

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертацію **Богдана Михайловича МАРКОВИЧА**

«Квантово-статистичний опис рівноважних характеристик та дифузійних процесів у просторово обмежених металевих системах»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика

Дисертаційна робота Б.М. Марковича стосується кількох цікавих проблем сучасної теорії багаточастинкових систем: статистико-механічних обчислень для моделей желе колективізованих електронів металу за наявності просторового обмеження (геометрія півпростору, плівки чи сфери), поширенні методу нерівноважного статистичного оператора Зубарєва на випадок фрактальних вимірностей, коли замість функціоналу ентропії Шенона використовують функціонал ентропії Рені, чи на випадок, коли рівняння Ліувіля містить дробові похідні, а також застосуванні теорії до конкретних фізичних ситуацій (робота виходу з металічної плівки, скануючий гелієвий мікроскоп, процеси переносу в середовищах з фрактальною структурою тощо). З одного боку, дисертант намагається отримати спостережувані макроскопічні характеристики з мікроскопічних уявлень, використовуючи статистичну механіку. З другого боку, дисертант тлумачить експериментальні дані, спираючись на феноменологічні теорії, які виникають з мікроскопіки (наприклад, моделювання електропровідності в складних системах електроліт-електроди).

У першому оригінальному розділі (розділ 2) побудовано статистико-механічну теорію напівобмеженого електронного желе, яке моделює простий метал у півпросторі, що межує з вакуумом. Ці дослідження торкаються проблеми додатності поверхневого натягу (поверхнева енергія на одиницю площі); поверхневий натяг у деяких теоріях може ставати від'ємним при великих електронних густинах, як вважають, через заміну дискретного розподіленого заряду іонів у кристалічній гратці однорідним фоном. У дисертації застосовується метод колективних змінних і функціонального інтегрування, використовується невзаємодіюча електронна система як базис, пропонується простий підхід до врахування поправки на локальне поле. Розраховано наближено великий термодинамічний потенціал взаємодіючої електронної системи, отримано рівняння для хімічного потенціалу, обчислено об'ємний і поверхневий внески у внутрішню енергію, а також ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії. Завжди додатній поверхневий натяг порівняно з результатами розрахунків інших авторів і з експериментальними даними для низки металів, див. рис. 2.6 у дисертації. Цей рисунок свідчить, що проста модель желе може пояснити поверхневі

властивості взаємодіючих електронів для досить широкої області густин, притаманних тому чи іншому металу.

У розділі 3 розглянуто цю ж саму модель електронної системи, але для геометрії двовимірної плівки з товщиною l_{slab} . Товщина плівки виявляється важливим параметром у цій задачі. Так хімічний потенціал для заданої густини чи значення радіуса Вігнера-Зайтца $r_s=(3V/(4\pi N))^{1/3}$ осцилює із зміною l_{slab} , див. рис. 3.3 у дисертації. При цьому період осциляцій нагадує еспериментальні дані для платинової плівки, провідність якої виміряна при рості плівки [G.Fisher et al., Phys. Rev. B **22**, 6065 (1980)]. Інший теоретичний результат розділу 3, який можна порівняти з експериментом – робота виходу електронів для алюмінієвої плівки, див. рис. 3.13 у дисертації. Робота виходу осцилює із зміною товщини плівки l_{slab} , досягаючи значення роботи виходу для об'ємного зразка лише при певних товщинах плівки. Цю залежність можна погодити і з результатом розрахунку для l -шарової плівки ($l=1,2,3,\dots$), і з результатом вимірювань [P.J.Feibelman and D.R.Hamann, Phys. Rev. B **29**, 6465 (1984)].

Розділ 4 використовує модель напівобмеженого електронного желе як базисної системи для побудови моделі напівобмеженого металу, в якій додатній заряд іонів вже зосереджений у вузлах ґратки. Велика статистична сума моделі напівобмеженого металу розраховується пертурбативно за так званим «різницеvim потенціалом», а потенціал взаємодій між електроном та іоном змодельовано модельним псевдопотенціалом (зокрема, і локальним псевдопотенціалом Краско-Гурського). Розроблена теорія дозволяє знайти просторовий розподіл електронної густини поблизу чи на поверхні металу, див. рис. 4.8-4.10 і 4.12 у дисертації.

Наступні три розділи мають відношення до нерівноважної статистичної механіки. Розділ 5 стосується виведення рівнянь дифузії і гідродинаміки взаємодіючих електронів у моделі желе методом нерівноважного статистичного оператора Зубарєва, див. рівняння (5.44) і (5.45). Розділ 6 стосується реакційно-дифузійних процесів у випадку фрактальної вимірності; тут для виведення методом нерівноважного статистичного оператора Зубарєва узагальнених рівнянь переносу (тобто, макроскопічних рівнянь, що описують процеси на поверхні) виходять з функціоналу ентропії Рені з параметром $q \neq 1$. Знайдені рівняння дифузії, коли відбуваються також і хімічні реакції, можна звести до рівнянь дифузії Катанео із скінченою швидкістю поширення (Cattaneo, 1948), які вже використовувалися при моделюванні хімічних реакцій. Розвинутий формалізм випробувано на аналізі

оксидзації чадного газу CO на поверхні платиногового каталізатора (розділ 6.6 і рис. 6.1-6.4 у цьому розділі). У розділі 6 приведено розв'язок задачі про розсіяння іонізованих атомів гелію на вістрі детектора (вістря трактується у межах моделі сферичного електронного желе), хоча цей матеріал і не стосується нерівноважної статистичної механіки. Обчислення важливе для знаходження ймовірності іонізації атома гелію в залежності від температури (рис. 6.9 у дисертації) і може бути перевірене експериментально [J.Piskur et al., Applied Surface Science **254**, 4365 (2008)]. Нарешті розділ 7 стосується рівнянь дифузії типу Катанео з дробовим похідними; рівняння дифузії з дробовими похідними дозволяє пояснити відхилення від лінійного з часом зростання середньоквадратичного зміщення (аномальна дифузія), а модифікація Катанео усуває нефізичну властивість безмежної швидкості поширення. У дисертації показано, як такі рівняння переносу можна вивести методом нерівноважного статистичного оператора Зубарєва, виходячи з рівняння Ліувіля з дробовими похідними (містить параметр $\alpha \neq 1$). Виведення використовує функціонал ентропії Рені (містить параметр $q \neq 1$ у випадку фрактальних вимірностей), а також наближення із скінченим часом релаксації $t \neq 0$, що веде до рівнянь дифузії Катанео. Така теорія, застосована до реакційно-електродифузійних процесів у системі електроліт-електроди, пояснює звідки виникають феноменологічні рівняння, як-от рівняння (7.49). Рівняння (7.49), доповнене початковими та крайовими умовами та певним набором вільних параметрів, використано далі до пояснення експериментально побудованої діаграми Найквіста для переносу заряду у складній системі (матриця GaSe з інкапсульованим бета-циклодекстерином; різні концентрації бета-циклодекстерину; у темряві – при освітленні; у зовнішньому магнітному полі), див. рис. 7.1 у дисертації. Для цього обчислено дійсну і уявну частину відношення фур'є-образу концентрації електричного заряду до фур'є-образу потоку електричного заряду (див. стор. 266 у дисертації). Приведені на рис. 7.2-7.4 діаграми Найквіста свідчать про застосовність розвинутого підходу до пояснення складних процесів переносу електричного заряду у матриці GaSe з інкапсульованим бета-циклодекстерином.

При вивченні дисертації у мене виникали питання, зауваження і т.д. Було б цікаво почути відповіді та коментарі дисертанта з цього приводу під час захисту.

1. Перше зауваження – про модель електронного желе в оглядовому розділі 1, скажімо, про матеріал навколо рівняння (1.5). Тут не пояснено про спін електрона (а у розділах 6 і 7 іде мова і про вплив зовнішнього магнітного поля), не обговорено зв'язок з моделлю Габарда чи моделлю Фермі рідини. Вважаю, що такий матеріал

допоміг би краще зрозуміти область застосовності отриманих у дисертації результатів.

2. У розділі 2 «показано, що у певних наближеннях термодинамічний потенціал можна подати у вигляді функціоналу від унарної та бінарної функції розподілу електронів» (стор. 56). Чи не суперечить це першій теоремі Гогенберга-Кона про те, що енергія основного стану є єдиним (однозначним) функціоналом електронної густини [P.Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)]?

3. На рис. 2.6 приведено залежність поверхневого натягу від густини. Теорія електронного желе «працює» і для малих електронних густин, які відповідають перехідним металам, хоча для перехідних металів важливі міжелектронні взаємодії іншого типу (кореляції Габарда). Як це пояснити?

4. У розділі 3 (стор. 96) іде мова про зв'язок між (розрахованим) ефективним потенціалом міжелектронної взаємодії та механічними напруженнями. У розділі 4 (стор. 117) іде мова про зв'язок між (розрахованим) хімічним потенціалом і провідністю. Чи дисертант міг би прокоментувати детальніше ці зв'язки?

5. На рис. 3.10-3.13 представлено залежності хімічного потенціалу чи роботи виходу від товщини металічної плівки; залежності мають осциляційний характер. Чи можна пояснити причину цих осциляцій? Чому при певних товщинах плівки реалізуються об'ємні значення хімічного потенціалу чи роботи виходу?

6. У розділі 4 розглядаються іони у вузлах ґратки (стор. 129); ґратка «ховається» у структурний фактор, формула (4.4). А яка саме ґратка використовується далі у конкретних розрахунках? Наприклад, для натрію чи вуглецю? Цікаво, чому візерунки на рис. 4.12 нагадують мотив кагоме?

7. У розділі 5 розвивається нерівноважна теорія зарядів у присутності електромагнітного поля; при цьому нерівноважний статистичний оператор залежить від потенціалів електромагнітного поля. Чи є якісь особливості з ілюстрацією калібрувальної інваріантності електромагнітного поля у нерівноважній теорії багаточастинкових систем?

8. Є питання до рівнянь (6.45)-(6.47) і (6.48)-(6.50) (кінетика Ленгмюра-Гіншелвуда). Чи можна отримати першу систему рівнянь з мікроскопічного розгляду? Що таке ґраткове представлення, у якому записана друга система рівнянь?

9. На рис. 6.9 представлена імовірність іонізації атома гелію як функція температури, див. також формули (6.94) чи (6.95). Про яку температуру тут йдеться?

10. Відзначимо також недоліки у оформленні дисертації. На початку розділу 6.1 бракує пояснювального рисунка для системи «метал-адсорбат-газ», деякі рисунки не мають підписів (наприклад, рис. 3.1 чи рис. 6.8). Є і незначні мовні огріхи. І ще одне, я

писав би «... у просторово обмежених металічних системах», а не «... у просторово обмежених металевих системах».

Говорячи про дисертаційну роботу в цілому, слід підкреслити, що тут зібрано теоретичні побудови, які, з одного боку, розвивають теорію електронного желе і метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева, а з другого боку, застосовні до пояснення конкретних експериментів і, зокрема, таких, які проведені у Національному університеті «Львівська політехніка». Спрямованість на пояснення результатів вимірювань для складних систем, намагання запропонувати експериментаторам обчислення, які прояснюють механізми появи тих чи інших результатів вимірювання, є дуже привабливими рисами цієї дисертації. Важливо також, що у дисертації приведено деталі обчислень (крім тих, що є в основному тексті, окремі обчислення ще зібрані у додатках); це уможливило використання матеріалів для навчання студентів чи аспірантів. Результати дисертації опубліковані у кількох престижних міжнародних журналах (Physical Review B, Journal of Mathematical Physics, Physica A, Ultramicroscopy, Philosophical Magazine і Philosophical Magazine Letters, Journal of Physical Chemistry A), а також були представлені багатьох конференціях і семінарах. Автореферат дисертації правильно і повно відображає зміст самої дисертації.

У підсумку, вважаю, що дисертація Б.М. Марковича «Квантово-статистичний опис рівноважних характеристик та дифузійних процесів у просторово обмежених металевих системах» цілком відповідає всім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженим постановою КМ України від 24 липня 2013 р. №567, щодо докторських дисертацій, а її автор Богдан Михайлович МАРКОВИЧ заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика.

Офіційний опонент

завідувач відділу квантової статистики

Інституту фізики конденсованих систем НАН України,

доктор фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник

О.В. Держко

ПІДПИС О.В. ДЕРЖКА СВІДЧУ

Вчений секретар

Інституту фізики конденсованих систем НАН України

кандидат фізико-математичних наук



Р.С. Мельник