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

Дисертаційна робота Марковича Б. М. присвячена проблемі побудови на основі перших принципів квантово-статистичної теорії рівноважних характеристик просторово обмежених неперехідних металів та реакційно-дифузійних процесів у них. Побудова такої теорії є актуальною з декількох причин. По-перше, незважаючи на значні досягнення фізики конденсованого стану речовини, фактично на початковому етапі свого розвитку залишається мікроскопічна теорія обмежених металевих систем, що, у першу чергу, зумовлено відсутністю трансляційної інваріантності. А така теорія, зокрема, необхідна для пояснення можливих суттєвих відмінностей властивостей обмежених металевих систем від об'ємних властивостей макроскопічного зразка цього ж матеріалу. По-друге, дослідження нерівноважних процесів для просторово неоднорідних електрон–атомних систем є актуальними з огляду на важливість опису процесів дифузії, адсорбції, десорбції, зокрема, для формування наноструктур. Дослідження суб- та супер-дифузійних процесів у різних середовищах виходить за межі статистики Гіббса, тому є важливою побудова статистичного опису дифузійних процесів у інших статистиках, зокрема, Рені, для якої характерні степеневі закони, послідовне виведення рівнянь переносу у дробових похідних для статистичного опису процесів переносу у різних системах, зокрема з фрактальною структурою. Тому розвинення автором при виконанні дисертаційної роботи послідовної квантово-статистичної теорії рівноважних станів та дифузійних процесів у просторово обмежених металевих системах на основі базисного підходу та методів нерівноважного статистичного оператора Зубарєва й функціонального інтегрування є важливим та своєчасним кроком до подальшого розвитку теорії обмежених металевих систем. З огляду на зазначене актуальність тематики досліджень не викликає жодних сумнівів.

Метою досліджень Марковича Б. М. було розроблення квантово-статистичної теорії рівноважних характеристик просторово обмежених

неперехідних металів та реакційно-дифузійних процесів на їх поверхнях. Дисертант сформулював низку конкретних проблем, які необхідно було розв'язати для досягнення загальної мети роботи.

Сама постановка задач, що вирішувались при виконанні дисертаційної роботи, була спрямована на отримання нових наукових результатів. Дійсно, висновки, які зроблено на підставі проведених досліджень, та вичерпний аналіз досягнутих результатів у кожному з розділів дисертації свідчать про те, що вони є новими.

Серед найбільш цікавих та вагомих результатів дисертації слід відзначити здобуті автором аналітичні вирази для термодинамічного потенціалу та структурних функцій розподілу електронів з врахуванням дискретності іонної підсистеми; узагальнені рівняння опису електродифузійних та в'язко-еластичних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу з урахуванням динамічного екранування; узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними процесами для атомів-промоторів на поверхні металу та із реакційно-дифузійними процесами для атомів, що адсорбовані на поверхні металів у каталітичних процесах; узагальнені рівняння переносу у дробових похідних для класичної системи частинок в статистиці Рені з часовою та просторовою нелокальністю.

Дисертаційна робота Марковича Б. М. є, передусім, фундаментальним дослідженням у галузі теоретичної фізики, проте отримані результати мають і перспективи практичного застосування. Так, розвинутий у дисертаційній роботі підхід до розрахунку термодинамічного потенціалу напівобмеженого металу дозволяє ставити та розв'язувати задачі розрахунку термодинамічних характеристик багатоелектронних металевих систем довільної геометрії з коректним урахуванням обмінно-кореляційних ефектів, дискретності іонної підсистеми у довільних порядках за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії. Серед можливих об'єктів його подальшого застосування є малі металеві частинки, металеві кластери та пори в металах. Удосконалена методика розрахунку перерізу іонізованих атомів забезпечила добре узгодження з експериментальними даними для гелію та може бути використана для побудови детекторів інертних газів. Отримані узагальнені рівняння переносу можуть бути застосовані для моделювання та пояснення каталітичних процесів, зокрема, оксидації CO. У такий спосіб запропоновано квантово-

статистичну модель процесів оксидації CO, яка є більш реалістичною за існуючі моделі. Здобуті узагальнені рівняння дифузії типу Кеттано, Максвелла–Кеттано для фрактальних систем можуть бути застосовані для опису та моделювання дифузійних, електро-дифузійних процесів у пористих системах з фрактальною структурою. Розрахунки субдифузійного імпедансу на основі рівняння дифузії типу Кеттано у дробових похідних отримали практичне застосування у поясненні експериментальних даних з імпедансної спектроскопії для мультишарових наноструктур, зокрема, для системи GaSe з інкапсульованим β-CD. Теоретичні та практичні результати дослідження використовуються у навчальному процесі студентів кафедри прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка».

Необхідно відзначити, що достовірність отриманих даних та наукова обґрунтованість висновків дисертаційної роботи базуються на застосуванні відомих методів рівноважної квантової статистичної фізики, методу функціонального інтегрування, методу нерівноважного статистичного оператора Зубарєва, на порівнянні здобутих результатів з експериментальними даними та даними розрахунків інших дослідників; у разі граничного переходу до безмежної системи отримані результати узгоджуються з відповідними відомими результатами для необмежених систем.

Дисертацію виконано відповідно до плану науково-дослідної роботи кафедри прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка» за шістьма держбюджетними темами Міністерства освіти і науки України, повний перелік яких наведено у вступі до дисертації та в авторефераті.

Дисертація Марковича Б. М. складається зі вступу, огляду літератури, шести розділів із викладенням результатів оригінальних досліджень, висновків, списку цитованих джерел і додатків. Дисертаційний матеріал вичерпно проілюстровано рисунками та таблицею, перелік використаних літературних джерел дозволяє повністю зорієнтуватися у проблемі досліджень.

Вступ містить всі необхідні пункти щодо оформлення дисертацій.

Розділ 1 є оглядом літератури за основними проблемами, що вирішуються в дисертаційній роботі. Зокрема, детально розглянуто модель напівобмеженого «желе», яка в подальшому використовується як базисна, метод функціонального інтегрування та методику врахування поправки на локальне поле для цієї моделі, метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва в статистиці Рені.

У **розділі 2** за допомогою методу функціонального інтегрування, використовуючи невзаємодіючу систему як базисну, отримано аналітичний вираз для термодинамічного потенціалу напівобмеженого «желе», на основі якого розраховано внутрішню та поверхневу енергії. Для розрахунку термодинамічного потенціалу визначальним є ефективний потенціал міжелектронної взаємодії, поведінку якого детально досліджено у різних наближеннях. Показано, що у певних наближеннях термодинамічний потенціал та внутрішню енергію можна подати у вигляді функціоналу від унарної та бінарної функцій розподілу електронів.

У **розділі 3** вперше з коректним урахуванням умови електронейтральності розраховано ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії, хімічний потенціал та роботу виходу для тонкої металевої плівки, яка розглядається у межах моделі «желе» та знаходиться у вакуумі або на діелектричному підкладі, та досліджено вплив на них товщини плівки. Виявлено, що врахування кулонівської міжелектронної взаємодії призводить до підсилення осциляційного квантово-розмірного ефекту для хімічного потенціалу електронів металевої плівки. Показано, що коректне врахування умови електронейтральності забезпечує правильну поведінку хімічного потенціалу та роботи виходу.

У **розділі 4**, використовуючи модель напівобмеженого «желе» як базисну, отримано нові аналітичні вирази для термодинамічного потенціалу та s-частинкової функції розподілу електронів напівобмеженого металу з урахуванням дискретності іонної підсистеми. Ці вирази мають вигляд розвинень за степенями «різницевого потенціалу». Показано, що нелокальність псевдопотенціалу призводить до необхідності розрахунку недіагональних елементів матриці густини електронів. Розраховано ефективні потенціали міжіонної та електрон-іонної взаємодій та досліджено вплив на них площини поділу «метал–вакуум» та поправки на локальне поле. Розраховано розподіл електронної густини за наявності площини поділу «метал–вакуум».

У **розділі 5** розвинуто квантово-статистичну теорію опису електродифузійних та в'язко-еластичних електронних процесів напівобмеженого металу з урахуванням дискретності іонної підсистеми металу. Отримано узагальнені рівняння опису цих процесів з урахуванням динамічного екранування. Знайдено нерівноважний статистичний оператор у гаусовому та наступному за ним наближеннях за динамічними електронними кореляціями.

Здобуто 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 **розділі 6** побудовано систему рівнянь для опису взаємодії газової фази з каталітичною поверхнею металу з урахуванням адсорбційних, десорбційних та хімічних реакцій між адсорбованими атомами. Отримано узагальнені рівняння переносу для середніх нерівноважних значень густин неадсорбованих і адсорбованих атомів для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» у статистиці Рені, які у разі q=1 співпадають із рівняннями реакційно-дифузійних процесів у статистиці Гіббса. Здобуті рівняння є нелінійними та просторово неоднорідними, можуть описувати як сильно, так і слабко нерівноважні процеси. Використовуючи ці рівняння, обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів окиснення CO для механізму Ленгмюра–Гіншелвуда на двовимірній поверхні платинового каталізатора, яка враховує скінченність швидкості десорбції продукту окиснення (CO_2) з поверхні каталізатора. Отримано узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними процесами для атомів–промоторів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними процесами для адсорбованих атомів у каталітичних процесах. Розроблено методику розрахунку площі поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів на вістрі польового іонізаційного детектора, що полягає у поєднанні класичного опису процесу наближення атома до вістря та квантового опису процесу іонізації атома. Використовуючи цю методику, розраховано значення площі поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів гелію, які задовільно узгоджуються з експериментальними даними.

У **розділі 7** для класичної системи частинок в статистиці Рені отримано нові узагальнені рівняння переносу у дробових похідних. Для дифузійних процесів здобуто узагальнені рівняння дифузії у дробових похідних, зокрема, узагальнені рівняння дифузії типу Кеттано, Максвелла–Кеттано для систем з часовою та просторовою нелокальністю. На основі узагальненого рівняння електродифузії типу Кеттано для систем з часовою та просторовою нелокальністю розраховано субдифузійний імпеданс для мультишарової системи GaSe з інкапсульованим β-CD, які якісно узгоджуються з

експериментальними даними.

На підставі результатів проведених досліджень автором сформульовано загальні висновки, які в повністю відображають обсяг виконаних досліджень.

Основний зміст дисертаційної Марковича Б. М. викладено в одній монографії, трьох розділах двох монографій, 27 статтях, з яких 17 у фахових наукових виданнях України, 9 у наукових періодичних виданнях інших держав, матеріалах і тезах конференцій, препринті. Зазначений перелік публікацій включає 17 публікацій, які індексовані у Scopus. Усі викладені в дисертаційній роботі оригінальні результати отримано за безпосередньої участі її автора. Автореферат дисертації повністю відображає її зміст.

Дисертаційна робота Марковича Б. М. є завершеним науковим дослідженням, в якому наведено достатні за обсягом та науковою цінністю результати, виконано їх всебічний аналіз. У той же час рецензування за змістом дисертаційної роботи та автореферату поставило деякі питання і зауваження.

1) Не враховано процеси релаксації приповерхневих іонних шарів під час розрахунку розподілу електронної густини.
2) Не враховано вплив поправки на локальне поле в чисельних розрахунках поверхневої енергії, розподілу електронної густини.
3) Дисертантом було здобуто, на мій погляд, дуже важливі вирази для динамічного екранування в обмеженій електронній системі, однак суттєво не були проаналізовані стосовно його впливу на відповідні процеси переносу.
4) Детально не проаналізовано як розвинуті статистичні підходи опису електро-дифузійних та електро-в'язко-еластичних процесів узгоджуються із часово-залежною теорією функціоналу густини.
5) У шостому розділі відсутнє обґрунтування можливості подання узагальненого коефіцієнта дифузії як добутку часової функції пам'яті і функцію, яка залежить тільки від просторових координат.
6) Не обґрунтовано, на мій погляд, вибір частотної залежності функції пам'яті, який приводить, зокрема до рівняння дифузії Кеттано у дробових похідних. Не обговорено шляхи розв'язків рівнянь дифузії типу Кеттано у дробових похідних

Слід зазначити, що наведені зауваження не є принциповими і не зменшують загальної якості дисертаційної роботи.

На основі всього вищезазначеного вважаю, що дисертаційна робота Марковича Б. М. «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. зі змінами 2015-2016 р,, а її автор Маркович Богдан Михайлович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика.

Академік Національної академії наук України,
доктор фізико-математичних наук, професор,
начальник відділу статистичної фізики і квантової теорії поля
Інституту теоретичної фізики
ім. О. І. Ахієзера ННЦ ХФТІ Ю. В. Слюсаренко

Підпис академіка Слюсаренка Ю.В. ЗАСВІДЧУЮ.

Заступник директора ІТФ ННЦ ХФТІ Л.М. Давидов