

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Мельникова Владлена Владимировича «Структура и спектральные свойства малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических материалах: теория и приложения», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.02 – Теоретическая физика

Диссертация В.В. Мельникова посвящена развитию теоретических методов определения и описания структуры и спектральных свойств нежестких молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических полупроводниковых (диэлектрических) материалах. Безусловно, ИК и КР-спектроскопия, оптическая спектроскопия предлагают эффективный и универсальный набор экспериментальных методов исследования как газообразных, так и конденсированных сред. Современное аналитическое оборудование позволяет получать высокоточную информацию о параметрах спектральных линий в широком диапазоне значений температуры и давления, что, в свою очередь, даёт возможность более детального исследования физических явлений в молекулах и кристаллических материалах. Тем не менее, успешность и эффективность реализации таких исследований в значительной степени определяются адекватностью и предсказательной способностью теоретических моделей, корректностью и точностью интерпретации наблюдаемых физических явлений, развитостью физических представлений.

Уровень построения и исследования теоретических моделей молекулярных и кристаллических систем зависит от многих факторов. К наиболее критическим относятся размер и параметры структуры, трудности при изучении эффектов, обусловленных движением ядер, в системах со структурно-нежесткими атомными конфигурациями (включающих, например, колебания атомов с большой амплитудой, трансляции, внутренние вращения). Ограниченность существующих теоретических подходов к исследованию подобных систем представляет собой существенную проблему квантово-механического описания их структуры и свойств. Тема диссертационной работы В.В. Мельникова лежит именно в рамках решения данной проблемы.

Свободные молекулы и примесные центры молекулярного типа в кристаллах обладают схожими физическими свойствами, что, по сути, обуславливает подобность экспериментальных и теоретических методов исследования таких систем. В то же время при рассмотрении дефектосодержащих кристаллических материалов как многокомпонентных систем, в силу кардинального различия в масштабах и структурах составляющих их компонентов, возникает необходимость концептуальной трансформации, комбинации и обобщения теоретических моделей, описывающих подсистемы различных классов. Оригинальным подходом к решению данной проблемы является предложенная автором общая методика развития физических обобщающих представлений на разных размерных уровнях, теоретической оценки и исследования структуры и спектральных свойств малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических материалах.

Принимая во внимание вышесказанное, учитывая важность проблемы, поставленных в работе задач, большой фундаментальный и практический интерес к исследованию молекул и дефектосодержащих кристаллических материалов, **актуальность темы диссертации В.В. Мельникова является безусловной.**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 362 источника. Работа изложена на 230 страницах, содержит наглядные иллюстрации в виде таблиц и рисунков, написана грамотным научным языком. Диссертация имеет понятную и логически убедительную структуру с последовательным рассмотрением всех поставленных задач и вопросов, отличается полнотой изложения материала и четкостью сделанных выводов.

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, научная новизна и достоверность полученных результатов, теоретическая и практическая значимость. Приведены сведения об апробации диссертационной работы, публикациях автора по теме диссертации, охарактеризован его личный вклад.

Первая глава посвящена разработке концепции общего подхода к определению структуры и спектральных свойств малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических материалах. Проведен анализ существующих теоретических положений и методов, необходимых для описания структуры и свойств многоатомных систем различного типа. Рассмотрены вопросы разработки и обобщения квантово-механических моделей молекулярных и кристаллических систем, включая построение гамильтониана системы, поиск наилучших подходов к реализации методов приближённого решения возникающих многочастичных уравнений Шредингера, изучение и моделирование поверхности потенциальной энергии, вычисление спектральных характеристик. В результате представлена схема и определены базовые элементы оригинальной методики единого подхода к вычислению структуры и спектральных свойств молекул и молекулоподобных дефектов.

Во второй главе решены концептуальные вопросы и задачи построения и исследования теоретических моделей структурно нежестких трёх- и четырёхатомных молекул. Системы данного класса автор рассматривает как базовые элементы более сложной многоуровневой системы – неидеального кристалла. Разработка и апробация моделей осуществлялась на примере актуальных приложений, в частности изотопологов молекул HCN, CNN, NO₂ и HSOH. Проведены необходимые расчеты и анализ электронной структуры, поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента, построены модельные функции, описывающие зависимость этих величин от конфигурации ядер в системе. Реализованы квантово-механические вычисления и исследования колебательно-вращательных и ровибронных состояний, выявлены их структурно-энергетические особенности. Представлены результаты исследования структуры и спектральных свойств рассмотренных молекул.

В третьей главе решены задачи разработки моделей монокристаллических поверхностей и когерентных границ раздела, рассматриваемых в работе в качестве составных элементов дефектной структуры кристаллического материала. Построение и изучение моделей осуществлялось в приложении к монокристаллическому корунду и гидрогенизированному кремнию. Представленные результаты исследования трансформации атомной и электронной структуры при формировании границы раздела кристалл–кристалл и кристалл–газ, выявленные особенности формирования этих границ раздела и установленные механизмы адсорбции и адгезии, подтвердили адекватность и точность предложенных теоретических моделей. Следует отметить, что приведенные в данной главе результаты исследования имеют как частный, так и

общий характер, и необходимы для построения многокомпонентной квантово-механической модели дефектосодержащего кристаллического материала.

Четвертая и пятая главы работы посвящены развитию теоретических методов исследования примесных центров молекулярного типа в кристаллических материалах. На основе полученных в предыдущих главах результатах, выводах и рекомендациях осуществляется построение моделей молекулоподобных дефектов и их комплексов. При выборе модельной системы автор вполне обоснованно останавливается на монокристаллическом кремнии, представляющем большой интерес со стороны исследователей и разработчиков полупроводниковых материалов и функциональных элементов.

В четвертой главе реализовано построение квантово-механической модели системы молекула–матрица. Представлены результаты исследования влияния междоузельного молекулярного водорода на структуру и спектральные свойства кремния, получены новые представления об ассоциированных с водородом трансляционно-вращательных состояниях в кристалле.

В пятой главе осуществлена разработка теоретических моделей комплексов точечных дефектов и планарных дефектов. Представлены результаты исследования структуры и спектральных свойств комплекса «водород–вакансия», состоящего из молекулярного водорода и вакансии кремния, и водородсодержащих планарных дефектов (нанодисков). Получены новые представления о структурно-фазовых состояниях двумерного молекулярного водорода, локализованного в нанодиске. Впервые установлены механизмы формирования структуры и спектроскопических свойств нанодисков в диапазоне от гелиевых до комнатных температур.

В заключении подведен общий итог диссертационной работы, представлены наиболее значимые результаты и выводы, намечены перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Следует отметить высокую степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Поставленные в работе задачи корректны и обоснованы. Использованные теоретические подходы и методы, как развитые автором, так и существующие полностью соответствуют поставленным задачам и отвечают мировому уровню современных научных исследований в области физики молекул и конденсированных сред. Автором изучены и критически проанализированы известные достижения в этой области. Список литературы содержит 362 источника, включая современные теоретические и экспериментальные работы по исследованию спектральных свойств молекул и кристаллов. Разработанные физические представления и теоретические модели адекватны, верифицированы и апробированы.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов и выводов обеспечивается корректностью поставленных задач и точностью методов их решения, внутренней согласованностью и согласием полученных в диссертации результатов с известными результатами других авторов. По теме диссертации опубликована 21 статья в ведущих научных журналах, индексируемых в «Web of Science», и 1 работа в сборнике трудов международной конференции, включенном в библиографическую базу данных цитирования «Web of Science». Результаты диссертации также прошли убедительную апробацию на международных научных конференциях.

Научная новизна положений, результатов и выводов диссертационной работы не вызывает сомнений. В качестве наиболее значимых новых научных результатов необходимо отметить оригинальную методику теоретической оценки и исследования

структуры и спектральных свойств малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических полупроводниковых (диэлектрических) материалах, разработанные физические представления и теоретические модели структурно-нежестких молекул и дефектосодержащих кристаллических систем. Важно отметить новизну результатов исследования рассмотренных молекул и дефектов. Развитые автором подходы, модели и методы привели к новым нетривиальным решениям спектроскопических задач, позволили выявить механизмы формирования спектральных свойств изученных систем, получить новые представления о поведении молекулоподобных дефектов внедрения в кристаллических материалах.

К немаловажным достоинствам полученных в работе результатов относится их высокая *научная и практическая значимость*. Развитые автором подходы и методы вносят ощутимый вклад в развитие теоретических методов описания многоатомных систем и представляют интерес для научных коллективов, вовлеченных в исследования физических явлений в молекулярных и кристаллических системах. Разработанные модели дефектов и установленные с их помощью закономерности формирования спектральных свойств дефектосодержащих материалов представляют интерес для исследователей и разработчиков полупроводниковых материалов. Полученные новые решения спектроскопических задач, оригинальные модели молекул и примесных центров молекулярного типа в полупроводниках имеют важное практическое значения для развития технологий диагностики и мониторинга различных объектов и сред методами оптической, ИК- и КР-спектроскопии.

Несмотря на все вышеперечисленные достоинства, к содержанию диссертационной работы могут быть сделаны следующие *замечания*:

1. Используемые автором термины «молекула внедрения» и «примесный центр молекулярного типа» не являются новыми и интуитивно понятны, но все же пока не получили широкой распространенности. Целесообразно было привести более строгое определение таких физических объектов, например, во введении.

2. Одним из базовых элементов предложенного автором общего подхода является вариационный метод, ресурсоемкость и точность которого в значительной степени определяются количеством атомов в системе, а реализация подразумевает использование высокопроизводительных вычислительных ресурсов. Автору следовало бы добавить более детальное обсуждение влияния данного факта на границы применимости, предложенного в работе подхода.

3. Во второй главе диссертации приводится решение обратной задачи для молекулы $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$. В рамках модели связанных осцилляторов получены гармонические частоты, параметры ангармоничности, параметры резонансных взаимодействий. Однако, автором не обсуждается вопрос о влиянии размерности выбранного базисного набора колебательных функций на полученное решение. Вместе с тем, вопрос ограничения размерности принципиально важен, поскольку затрагивает известную проблему сходимости решения при вариации размерности базиса.

Тем не менее, указанные замечания не снижают научной значимости полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку диссертации.

По итогам рассмотрения диссертационной работы, автореферата диссертации и публикаций автора по теме исследования можно сделать объективное *заключение*, что диссертационная работа Мельникова Владлена Владимировича является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном

уровне. Актуальность темы диссертационного исследования, научная новизна, обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов не вызывают сомнений. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

Содержание диссертации соответствует специальности 01.04.02 – Теоретическая физика в части п. 1 «Теория конденсированного состояния классических и квантовых, макроскопических и микроскопических систем. Изучение различных состояний вещества и физических явлений в них» и п. 4 «Квантовая теория физических явлений в ядрах, атомах и молекулах» паспорта специальности.

Диссертационная работа Мельникова Владлена Владимировича соответствует требованиям пунктов 9-11 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции от 01 октября 2018 г.), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.02 – Теоретическая физика.

Официальный оппонент
профессор Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов
Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский Томский политехнический
университет», доктор физико-математических наук
(01.04.02 – Теоретическая физика),
доцент

Бехтерева Елена Сергеевна

30 сентября 2019 года

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30;
(3822) 60-63-33; lane_bes@mail.ru

Подпись Е.С. Бехтеревой удостоверяю

Ученый секретарь Ученого совета НИ ТПУ



О. А. Ананьева

Контактные данные НИ ТПУ:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30;
(3822) 60-63-33; rector@tpu.ru; <http://www.tpu.ru>