

ОТЗЫВ

официального оппонента БАЙДАКОВА Владимира Георгиевича
на диссертацию ВОРОНЦОВА Александра Геннадьевича

на тему «СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОСТЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ И ПРИ
ПЕРЕХОДЕ ПАР–ЖИДКОСТЬ»,
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Актуальность темы. Объект и предмет исследований

Изучение свойств веществ, находящихся в условиях высоких температур и давлений, является важной и актуальной задачей физики конденсированного состояния. В представленной работе объектом исследования являются простые системы – расплавы металлов и ожиженные инертные газы. Область исследования охватывает до- и закритические состояния флюидной фазы. Предмет исследования – процессы формирования структуры ближнего порядка во флюидной фазе по мере ее сжатия и понижения температуры, а также взаимосвязь этих процессов с термодинамическими, кинетическими и электронными свойствами исследуемых систем.

Актуальность исследований закритических состояний вещества (сверхкритического флюида) связана с развитием новых флюидных технологий, основанных на использовании сверхкритических растворителей в пищевой промышленности, фармацевтике, медицине, производстве новых материалов и ряде других областей науки и техники.

В докритической области (области перехода газ–жидкость) актуальной научной и практической задачей является описание процесса зарождения и роста новой фазы. В частности, процесс конденсации паровой фазы может быть использован для получения ультрадисперсных порошков металлов.

Цели и задачи работы. Методы исследования

Цель работы – выявление закономерностей и механизмов формирования структуры флюидной фазы при изменении ее термодинамического состояния, установление взаимосвязи между структурными характеристиками и свойствами вещества.

Для достижения данной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать статистико-геометрический метод анализа атомной структуры вещества и проследить ее изменения при до- и закритическом переходе жидкость–газ в системах с различным характером межчастичного взаимодействия;
2. Исследовать изменения электронной и атомной структуры расплавов металлов и выявить взаимосвязь между их изменениями и свойствами расплава;
3. Промоделировать процесс конденсации пара металла в среде инертного газа, изучить структуру и свойства образующихся атомных комплексов.

Поставленные задачи в части исследования атомарной структуры решались методом молекулярно-динамического моделирования, а в части изучения электронной структуры и

электропроводности расплавов – комбинацией методов линейных маффин–тин орбиталей (ЛМТО) и рекурсии.

**Научная новизна, значимость для науки и производства,
достоверность полученных результатов**

Установленные закономерности, выявленные на основе анализа проведенных диссертантом исследований, определяют научную новизну диссертации. Фундаментальность работы заключается в получении новых данных, расширяющих знания о строении и свойствах флюидной фазы ожиженных инертных газов, расплавов щелочных металлов, ртути при сверхкритических параметрах состояния и в области фазового перехода газ–жидкость. Практическая значимость проведенного исследования состоит в том, что полученные сведения о взаимосвязи структуры и свойств вещества состояния могут быть использованы при разработке и проектировании установок химического производства, энергетики, использующих вещества с экстремальными параметрами состояния, а также при создании новых сверхкритических растворителей. Результаты молекулярно-динамического моделирования конденсации паров металлов важны для совершенствования технологии получения нанопорошков методом испарения, разработки методов мультимасштабного моделирования таких процессов, а полученный в ходе выполнения диссертационного исследования комплекс алгоритмов и программ будет востребован многими исследователями, специализирующимися в области компьютерного моделирования на атомарном и электронном уровнях. Достоверность полученных

результатов подтверждается детальной проработкой методических вопросов, проведением специальных тестовых опытов, сравнением полученных результатов с экспериментальными данными и с предсказаниями на основе расчетов по известным хорошо апробированным теоретическим соотношениям. При молекулярно-динамическом моделировании использовались протестированные пакеты программ.

Как следует из текста диссертации, личный вклад автора в полученных результатах является определяющим. В диссертации отмечены сотрудники, принимающие участие в данной работе и степень их участия на различных этапах выполнения исследования.

Структура и содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 334 страницах, список цитируемой литературы включает 270 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, определены цели исследования, сформулированы основные результаты работы, их научная новизна, фундаментальная и практическая значимость, указан личный вклад автора в выполненное исследование, приведены данные по апробации работы и публикациям.

В первой главе представлен литературный обзор по развитию теоретических и экспериментальных представлений о структуре жидкостей и газов, роли компьютерных экспериментов в решении этой проблемы. Отмечены трудности традиционных подходов, обсуждается проблема фазовых переходов. На основании анализа

литературных данных сформулированы цели и задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию методик моделирования и анализу атомной структуры вещества в неупорядоченном состоянии. Предложен новый подход к исследованию структуры, основанный на построении симплициальных (межатомных) сфер методом Вороного-Делоне. При этом все симплексы Делоне разделяются на пять типов и по ним ведется анализ «геометрической атомной структуры». Здесь также рассматриваются принципы атомистического моделирования процесса конденсации металлических паров в среде инертного газа.

В третьей главе обсуждаются структурные изменения, происходящие во флюиде при изменении его термодинамического состояния. Используются модели твердых сфер, леннард-джонсовских частиц, модели жидких металлов с эффективным потенциалом. Анализ ведется на основе симплексов Делоне и автокорреляционных функций скорости частиц.

Четвертая глава посвящена рассмотрению электронной структуры и свойств металлических расплавов на кривой равновесия жидкость–пар до температур, близких к температуре критической точки. Обсуждаются механизмы перехода металл–диэлектрик, предложена методика моделирования металлических систем, основанная на комбинации методов ЛМТО и рекурсии. Представлены результаты расчета электропроводности, сдвига Найта, магнитной восприимчивости. Анализируется связь между изменениями электронных свойств и атомной структурой. В качестве объектов исследований выступают цезий, ртуть, железо.

В пятой главе на примере образования кластеров меди в среде инертного газа рассмотрен процесс формирования атомных кластеров при конденсации. Основное внимание здесь уделено анализу структуры кластеров и проблеме их равновесности.

К наиболее важным научным результатам работы следует отнести следующие:

1. Метод исследования атомной структуры неупорядоченных систем, основанный на анализе межатомного пространства с помощью симплексов Делоне. При изучении геометрии атомарной структуры в области промежуточных плотностей между разряженным газом и плотной жидкостью метод имеет существенные преимущества перед другими аналогичными методами. Следует отметить, что область его применения может быть гораздо шире, чем анализ атомарной структуры однородных систем, в частности, он может быть эффективно использован при изучении кавитационных полостей в жидкой фазе.

2. Установление корреляции между «геометрической атомарной структурой» и «динамической атомарной структурой» в молекулярно-динамических моделях простой жидкости и результаты анализа атомарной структуры в моделях металлов.

3. Методика моделирования электронной структуры жидких металлов, основанная на комбинации метода линейных маффин-тин орбиталей и метода рекурсии, что позволило существенно увеличить размеры моделируемых систем и проследить изменения структуры и электрофизических свойств у металлов различной природы (щелочные металлы и ртуть) и выявить различия в механизмах перехода металл–неметалл.

4. Результаты исследования спонтанной конденсации паров металла в среде инертного газа и доказательство неравновесности этого процесса на начальной стадии зародышеобразования.

Замечания и вопросы

1. При анализе атомной структуры с помощью разбиения Делоне выделяются три области – плотной, рыхлой и переходной структуры. Рассматриваются симплексы пяти типов, каждый из которых плавно меняет свою величину с изменением плотности. Автор отмечает, что симплексы типа n_4 и n_5 являются элементами рыхлой структуры, а типа n_0 , n_1 , n_2 – основа плотной жидкости. Тогда какой смысл в выделении переходной структуры? В диссертации количественно ее границы не определяются. Из рисунков диссертации следует, что эта структура задается условиями $n_4 = n_3$ и $n_2 = n_3$. Почему просто не задать переход плотная–рыхлая структура равенством $n_2 = n_4$?

2. Расчеты плотностных изменений в симплексах Делоне различных порядков свидетельствуют, что структура как непроводящих, так и электропроводящих жидкостей меняется непрерывно. Это означает, что особенностей типа структурных переходов в жидкости быть не должно. Тем не менее, для объяснения аномалий в адиабатическом термическом коэффициенте давления цезия и адиабатической сжимаемости ртути диссертант использует данный подход и находит практически полное совпадение регистрируемой в эксперименте точки аномалии с границей перехода между плотной и рыхлой структурой, с одной стороны, и структурой, как это ни странно,

переходной области, граница которой, как уже отмечалось, не может быть строго определена.

3. При моделировании начальной стадии процесса конденсации пара в среде инертного газа показано, что формирование зародыша жидкой фазы происходит в неравновесных условиях. На основании этого делается вывод «что вероятностные коэффициенты, входящие в теорию нуклеации, должны определяться с учетом этого обстоятельства». По-видимому, этого недостаточно. При сопоставлении с теорией неравновесность должна быть учтена и в других параметрах зародыша, так как работа образования зародыша определяется из условия его равновесия с окружением.

4. В пятой главе диссертации метод, основанный на разбиении Делоне, использовался для изучения атомной структуры и свойств зародышей (кластеров) жидкой фазы в газовой среде. Традиционно эта задача решается в рамках методов слоя конечной толщины, функционала плотности, теории капиллярности Ван-дер-Ваальса, в которых выделяются объемные фазы и переходный (межфазный) слой. Диссертант выделяет в кластере помимо ядра и псевдогазовой оболочки еще разделительный (уплотненный, промежуточный) слой. Что это такое? Это хорошо известный в теории поверхностных явлений межфазный слой? Если нет, то какую роль он играет в формировании свойств кластера (поверхностной энергии, адсорбции и др.)?

5. Диссертация написана хорошим литературным языком, в ней практически отсутствуют описки и опечатки, хотя имеются терминологические неточности. В частности, автор противопоставляет термины газ, жидкость, флюид. Хотя флюид, как и термин конденсированное состояние – это объединяющее

понятие. Конденсированное состояние – это твердое тело и жидкость, флюид – это жидкость и газ.

Заключение

Диссертация Воронцова А.Г. является законченной самостоятельной научной работой, в которой на основании выполненных автором исследований сформулированы новые научные положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. В ней по данным молекулярно-динамического моделирования устанавливается связь атомной и электронной структуры с термодинамическими, кинетическими и электронными свойствами жидких металлов, предлагаются новые подходы к анализу структуры неупорядоченных систем.

Рецензируемая работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния (пункт 1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и сплавов, неорганических соединений... в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления; пункт 5. Разработка математических моделей... прогнозирования изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения). Ее результаты представлены в 51 печатной работе, из них 27 статей в рецензируемых журналах, в том числе 21 из списка ВАК. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Считаю, что в целом диссертация «Структурообразование в простых металлических системах в жидкой фазе и при переходе

пар – жидкость» отвечает квалификационным требованиям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Воронцов Александр Геннадьевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук.

Официальный оппонент

Байдаков Владимир Георгиевич

доктор физико-математических наук, профессор

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт теплофизики

Уральского отделения Российской академии наук

Директор института

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 107а

Тел.: (343) 267-88-01

e-mail: baidakov@itp.uran.ru

21 ноября 2014 г.

Подпись В.Г. Байдакова заверяю

Ученый секретарь института



Д.В. Волосников