

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе **Горбенко** Евгения Евгеньевича «Динамическая теория решеток сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов», представленную на соискание ученой степени **доктора** физико-математических наук по специальности **1.3.8. Физика конденсированного состояния**

Кристаллы инертных газов (Ne, Ar, Kr и Xe) по сравнению с другими кристаллами представляют собой относительно простую систему для изучения, поскольку в элементарной ячейке содержат один атом с замкнутыми электронными оболочками. Это делает их удобными объектами для изучения ряда фундаментальных проблем поведения твердого тела в условиях высоких давлений, среди которых – учет многочастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек атомов в динамике решетки.

Многие физические свойства кристаллов инертных газов при небольших давлениях хорошо описываются с помощью *ab initio* или эмпирических парных потенциалов. Учет трехчастичных потенциалов в качестве небольшой поправки позволяет добиться очень хорошего согласия теории и эксперимента. При высоких давлениях введение и точный расчет нецентральных многочастичных сил становится принципиально важным.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования термодинамических и упругих свойств кристаллов инертных газов при высоких давлениях связаны с тем, что они применяются в качестве передаточных сред в ячейках с алмазными наковальнями (diamond anvil cell – DAC).

Применение бриллюэновской спектроскопии совместно с методом DAC открыло новые возможности для интенсивного экспериментального исследования термодинамических и упругих свойств кристаллов инертных газов в широком интервале давления. Полученные результаты в этой серии особо точных измерений поставило под сомнение возможность адекватного описания поведения сжатых кристаллов инертных газов с помощью

существующих *ab initio* теорий на основе теории функционала плотности (density functional theory – DFT) или использующих эмпирические потенциалы.

Поэтому задача построения последовательной, исходящей из первых принципов, количественной теории, которая позволила бы в рамках единой схемы рассчитывать термодинамические и упругие свойства кристаллов ряда Ne – Xe в широком интервале давлений, является своевременной и имеет несомненное практическое значение. Эта задача ставится и решается в диссертации Горбенко Е. Е. «Динамическая теория решеток сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов». В ней исследуется метод теоретического описания основного состояния при изучении энергетических спектров фононов, термодинамических величин и упругих свойств изучаемых систем при механических напряжениях.

Все вышесказанное свидетельствует об **актуальности** темы диссертации Горбенко Е. Е., работа которого выполнена на кафедре физики и методики преподавания физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Луганский государственный педагогический университет».

Рецензируемая диссертация состоит из введения, пяти разделов, девяти приложений, заключения (содержит результаты и выводы), списка цитированной литературы, состоящего из 128 наименований и списка публикаций автора. Общий объем диссертации составляет 210 страниц, включая 28 рисунков и 19 таблиц.

В **первом** разделе диссертации выполнен критический обзор эмпирических и первопринципных методов расчета физических свойств кристаллов инертных газов. Показано, что метод модельных потенциалов следует применять очень осмотрительно, поскольку авторы часто игнорируют природу сил, на основе которых рассчитываются подгоночные параметры. Основным и наиболее простым методом расчета из первых принципов в современной физике является DFT. Однако в связи с тем, что приближение локальной плотности в DFT плохо описывает системы, связанные слабыми

силами Ван-дер-Ваальса, применимость DFT к кристаллам инертных газов вызывает сомнение. Кроме теории функционала плотности особое внимание уделено квантово-механической теории деформированных и поляризованных ионов, разработанной Кириллом Борисовичем Толпыго для неметаллических кристаллов, которая лежит в основе рассматриваемой диссертации. Основные этапы получения адиабатического потенциала вынесены в Приложение А. Отличительной чертой модели Толпыго является рассмотрение деформационных эффектов при смещениях ядер. Для кристаллов инертных газов они играют первостепенную роль, поскольку основные сдерживающие кристалл силы – силы Ван-дер-Ваальса – есть результат взаимного деформирующего действия атомов друг на друга. Это делает модель Толпыго наиболее приемлемой при расчете каких-либо свойств кристаллов инертных газов.

Во **втором** разделе диссертации проведено *ab initio* исследование короткодействующих многочастичных сил, связанных с перекрытием электронных оболочек в атоме в приближении Хартри – Фока в базисе атомных орбиталей, точно ортогонализированных на соседних атомах кристалла. Показано, что вклады двух-, трех- и четырехатомных взаимодействий в энергию кристалла выражаются через произведения элементов ортогонализирующей матрицы и двух-, трех- и четырехцентровых интегралов. При этом последние приближено выражаются через интегралы перекрытия и/или межатомное расстояние с коэффициентами, медленно меняющимися с расстоянием. Анализ поведения этих многоцентровых интегралов позволил диссертанту получить простую форму трехчастичного взаимодействия, которая не имеет ни подгоночных, ни вариационных параметров. Ее корректность проверена в ходе сравнения с лучшими эмпирическими потенциалами. Кроме этого, была продемонстрирована достаточность учета короткодействующих трехчастичных сил для построения фононных спектров в симметричных направлениях волнового вектора для кристаллов инертных газов при высоких давлениях. Автором было выявлено, что учет эффектов деформации

электронных оболочек атомов дипольного типа, в парном и трехчастичном приближениях, приводит (описывает) к размягчению «критических» колебаний и динамической неустойчивости ГЦК-кристаллов инертных газов в условиях высокого давления при расчете фононных частот.

В **третьем** разделе представлены теоретические *ab initio* исследования динамики решеток сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов, явно учитывающей деформацию электронных оболочек дипольного типа в парном приближении. На основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна рассчитаны энергия нулевых колебаний, среднеквадратичное смещение, удельная теплоемкость и температура Дебая сжатых ГЦК-Ne, Ar, Kr и Xe в гармоническом приближении. Анализ проведенных исследований показал, что вклад деформации электронных оболочек дипольного типа в теплоемкость сжатых кристаллов инертных газов растёт с увеличением внешнего давления для Ne, Kr и Xe, и наиболее значителен в Ar.

В **четвертом** разделе рассмотрена деформация электронных оболочек атома квадрупольного типа. В гармоническом приближении параметры теории были получены в виде матричных элементов гамильтониана на волновых функциях основного и возбужденного состояний электронов атомов. Затем, на основании расчетов с использованием табличных значений волновых функций $2p$ - и $3s$ -электронов изолированного атома, было дано обоснование модели и приближений для определения параметров квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. Эти параметры выражаются через интеграл перекрытия и его производные аналогично трехчастичным параметрам. На основании того, что параметры трехчастичного и квадрупольного взаимодействий имеют один порядок величин, сделан вывод о необходимости совместного учета этих взаимодействий при расчете каких-либо свойств сжатых кристаллов инертных газов. Получено хорошее согласие рассчитанных упругих свойств с экспериментом для кристаллического Ne.

В пятом разделе в модели деформируемых и поляризуемых атомов исследуются упругие свойства сжатых кристаллов инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe. Рассчитаны модули упругости Бирча и Фукса второго порядка, производные по давлению модулей Фукса, коэффициент упругой анизотропии Зенера с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек квадрупольного типа в широком интервале давлений, а также соотношения Коши для всего ряда Ne – Xe. Проведено сравнение с экспериментом и результатами расчетов других авторов.

Выявлено, что учет трехчастичного и квадрупольного взаимодействий практически не изменяет объемный модуль Бирча B_{11} , но дает основную поправку в сдвиговый модуль B_{12} , в то время как в модуль B_{44} основной вклад дает квадрупольное взаимодействие. Автором в разделе показано, что с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в расчетах на основе парного потенциала в режиме высокого давления линейная зависимость модулей упругости Бирча от давления нарушается, что приводит к наблюдаемому экспериментально превращению в нуль упругого модуля B_{44} для ксенона при 75 ГПа, обеспечивая ГЦК-ГПУ переход. Кроме того, зависимость отклонения от соотношения Коши индивидуальна для каждого из КИГ: для неона, криптона и ксенона вклады двух конкурирующих взаимодействий – квадрупольного и многочастичного – с неплохой точностью компенсируют друг друга, а в упругих свойствах кристаллического аргона преобладает многочастичное взаимодействие. Компенсация взаимодействий в случае Ne, Kr и Xe дает незначительную барическую зависимость $\delta(p)$ в абсолютном согласии с экспериментом.

В **Заключении** сформулированы основные результаты и выводы, полученные в работе.

Достоверность результатов второго, третьего, четвертого и пятого разделов, полученных на основе квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов, достигается за счет детального обоснования используемых приближений, а также сравнением полученных

результатов с экспериментальными данными и результатами других теоретических работ. Научные положения и выводы логично обоснованы.

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы для развития фундаментальных представлений о природе и соотношении сил, формирующих свойства сжатых кристаллов инертных газов. Представленную квантово-механическую теорию деформируемых и поляризуемых атомов можно использовать для сжатых кристаллов с различным типом химической связи (кроме металлической), поскольку остовы образующих их элементов имеют электронную структуру инертных газов. Как мне кажется, особый интерес могло бы вызвать исследование в рамках развитой теории, твердых растворов инертных газов. Исследование, проведенное в диссертации, может служить теоретическим обоснованием возможности с помощью высокого давления получать новые материалы с новыми физическими и химическими свойствами.

Таким образом, результаты, полученные в ходе исследовательской работы над диссертацией, Горбенко Е. Е. представляют научную ценность для развития данного направления физики конденсированного состояния.

Как любая работа, диссертация имеет некоторые недостатки, а именно:

1. В тексте работы встречаются опечатки, например, стр. 34 последний абзац. Имеются опечатки в формулах, например, на стр. 48 в самой нижней формуле без номера элемент интегрирования внесен в показатель экспоненты. Пропущены запятые, например, стр. 105, перед формулой (4.12). Иногда автор прибегает к использованию одного обозначения для разных величин. Например, P – дипольный момент (см. стр. 60) и ортогонализирующая матрица (стр. 34); B – модуль упругости (стр. 110) и константа Ван-дер-Ваальса (стр. 47).

2. Недостаточно, на мой взгляд, освещаются вычислительные методы, схемы вычислений и вычислительные подходы, используемые в диссертации. Например, метод расчета кулоновских интегралов следовало бы вынести в Приложение. Цель работы состоит в создании методов

теоретического исследования основного состояния, которое необходимо вычислить, однако, при этом автор в тексте диссертации не уделяет должного внимания вычислениям и использованным для достижения цели инструментам.

3. Первое научное положение, выносимое на защиту, касается учета эффектов деформации электронных оболочек атомов дипольного типа, в парном и трехчастичном приближениях, при расчете критических колебаний и динамической неустойчивости ГЦК кристаллов инертных газов в условиях высокого давления при расчете фононных частот. Существенным недостатком всех первопринципных методов расчета является практическая сложность вычисления свойств конденсированной материи при температуре, отличной от нуля. Фононный спектр описывает ансамбль множества конфигураций кристалла, вероятность некоторых низкоэнергетических уровней при увеличении температуры становится сопоставима по порядку величины с вероятностью основного состояния. Это же касается и расчета энергии нулевых колебаний, температуры Дебая, решеточной теплоемкости в широком интервале давления и температур. Таким образом, возникают вопросы о достоверности получаемых результатов при наличии фононов или отличной от нуля температуре. Чем подтверждается достоверность результатов, которые говорят о неустойчивости?

4. Второе положение касается вклада деформации электронных оболочек дипольного типа в теплоемкость сжатых кристаллов инертных газов. Оказывается, что наибольший вклад имеет место в Ar. Необходимо отметить, что аргон, как химический элемент находится на 18 месте в таблице Менделеева, при этом криптон и ксенон имеют два или в три раза больше электронных *core*-оболочек (локализованный экранирующий внешний слой электронный остов), соответственно. Поэтому можно было ожидать, что внешние электроны этих более тяжелых элементов будут более подвержены кулоновскому отталкиванию, а значит и более подвержены деформациям при росте электронной плотности ферми-газа электронов

внешних оболочек при высоком внешнем давлении. Автор утверждает, что этого не происходит, однако природа явления не раскрывается. Как данные вычислений согласуются с данными натурных экспериментов? Из текста диссертации сложно понять, каким образом производится учет релятивистских поправок к полной энергии.

5. Известно, что современная модель атома является абстрактной моделью, имеющей мало чего общего с геометрической конструкцией оболочек – элементарные частицы не имеют свойств макроскопической материи. В частности, в тексте диссертации употребляется понятие оболочек, хотя правильнее было бы говорить о плотности электронов, имеющих определенную энергию в заданном интервале. В этой связи возникает ряд вопросов о применении понятия «деформация» к атомам, в которых электрон даже не движется по «орбитам» или «оболочкам», а просто имеет заданную энергию. Например, электроны какой энергии связи деформируются? Чем это подтверждается? Какими экспериментами? Какими вычислениями или данными теоретических расчетов?

6. Для полноты картины, можно рассмотреть модули упругости Браггера, исследовать модули высших порядков и их производные, что легко сделать, имея в наличии рассчитанные модули Фукса как функций давления.

Указанные замечания не снимают общей высокой оценки диссертационной работы, её научной значимости, и не влияют на основные результаты и выводы.

Заключение о соответствии диссертации установленным критериям

Работа выполнена на хорошем научном уровне, основные её результаты своевременно и достаточно полно опубликованы в реферируемых журналах и докладывались на престижных научных конференциях.

Автореферат диссертации полно и правильно отражает её основное содержание.

Оценивая диссертацию в целом, необходимо сделать вывод, что по актуальности тематики, обоснованности и достоверности выводов и научных положений, новизне полученных результатов и их научному и практическому значению диссертация «Динамическая теория решеток сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов», несомненно, отвечает всем требованиям действующего Положения о присуждении ученых степеней в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор – Горбенко Евгений Евгеньевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности **1.3.8. Физика конденсированного состояния.**

21.08.2023



Согласен на обработку моих персональных данных

Нефедев Константин Валентинович,
доктор физико-математических наук

по специальности 01.04.02 Теоретическая физика,
профессор по научной специальности 01.04.02 Теоретическая физика,
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»,
институт наукоемких технологий и передовых материалов, профессор
департамента теоретической физики и интеллектуальных технологий,

официальный оппонент

(Адрес: 690922, г. Владивосток, о. Русский, кампус ДВФУ, корп. L,
тел.: +7(914) 663-37-89, e-mail: nefedev.kv@dvfu.ru)

