

## ОТЗЫВ

официального оппонента проф. В.М. Самсонова о диссертационной работе Ахматова Зейтуна Ануаровича «Влияние многочастичных взаимодействий на термодинамические свойства инертных газов и колебательную динамику графеноподобных структур», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

Актуальность темы данной диссертационной работы обусловливается, прежде всего, тем, что в последние десятилетия к углеродным материалам и наноструктурам на их основе проявляется все больший интерес, и они находят практическое применение. Вместе с тем, из-за большого количества структурных дефектов при получении графеноподобных структур и ряда других причин до сих пор не удается успешно решить многие важные задачи, связанные с их применением в наноэлектронике и микросенсорике. Соответственно, необходимо дальнейшее изучение структурных и электронных свойств графеноподобных структур с использованием теоретических подходов, компьютерного моделирования и прямого эксперимента. В частности, рамановская спектроскопия хорошо зарекомендовала себя как один из наиболее перспективных методов идентификации углеродных, кремниевых и других полупроводниковых графеноподобных материалов. Несомненно, учет многочастичных взаимодействий при атомистическом компьютерном моделировании также позволит более точно и более надежно воспроизвести структуру и структурные превращения в моделируемых системах, включая графеноподобные структуры.

Целью данной работы являлось исследование влияния многочастичных взаимодействий на уравнение состояния инертных газов и колебательную динамику графеноподобных структур. Вместе с тем, в данной работе применение атомистического моделирования сочетается с лабораторным экспериментом. В результате применения комплексного подхода,

сочетающего прямой и компьютерный эксперимент, были получены следующие новые результаты:

1. Предложена новая методика вывода уравнения состояния для плотных газов и их смесей, основывающаяся на учете трехчастичных взаимодействий вириала силы.

2. Обнаружен эффект покомпонентного расслоения коб-андерсеновской газовой смеси криптона и ксенона вблизи точки конденсации.

3. Методом молекулярной динамики (МД) выявлено, что при использовании потенциалов типа Терсоффа происходит раскачка изгибных колебаний графена мембранного типа до амплитуд, которые могут составить  $10^{-2}$  длины образца, что значительно превышает амплитуду тепловых колебаний атомов.

4. На основе квантово-химических методов и классической МД найдены плотности фононных состояний и дисперсионные кривые для монослойных и многослойных графеноподобных структур.

5. Методом химического осаждения из газовой фазы на сапфировую подложку получены и идентифицированы с помощью рамановской спектроскопии однослойный и многослойный графен.

6. Эффективность интеркаляции графита атомами калия впервые определена на основе измерения гамма-активности изотопа К-40 в низкофоновых условиях.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что методы, развитые соискателем, могут способствовать идентификации графеноподобных структур, а также развитию технологий компьютерного конструирования новых слоистых материалов на основе графена и графита, интеркалированного атомами металлов.

Перейдем к рассмотрению содержания диссертационной работы Ахматова З.А. Она состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель диссертационной работы, приведены научные положения, выносимые на защиту, отмечены новизна и практическая значимость темы диссертации.

**Первая глава** представляет собой литературный обзор по теме диссертации. В ней рассмотрены структурные и электронные свойства графена и его многослойных модификаций. Обсуждаются возможности рамановской спектроскопии для идентификации и контроля качества графеноподобных структур. Описываются свойства и способы получения интеркалированных соединений графита. В этой же главе излагаются базовые представления, лежащие в основе МД моделирования.

**Во второй главе** решается задача получения уравнения состояния для системы, представляющей собой газ с трехчастичными поляризационными взаимодействиями. С этой целью проведена модификация метода вириала силы на случай многочастичных межатомных взаимодействий. Расчеты проводились для инертных газов с учетом трехчастичного поляризационного взаимодействия, описываемого потенциалом Аксилрода-Теллера. Сравнение критической температуры и давления ксенона, полученных с учетом трехчастичных взаимодействий с экспериментальными данными показало, что достигаемая при этом точность заметно выше, чем в случае учета лишь двухчастичных взаимодействий. Утверждается, что для более легких инертных газов (аргон, криптон) вклад трехчастичных взаимодействий несущественен.

**В третьей главе** представлены результаты моделирования динамических свойств графеноподобных структур с помощью программы для квантово-химических вычислений HyperChem и известного пакета LAMMPS, осуществляющего параллельную реализацию МД методов на высокопроизводительных вычислительных кластерах. Исследована устойчивость решетки графена и других графеноподобных структур

относительно выбора параметров многочастичных потенциалов типа Терсоффа. При этом методом МД удалось выявить эффект аномальной раскачки поперечных колебаний плоскости графена, обнаруженный экспериментально (M.L. Askerman и др. Phys. Rev. Lett. 2016. V.117). В той же главе обосновывается новый подход к получению дисперсионных кривых и плотностей фононных состояний, основанный на обращении матрицы корреляторов смещений в пространстве волновых векторов. Проведен последовательный разбор процедуры получения рамановских спектров, и на этой основе проведена идентификация ГС, полученных методом химического осаждения из газовой фазы.

**Четвертая глава** посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям графита, интеркалированного атомами калия. Приводятся результаты квантово-химических и МД расчетов структурных параметров и динамики решетки интеркалированного графита. Описан эксперимент по электрохимической интеркаляции рекристаллизованного графита атомами калия. Для определения концентрации интеркалята был реализован метод изотопных маркеров с использованием радиоактивного изотопа К-40. Эксперимент был проведен в низкофоновых условиях Баксанской нейтринной обсерватории ИЯИ РАН, что позволило достичь точности  $10^{-6}$  г/г. В работе показано, что обогащение калия изотопом К-40 до 1-10 % повысит точность определения калий-содержащих интеркалятов до  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  г/г.

Диссертационная работа Ахматова З.А. достаточно многоплановая. В частности, ее положительной стороной является сочетание теоретических подходов с лабораторным и компьютерным экспериментом, хотя, разумеется, это сочетание не всегда является вполне системным, что обусловливается ограниченными возможностями проведения экспериментальных исследований. Судя по обзору (глава 1) и остальному тексту диссертации, автор хорошо ориентируется в современной научной литературе, связанной с объектами его исследований. Это позволило поставить ряд интересных задач

исследования, некоторые из которых уже решены автором, а другие могут быть решены в перспективе. Следует отметить, что в процессе подготовки диссертации был проделан большой объем работы, связанной как с лабораторным экспериментом, так и с вычислениями и обработкой их результатов.

Вместе с тем, по данной диссертации у меня имеется ряд замечаний:

1. В главе 1 подробно рассматриваются структура и свойства графена, перспективы его применения. Однако было бы целесообразнее сфокусироваться на теме диссертации, т.е. многочастичных взаимодействиях. В частности, остается не вполне понятным замысел работы: почему она объединяет в качестве объектов исследования именно инертные газы и производные графена. Применительно к инертным газам сравнение результатов двухчастичного и трехчастичного приближения вполне резонно. А для графена и его производных парные потенциалы вообще не пригодны для моделирования.

2. Неудачно завершается глава 1: два вывода являются, скорее, кратким отчетом о представленном обзоре. Было бы желательно в заключении сделать выводы о том, что в этой области науки сделано, а что нет, и, отсюда, поставить собственные задачи исследования.

3. В диссертации вполне справедливо подчеркивается, что для графена характерны  $\pi$ -связи ( $sp^2$ -гибридизация) в отличие от структуры алмаза, которой присущи  $\sigma$ -связи ( $sp^3$ -гибридизация). Потенциал Терсоффа, который в основном использовался автором при МД моделировании, изначально ориентирован на учет  $\sigma$ -связей, т.е. он задает валентные углы, характерные для структуры алмаза. В связи с этим возникает вопрос о том, насколько корректно этот потенциал и другие потенциалы, упомянутые в работе, воспроизводят структуру графена и его аналогов. Очевидно, для гидрогенизированного графена применение потенциала Терсоффа является более оправданным. Тем не менее интересно, что эффект раскачки изгибных

колебаний графена, предсказываемый только потенциалом Терсоффа, согласуется с экспериментальными данными. Достаточно странно и то, что хотя и со ссылкой на работу других авторов в диссертации приводятся параметры потенциала Терсоффа для взаимодействия Fe-Fe, т.е. для ОЦК металла, тогда как потенциал Терсоффа воспроизводит системы, где первое координационное число хотя бы приблизительно равно четырем.

4. Во второй главе, не смотря на заключение автора о существенности трехчастичных взаимодействий, расчеты для коб-андерченовской смеси проведены с двухчастичными взаимодействиями с потенциалом типа Леннард-Джонса.

5. В третьей главе на рисунке 3.17 дисперсионные кривые для продольной и поперечной оптических ветвей, полученные с использованием потенциала Терсофа лежат заметно выше экспериментальных точек. Не указывает ли это на то, что метод получения дисперсионных кривых по данным МД моделирования в основе которого лежит гармоническое приближение не применим ввиду существенности ангармонических эффектов для колебаний решетки графена?

6. В приложении 2 при рассмотрении электрон-фононного взаимодействия волновые функции электронов берутся в приближении плоских волн, что соответствует приближению «пустой» решетки. Более адекватным для данной задачи являются блоховские волновые функции, например, в приближении сильной связи.

7. Имеются редакционные замечания по тексту диссертации. В частности, в отличие от английского языка в русскоязычной литературе прилагательные, производимые от собственных имен, пишутся с маленькой буквы (леннард-джонсовский, ван-дер-ваальсовский). Имя Терсоффа пишется с двумя «ф», а Леннард-Джонс – это одно лицо, и, соответственно, правильнее писать «потенциал Леннард-Джонса», а не «потенциал Леннарда-Джонса». Но в целом текст диссертации подготовлен аккуратно.

Перечисленные недостатки не умаляют общее положительное впечатление от рассматриваемой работы. Диссертация выполнена на актуальную тему. Основные результаты обладают научной новизной и практической ценностью. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию. Научные результаты диссертации соответствуют пунктам 3, 5 и 6 Паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

С учетом изложенного выше можно сделать вывод о том, что диссертационное исследование «Влияние многочастичных взаимодействий на термодинамические свойства инертных газов и колебательную динамику графеноподобных структур» полностью отвечает критериям, установленным Положением ВАК о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, в том числе пункту 9, а ее автор – Ахматов Зейтун Ануарович - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Профессор кафедры общей физики  
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»,  
доктор физико-математических наук, профессор  
Заслуженный работник высшей школы

*Самсонов*

**В.М. Самсонов**

Тверской государственный университет 170100, Тверь, ул. Желябова 33  
Тел: +7-920-681-41-98, e-mail: samsonoff@inbox.ru  
На обработку персональных данных согласен

Подпись проф. В.М. Самсонова заверяю  
Проректор по научной и инновационной деятельности

*Каплунов*



**И.А. Каплунов**

12.11.2018