

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Марковича Богдан Михайловича

**«КВАНТОВО-СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС РІВНОВАЖНИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТА ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНИХ
МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМАХ»,**

поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.02—теоретична фізика

у спеціалізовану вчену раду Д 35.156.01

при Інституті фізики конденсованих систем НАН України

На сьогоднішній день внаслідок бурхливого розвитку нанотехнологій, експериментально виявлених відмінностей між властивостями металевої наноструктури та її об'ємними властивостями перед теоретичною фізикою, зокрема, перед фізикою конденсованого стану речовини, стоїть один з викликів, який полягає у необхідності побудови послідовної мікроскопічної теорії просторово обмежених металевих систем. Внаслідок відсутності трансляційної симетрії таких систем теоретичне дослідження їх рівноважних та нерівноважних властивостей є надзвичайно складним. Найбільших успіхів у дослідженні електронних властивостей просторово обмежених металів було досягнуто за допомогою теорії функціонала густини, проте за своєю суттю вона є одночастинковим підходом, в якому відсутня однозначна методика побудови необхідних функціоналів енергії. Зазначена методика ґрунтується на ідеї обмінно-кореляційної дірки. Для опису нерівноважних процесів в просторово обмежених електрон-атомних систем найчастіше використовується часовозалежна теорія функціонала густини, яка продемонструвала значні досягнення; проте, в основі цієї теорії лежить така ж ідея, як у теорії функціонала густини, внаслідок чого обидві теорії мають спільні проблеми.

У зв'язку з цими актуальними проблемами у дисертаційній роботі Марковича Б. М. поставлена мета: побудова квантово-статистичної теорії

рівноважних характеристик просторово обмежених неперехідних металів та реакційно-дифузійних процесів на їх поверхнях.

Дисертаційна робота Марковича Б. М. складається зі вступу, огляду літератури, шести розділів оригінальних досліджень, висновків, списку використаної літератури та шести додатків.

Перший розділ є оглядом літератури, який стосується основних проблем, що розглядаються в дисертаційній роботі. Розглянуто модель напівобмеженого «желе», яка в подальшому використовується як базисна, методи функціонального інтегрування та нерівноважного статистичного оператора Зубарева.

У другому розділі побудовано послідовну квантово-статистичну теорію простого металу з поверхнею поділу «метал–вакуум», яка розглядається у межах моделі «желе». Отримано аналітичний вираз для термодинамічного потенціалу, для розрахунку якого визначальним є ефективний потенціал міжелектронної взаємодії. Показано, що у певних наближеннях термодинамічний потенціал можна подати у вигляді функціоналу від унарної та бінарної функцій розподілу електронів. Розраховано унарну функцію розподілу електронів для модельного поверхневого потенціалу у вигляді прямокутного потенціального бар'єру скінченної висоти, яка вибирається з мінімуму поверхневої енергії як функції висоти бар'єру. Отримані значення поверхневої енергії є додатними у всій області концентрацій, які характерні для металів, а в області малих концентрацій співпадають з результатами розрахунків за допомогою метода функціонала густини та задовільно узгоджуються з експериментальними даними для простих металів. Крім того, у цьому розділі досліджено вплив кулонівської взаємодії між електронами на унарну функцію розподілу електронів та віддаль від поверхневого потенціалу до площини поділу. Показано, що кулонівська взаємодія приводить до зростання цієї віддалі та нелінійної поведінки відносно радіуса Вігнера–Зейтца (тоді як для

невзаємодіючої системи вона є лінійною), та приводить до зростання періоду загасаючих коливань унарної функції розподілу в глибині металу.

У третьому розділі досліджено металеву плівку в межах моделі «желе» з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, моделюючи поверхневий потенціал прямокутною потенціальною ямою. Знайдено аналітичний вираз для ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії, розраховано хімічний потенціал та віддаль між площиною плівки і потенціальною стінкою безмежної висоти для різних значень радіуса Вігнера–Зейтца. Хімічний потенціал знайдено як розв’язок нелінійного рівняння, яке отримане за допомогою методу функціонального інтегрування, що розвинутий у попередньому розділі. Досліджено залежність розрахованих величин від товщини плівки та показано, що врахування кулонівської взаємодії між електронами приводить до значного зменшення хімічного потенціалу та збільшення віддалі між площиною плівки і потенціальною стінкою безмежної висоти, а також до збільшення амплітуд їх осциляцій, тобто до посилення квантово-розмірного ефекту. Показано, що зі зростанням товщини плівки хімічний потенціал прямує до хімічного потенціалу необмеженого металу в моделі «желе», а ця віддаль прямує до значення, яке отримане у попередньому розділі для напівобмеженого «желе». Вперше показано, що правильне врахування умови електронейтральності при розрахунку хімічного потенціалу та роботи виходу для тонкої металевої плівки, яка знаходиться у вакуумі та на підкладі, у межах моделі невзаємодіючих електронів, що перебувають у полі несиметричної потенціальної ями, приводить до фізично правильних результатів, а саме: зі зростанням товщини плівки хімічний потенціал та робота виходу прямують до своїх об’ємних значень.

У четвертому розділі, використовуючи модель напівобмеженого «желе» як базисну систему та теорію збурень за різницеvim потенціалом, послідовно розвинуто теорію збурень для просторово обмеженого металу, який може описуватися нелокальними псевдопотенціалами. Велику статистичну суму та s -

частинкові функції розподілу електронів напівобмеженого металу подано у вигляді розвинення за степенями цього потенціалу. Показано, що нелокальність псевдопотенціалу приводить до необхідності розрахунку недіагональних елементів матриці густини електронів. Розраховано та досліджено ефективні потенціали парної міжіонної взаємодії та електрон–іонної взаємодії для усієї області зміни іонних координат, тоді як зазвичай використовують асимптотику на великих віддальх з певними параметрами. Досліджено вплив площини поділу та різних апроксимацій поправки на локальне поле на ці ефективні потенціали. Для деяких напівобмежених металів у першому порядку за різницеvim потенціалом чисельно розраховано унарну функцію розподілу електронів, а також досліджено вплив зовнішнього постійного електричного поля на розподіл електронної густини вуглецю.

У п'ятому розділі для опису електродифузійних процесів в електронній підсистемі напівобмеженого металу застосовано метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва, коли єдиним параметром скороченого опису є нерівноважне середнє значення густини електронів. Для такої системи розраховано квазірівноважну статистичну суму для випадку локального псевдопотенціалу електрон–іонної взаємодії в металі у гауссовому та вищих наближеннях за динамічними електронними кореляціями. На цій основі отримано вирази для нерівноважного статистичного оператора у гауссовому та наступному за ним наближеннях за динамічними електронними кореляціями, що дає можливість вийти за межі лінійного наближення за електрохімічним потенціалом. У відповідних наближеннях для нерівноважного статистичного оператора отримано узагальнені рівняння переносу для нерівноважного середнього значення густини електронів, які можуть застосовуватись для опису сильно нерівноважних процесів в електронній підсистемі напівобмеженого металу. Застосовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва, описано в'язко-еластичні процеси в електронній підсистемі напівобмеженого металу, коли параметрами скороченого опису є нерівноважне

середнє значення густини електронів та густини їх імпульсу. Отримано узагальнені рівняння нелінійної гідродинаміки для нерівноважних середніх значень густин електронів та їх імпульсу, які можуть застосовуватись для опису сильно нерівноважних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу.

У шостому розділі запропоновано статистичний підхід узгодженого опису реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» із використанням методу нерівноважного статистичного оператора в статистиці Рені. Отримано узагальнені рівняння переносу для середніх нерівноважних значень густин неадсорбованих та адсорбованих атомів для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» у статистиці Рені. Ці рівняння є нелінійними та просторово неоднорідними, вони можуть описувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси в системі. Сформульовано квантово-статистичну теорію в'язко-реакційно-дифузійних процесів для системи «метал–протоні–адсорбат–газ». Отримано узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними процесами для атомів–протонів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними процесами для адсорбованих на поверхні металів атомів у каталітичних процесах. Для слабо нерівноважних процесів вони трансформуються у замкнену систему рівнянь переносу, на основі якої отримано систему рівнянь для часових кореляційних функцій основного набору параметрів скороченого опису. У межах запропонованого статистичного підходу для побудови реакційно-дифузійних рівнянь проведено розрахунок розробленої моделі процесу оксидації чадного газу на поверхні платинового каталізатора для випадку скінченної десорбції продукту реакції CO_2 . Отримано просторово-часові періодичні хімічні коливання поверхневих покриттів CO , O та частки поверхні неперебудованої структури (1×1) . Встановлено, що скінченна швидкість десорбції CO_2 незначно впливає на характер коливної поведінки. Внаслідок

цього під час моделювання процесу окиснення чадного газу на поверхні платинового каталізатора десорбцію CO_2 можна вважати миттєвою. Запропоновано новий підхід для розрахунку площі поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів у полі вістря детектора, який полягає у поєднанні класичного опису процесу наближення атома до вістря та квантового опису процесу іонізації атома, що дало змогу отримати співмірні з експериментальними даними значення площей поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів гелію для різних температур.

У цьому розділі за допомогою методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева в статистиці Рені знайдено загальний розв'язок рівняння Ліувілля у дробових похідних. Використовуючи знайдений розв'язок, отримано узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних. Для математичного моделювання процесів переносу носіїв заряду в мультишарових структурах, що характеризуються фрактальною структурою, побудовано узагальнені рівняння електродифузії у дробових похідних, виходячи із рівняння Ліувілля у дробових похідних та використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева та ентропію Рені. Для пояснення діаграм Найквіста, які експериментально отримані для системи GaSe з інкапсульованим β -циклодекстрином, на основі субдифузійного рівняння Кеттано проведено математичне моделювання субдифузійного імпедансу в електролітичній системі.

Висновки на належному рівні підсумовують одержані в дисертації результати та їх наукове значення.

Дисертаційна робота Марковича Б. М. є завершеним науковим дослідженням, в якому отриманні цінні наукові результати, проте є певні зауваження:

- 1) варто було б розрахувати на основі ефективного потенціалу міжіонної взаємодії механічні напруження біля поверхні металу та перебудову приповерхневих іонних шарів;

- 2) не враховано дискретність іонної підсистеми для металевої плівки;
- 3) варто було б дослідити вплив поправки на локальне поле на поверхневу енергію, роботу виходу.

Однак наведені вище зауваження не впливають на загальне високе враження від дисертаційної роботи Марковича Б. М. і не знижують її наукової цінності. Дисертація є цілісним та завершеним науковим дослідженням. Результати проведених досліджень викладені послідовно та чітко. Дисертант проявив свою високу наукову ерудицію, вміння ставити і розв'язувати складні та актуальні наукові задачі. Теоретичне значення і практична цінність основних положень, результатів і висновків дисертаційної роботи не викликають сумніву.

Анотеза дисертації повністю і правильно відображає її зміст. Усі положення, результати і висновки дисертаційної роботи повністю опубліковані у наведених у ній та анотезі наукових статтях.

Вважаю, що дисертаційна робота Марковича Б. М. на тему «Квантово-статистичний опис рівноважних характеристик та дифузійних процесів у просторово обмежених металевих системах» відповідає паспорту спеціальності 01.04.02 – теоретична фізика та пп. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., а її автор Маркович Богдан Михайлович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика.

Доктор фізико-математичних наук,
професор, старший науковий співробітник
Інституту високих технологій
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка

Репецький С. П.

С. П. Репецький
С. П. Репецький
Репецький С. П. засвідчує
Репецький С. П. 12.08.19.

