

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ломачука Юрия Вячеславовича "Метод расчета химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров" представленной на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук по специальности 01.04.02 «теоретическая физика»

Измерение химических сдвигов (ХС) рентгеновских эмиссионных линий в ряду соединений тяжелого элемента является мощным экспериментальным методом определения зарядового (химического) состояния атома в соединении. Этот метод развивался в различных экспериментальных группах, в том числе в ПИЯФе (в группе проф. О.И. Сумбаева), в СПбГУ (в группе проф. Л.Л. Макарова), в университете г. Ляйпцига (в группе проф. А. Майзеля), в Калифорнийском технологическом институте (в группе prof. F. Boehm) и т.д. Интерпретация экспериментальных результатов ХС основывалась на предположении о том, что ХС рентгеновской линии атома линейно или линейно-квадратично зависит от заряда атома в соединении. Таким образом, измерение ХС эмиссионных рентгеновских линий дает возможность определять заряды атомов в соединениях. Для определения коэффициентов линейной (или линейно-квадратичной) зависимости ХС от зарядов и заселенностей валентных оболочек необходимо использовать результаты теоретических расчетов. Теоретические значения этих коэффициентов конечно зависят от модели, использованной в расчетах.

Обычно в расчетах используется так называемая модель "свободного атома-иона", согласно которой ХС рентгеновской эмиссионной линии между остовными оболочками излучающего атома (иона) возникает вследствие изменения заселенностей валентных орбиталей атома при переходе от одного соединения к другому. Иными словами, в этом подходе пренебрегается влиянием внешнего кристаллического поля на величину энергии рентгеновской эмиссионной линии. Расчеты ХС в приближении «свободного атома-иона», как правило, качественно неплохо коррелирует с экспериментальными данными, но количественное согласие в отдельных случаях нарушается. Одним из основных достоинств работы Ю.В. Ломачука является формулировка более точной модели, учитывающей влияние кристаллического поля.

Для получения простой линейной или линейно-квадратичной зависимости ХС от заселенностей валентных орбиталей обычно используется одно из двух, на первый взгляд, противоречащих друг-другу приближений. Из соображений простоты рассмотрим пример, в котором ХС рентгеновской линии возникает при удалении одного электрона из валентной оболочки нейтрального атома, т. е. при ионизации атома. *Основной вопрос сводится к тому, можно или нет пренебречь релаксацией электронных оболочек при создании вакансий в 1s- и 2p- оболочках атома (иона), которые возникают в процессе рентгеновского перехода и можно ли пренебречь релаксацией электронных оболочек при изменении удалении электрона из валентных оболочек.*

1) Первый подход основан на предположении о том, что за время рентгеновского перехода орбитали атом-иона не успевают отрелаксировать и их можно считать замороженными. Тогда согласно теореме Купманса энергию рентгеновской линии можно рассчитывать как разности одноэлектронных энергий остовных уровней. *Величина ХС в этом случае определяется как разность энергий двух рентгеновских линий*, рассчитанных для атома и иона с учетом электронной релаксации, обусловленной процессом ионизации. Это приближение приводит к простой линейной зависимости ХС от заряда и заселенностей валентных орбиталей. Такой подход использовался в расчетах ХС методами Дирака-Фока-Слейтера в группе О.И. Сумбаева (расчеты И.М. Банд, М.Б. Тржасковской и В.А. Фомичева), а также в группе профессора F. Boehm.

2) Во втором подходе, наоборот, учитывается полная релаксации электронных оболочек начального и конечного состояний в процессе рентгеновского перехода, т. е. учитывается влияние остовных вакансий. Однако, в этом подходе пренебрегают релаксацией орбиталей при изменении зарядового состояния атома-иона. Тогда, согласно теореме Купманса ХС

рентгеновской линии, который возникает при удалении одного валентного электрона, представляет собой разность одноэлектронных валентных энергий, рассчитанных с дырками в начальном и в конечном состояниях. В этом случае ХС также имеет простую линейно-квадратичную зависимость от заселенностей валентных орбиталей. Метод был предложен Р.И.Каразей (университет г.Вильнюса) и использовался в группах Л.Л. Макарова (СПбГУ) и проф. А. Майзеля (университет г. Лейпцига).

Согласно переместительной теореме Далгарно оба подхода в низших порядках теории возмущений являются эквивалентными. Однако в более высоких порядках они различаются. Опыт расчетов показывает, что эта разница в отдельных случаях может быть значительной. Насколько я понял из чтения автореферата, автор использовал первый подход, в котором не учитывается релаксация электронных оболочек, обусловленная наличием вакансий в 1s- и 2p-оболочках. Если это действительно так, то я думаю, что в работе следовало бы исследовать ошибку, вносимую этим приближением.

В заключение, я должен отметить, что данная работа является очень интересным научным исследованием. Очень важным ее достоинством является создание нового метода расчета ХС рентгеновских эмиссионных линий, который позволяет выйти за рамки приближения «свободного атома-иона». Я считаю, что автор диссертации Ломачук Юрий Вячеславович безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Доктор физ.-мат. наук

/И.И. Тупицын/

Подпись Тупицына И.И. заверяю,
Начальник отдела кадров НЗ

/Маштепа Н.И./

22 февраля 2016 года.

Адрес: Россия, 198504, г. Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, д. 1,
кафедра квантовой механики физического ф-та СПбГУ
Тел: +7 (812) 428 45 52
e-mail: tup@pcqnt1.phys.spbu.ru