху него.

4. Данни за преподавателска дейност на докторанта нямам.

5. Съдържателен анализ на научните и научно-приложните постижения на кандидата, съдържащи се в материалите за участие в конкурса

Дисертацията се състои от 8 глави, две приложения, и библиография.

Глава 1 въвежда в проблематиката на дисертацията и формулира двете цели, които си поставя докторантът: (1) създаването на универсален в максимална степен програмен пакет за квантово-механично описание на ро-вибрационния спектър на двуатомни молекули, включително чрез извличане на параметрите на използвания квантово-механичен модел от наблюдателни данни, и (2) приложение на разработения софтуер към пресмятане на спектъра на молекулите Rb_2 и NiH , представляващи спектроскопичен интерес.

Глава 2 представлява кратко въведение в квантовата механика на двуатомните молекули, в което се определят основни понятия като: хамилтонианът на молекулата, разделянето на ядрените от електронните степени на свобода, различните най-често използвани отправни системи и представянето на хамилтониана в тях. Дефинират се многоканалната задача, към която се свежда уравнението на Шрьодингер при разлагане по базис от електронни състояния, някои приближени методи за решаването ѝ, и областта на приложимостта им.

В **Глава 3** са изложени основите на теорията на ъгловите моменти на двуатомна молекула, различните схеми на свързване между тях и съответстващата им класификация на Хунд, и са описани симетриите (точни и приближени) на хамилтониана. Дефинирани са квантовите числа, с които се бележат стационарните състояния на молекулния хамилтониан.

Глава 4 съдържа подробно изложение на пресмятанията на матричните елементи на операторите на молекулни взаимодействие и на свързващите оператори в хамилтониана на двуатомна молекула. Пресмятанията са проведени с използването на формализма на неприводимите сферични тензорни оператори, което позволява по естествен начин да се изведат правилата на отбор за квантовите числа на свързаните компоненти на вълновата функция. В същия формализъм са пресметнати и матричните елементи на диполния електричен момент на молекулите, и са получени явни изрази за интензитета на стимулирани от външно монохроматично електромагнитно поле E_1 -преходи между стационарни състояния чрез т.нар. „сила на линията“ или коефициентите на Айнщайн. Изложението в глава 4 показва доброто разбиране от страна на докторанта на квантово-механичното описание на спектъра на двуатомните молекули и, в частност, на тензорния формализъм. Със събраните на едно място явни изрази, съдържанието на тази глава може да бъде и ценно помагало при друго подобни пресмятания, но за тази цел е необходимо да бъдат отстранени някои технически пропуски, като пропуснати или погрешно изписани индекси на тензорите, и др.

В **Глава 5** е направен подробен обзор на изчислителните методи, най-често ползвани при изследване на спектъра на двуатомни молекули, с акцент върху методите, които докторантът прилага в собствените си изследвания. Последователно са разгледани три

основни задачи: пресмятане на кривите на потенциална енергия, решаване на стационарното уравнение на Шрьодингер за спектъра на двуатомни молекули, и решаване на обратната спектроскопична задача.

По първата от тези задачи в **Раздел 5.1** са разгледани, по реда на нарастваща точност (и сложност), параметризацията на Dunham, полукласически подход, итерационна процедура за последователно уточняване на функционалната форма, и (съвсем накратко) ab initio квантово-химични методи, както и няколко моделни потенциали.

Методите за числено решаване на стационарното уравнение на Шрьодингер са разгледани в **Раздел 5.2** на примера на едноканалната задача, като е показано как те се обобщават в многоканалния случай. Изложението е фокусирано върху метода на Фурие и някои негови модификации, като са приведени в явен вид матричните елементи на хамилтониана на молекулата в съответния базис. Съвсем накратко е споменат като възможност и методът на крайните разлики.

В **Раздел 5.3** е формулирана обратната спектроскопична задача, и е описана итеративна процедура за пресмятането на неизвестните параметри в произволна параметризация на потенциалите и свързващите оператори в молекулния хамилтониан чрез минимизиране на разликата между експериментално измерените енергетични нива и нивата, пресметнати с моделния хамилтониан. Чрез линеаризация процедурата е сведена до линейна задача. Изложението съдържа подробно описание на метода на разлагане по сингулярни стойности, използван за регуляризиране на тази линейна задача, която в повечето случаи е силно изродена.

Глава 6 съдържа описание на разработения от докторанта софтуерен продукт за пресмятане на нивата на енергия и спектъра на двуатомни молекули. Софтуерът е написан на езика Python, но използва и прекомпилирани модули, които значително повишават бързодействието на продукта. Създадена е и частично паралелизирана версия, използваща MPI, която е в процес на усъвършенстване; в процес на разработка е и графичен интерфейс към програмата. Пълният текст на програмата е публикуван в специализиран сайт за програмни продукти със свободен достъп. Описани са опциите за избор измежду описаните в Глава 5 изчислителни методи, както и предимствата и ограниченията върху ефективността им в зависимост от спецификата на задачата. Някои от основните и важни характеристики на програмния продукт (бързодействие, сходимост като функция на размерността на базиса, и др.) са илюстрирани с примери от пресмятанията на молекулите CO (едноканална задача) и Rb₂ (двуканална задача). В заключението към **Глава 6** са очертани перспективите за по-нататъшно надграждане на софтуера чрез включване към модела на физически явления, които до момента не са разгледани.

В **Глава 7** са подробно изложени собствените резултати на докторанта по описание на спектъра на двуатомната молекула Rb₂ и нейните изотополози, получени с използване на разгледания в Глава 6 програмен пакет. Молекулата е предмет на много предишни изследвания и представлява интерес заради близостта на някои електронни състояния със силна свързаност помежду им, като например двойката $5^1\Sigma_u^+$ и $5^1\Pi_u$. Представено е състоянието на теоретичните и експериментални изследвания към момента и подробно е разгледан експерименталният метод на поляризационната спектроскопия. Моделният хамилтониан на молекулата Rb₂ включва свободни параметри във функционалния вид на

свързващия оператор и електронните терми, чиито стойности са пресметнати по описаната в Глава 4 процедура чрез фитиране на експерименталните данни. За числено решаване на двуканалното уравнение на Шрьодингер е приложен описаният в Глава 4 „sinc колокационен метод“. Получените резултати за нивата на енергия и за енергията и интензитета на спектралните линии на E1-преходи богато илюстрирани и задълбочено интерпретирани.

В **Глава 8** са представени резултатите от пресмятанятията от докторанта на спектъра на молекулата NiH и нейните изотополози, представляващи и значителен астрофизичен интерес. Специфика на задачата е наличието на три ниско възбудени почти изродени електронни състояния и силното смесване между съответните ро-вибрационни състояния. Подобно на изложението в Глава 7, направен е обзор на изследванията на молекулата до момента и преглед на наличните експериментални данни. Моделният хамилтониан включва три терми и няколко свързващи оператори. Матричните елементи са пресметнати в базис, съответстващ на случай (a) по Хунд. Стационарното уравнение на Шрьодингер е сведено до пет-канална задача; за численото му решение и избран методът на Фурие, разгледан в Глава 4. Заради големият брой свободни параметри в моделния хамилтониан, към решаването на обратната задача е подхотено чрез последователно разширяване на кръга на оптимизираните величини, до намирането на оптималните стойности на всичките (от порядъка на 80) нелинейни параметри. Изследвани са и са сравнени с резултатите на други автори получените криви на потенциална енергия, както и радиалната зависимост на матричните елементи на спин-орбитално и ротационно свързване.

Двете **Приложения** съдържат извод на матричните елементи на оператора на кинетична енергия на ядрата в отпавна система, свързана с молекулата, и примерна програма на езика Python.

Списъкът с използвана литература съдържа 156 заглавия.

В положителната си оценка за дисертационния труд ще отделя четири момента.

5а. Глави 1-5 имат обзореи характер, и са свидетелство за задълбочените познания на докторанта в областта на молекулната спектроскопия.

5б. Въз основа на описаните в Глава 6 опции и приведените числени данни считам, че разработеният от докторанта програмнен пакет е високоефективен и с приложимост към широк кръг проблеми от спектроскопията на двуатомните молекули. Написан е на съвременен ниво, с добро познаване на предимствата и недостатъците на различни изчислителни методи и с рационално използване на ресурсите на общодостъпни компютри. Впечатляващо свидетелство за ефективността му дават сравненията на пресметнатите коефициенти на спонтанно излъчване на Айнщайн в основното състояние на молекулата CO със стойностите от базата данни HITRAN, и сравнението на пресметнатата интензивност на спектрални линии в KCs с експериментално измерената. Заслужава да се подчертае, че текстът на програмата е публикуван в специализиран сайт със свободен достъп, напълно в съгласие с утвърдената практика за „Отворена наука“.

5в. Резултатите в Глава 7 представляват самостоятелен принос в спектроскопията на двуатомната молекула Rb₂. Получени са уточнения на радиалната зависимост на

свързващите оператори, които водят до по-добро съгласие с експеримента. Показан е по убедителен начин ефектът от отчитане на връзката между канали: различието на пресметнатите в двуканално приближение няма на енергия се отличават от измерените е на порядък по-малко, отколкото в едноканалния случай.

5г. Резултатите в Глава 8 са значителен принос в спектроскопията на двуатомни молекули и убедително свидетелство за ефективността на разработените от докторанта теоретичен подход и изчислителен апарат при многоканални задачи. Възпроизведени са над 700 нива на трите изотополози на никела, при средно квадратично отклонение от експерименталните данни от порядъка на 0.01 cm^{-1} .

Характерът на научните приноси на докторанта следва да се определят като обогатяване на съществуващи знания.

Дисертацията се основава на 4 публикувани труда – 3 в списанието „Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer“ с импакт-фактор 2.3 (квартил Q2), на две от които докторантът е първи автор, и един доклад на международна конференция, публикуван в пълен текст в поредица на AIP.

Получените от докторанта резултати вече са намерили отражение в трудовете на други автори, работещи в областта на молекулната спектроскопия. Свидетелство за това са намерените от мен в базата Webofknowledge 12 цитирания на трудовете в дисертацията; пред вид консервативния подход в тази база данни, може да се предположи, че реално цитиранията са повече от 12. В същия смисъл следва да се посочи също включването на докторанта в международни колективи, работещи по тази тематика.

Дисертацията е написана на добър английски език.

6. Критични бележки и препоръки.

Основните ми критични бележки са по повод на погрешно изписани формули и математични изрази, които обаче не оставят съмнение, че се касае именно за технически пропуски. Няколко примера

6.1 Във формули (2.23-2.24) в определението на матричните елементи W_{ij} неправилно е включена и радиалната вълнова функция ξ_j .

6.2 Формула (4.1) съдържа погрешни числови коефициенти; на същата страница 39 има пропуснати две цитирания на източник.

6.3 В изразите за ротационния хамилтониан в част 4.1.2 има ред неточности, свързани с индекса q на компонентите на използваните сферични тензори при разписване на скаларните произведения. Бих искал на защитата да бъдат показани изразите за ротационния хамилтониан, в които тези неточности са отстранени. Имам и няколко други въпроси, на които бих искал да получа отговор на защитата:

6.4 На стр. 67, в параграфа след формула 5.18 се посочва, че неизвестните коефициенти в разлагането на вълновата функция по краен базис се определят чрез

минимизиране на функционал, определен като интеграл от разликата между точната и приближената вълнови функции. Как това се реализира, когато точната функция не е известна?

6.5 В раздел 5.3.1, в описанието на нелинейния метод на най-малките квадрати се разглежда итерационна процедура (5.46) за уточняване на решенията на задачата за минимизиране на сумата от квадратични отклонения с пренебрегване на хесиана. Тази процедура ли е реално вложена в програмния продукт, или е използван друг алгоритъм, който няма добре известните недостатъци на (5.46).

6.6 Като една от опциите за решаване на многоканалното радиално уравнение на Шрьодингер, в раздел 5.2.3 е посочен методът на крайните разлики. Прилаган ли е той към някоя от разглежданите в дисертацията задачи, и какви са резултатите от сравнението по бързост и точност с другите алгоритми, включени в програмния продукт?

7. Лични впечатления от кандидата нямам.

8. Заключение

След като се запознах с представените дисертационен труд, автореферат и другите материали, и въз основа на направения анализ на тяхната значимост и съдържащи се в тях научни и научно-приложни приноси, **потвърждавам**, че научните постижения отговарят на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за приложението му и съответния Правилник на СУ „Св. Климент Охридски“ за **придобиване на образователната и научна степен „доктор“**. В частност, кандидатът удовлетворява минималните национални изисквания в професионалното направление и не е установено плагиатство в дисертационния труд, в автореферата и в научните трудове.

Давам своята **положителна** оценка на дисертационния труд.

II. ОБЩО ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на гореизложеното, **препоръчвам** на научното жури да присъди **образователната и научна степен „доктор“** в професионално направление **4.1 Физически науки (Физика на атомите и молекулите)** на **Илвие Илханова Хавальова**.

31.10.2023 г.

Изготвил рецензията:

Професор доктор на науките Димитър Бакалов