

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Института химической кинетики и горения
им. В.В.Воеводского Сибирского отделения

Российской академии наук

(ИХКГ СО РАН)

д.ф.-м.н., проф.

П.А. Пуртов

« 01 » декабря 2014г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Воронцова Александра Геннадьевича
"Структурообразование в простых металлических системах в жидкой
фазе и при переходе пар - жидкость", представленную на соискание
ученой степени доктора физико-математических наук по специальности
01.04.07 - физика конденсированного состояния

В докторской диссертации Воронцова А.Г. решаются важные задачи физики конденсированного состояния, исследуется структура и физические свойства вещества в различных состояниях, от плотной жидкости до разреженного пара, в том числе в сверхкритическом флюиде, а также при конденсации пара с образованием атомных кластеров. Изучение области критического состояния вещества вызвано современными технологическим применениями веществ в таких состояниях. Это, например, использование жидких металлов в экстремальных условиях в тепловых энергетических установках, или применение различных газов (например CO₂) в качестве растворителя, находящегося в сверхкритическом состоянии, для проведения тонких химических реакций. Существование критической точки жидкость-пар традиционно понимается как указание на отсутствие качественных различий между жидкостью и газом в сверхкритическом состоянии, считается, что флюид является "бесструктурным" состоянием вещества. В последнее годы, после того как в мировой науке были поняты

и подробно изучены основные свойства неупорядоченной фазы (плотных жидкостей и стекол), настала очередь решить вопрос, какие структурные изменения происходят при переходе из газовой фазы в жидкую по пути вокруг критической точки? Воронцов А.Г. один из первых, кто начал такие исследования, и его диссертация является интересным обобщением полученных результатов, и поэтому представляет собой важный вклад современную науку. Другой аспект диссертации - исследование кластеров при конденсации пара металла в буферном газе. Это тоже имеет важное прикладное и научное значение. Задача касается давней проблемы - гомогенной нуклеации из пара. Несмотря на большие усилия ученых разных специальностей, в этой области до сих пор не решены многие принципиальные теоретические вопросы. Представленные в диссертации результаты, полученные на основе интенсивных молекулярно-динамических расчетов, позволяют прояснить многие важные моменты, такие как зависимость структуры кластеров от размера, строение их границы, собственная температура кластеров. Все это представляет как чисто научный интерес, а также важно для разработки технологий получения металлических порошков из газовой фазы. Таким образом важность решаемых задач и актуальность проведенного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна и значимость полученных диссертантом результатов заключается в том, что:

- предложен оригинальный метод анализа структуры вещества в широком интервале плотностей (от плотной жидкости до газа).

Метод основан на известном геометрическом подходе Вороного-Делоне, который дает надежный математический базис для структурных исследований самых разных атомарных и молекулярных систем. Традиционно, при использовании симплексов Делоне, акцент делается на сравнение формы симплексов исследуемой системы с формой симплексов заданной (эталонной) формы. Для целей данных исследований, где системы сильно разупорядочены, потребовался другой подход. Была разработана оригинальная "топологическая" мера, характеризующая "рыхлость" структуры в области данного симплекса. С её помощью можно судить о наличии больших пустот в системе и говорить о степени её упорядоченности. Эти методические наработки могут использоваться для исследования также других систем, где анализ и распределение межатомных пустот является важной характеристикой структуры.

- Показано, что во флюиде, на пути между плотной жидкостью и газом, существует переходная область, в которой происходит качественное изменение структуры флюида, а также его физических свойств.

Это удалось сделать в результате подробного анализа молекулярно-динамических моделей различных систем, исследуемых в работе (твердые сферы, леннард-джонсовские атомы и металлы). Во всех случаях имеет место принципиальное изменение структуры при изменении плотности флюида, связанное с перколяционными свойствами как атомной системы, так и системы межатомных пустот. Также показано, что изменения ряда физических параметров системы (экспериментальных и расчетных) происходит в соответствии с указанным изменением структуры. Это имеет важное значение, поскольку дает ключ к новым практическим применениям сверхкритических состояний.

- Изучена структура и энергетические свойства кластеров металла при спонтанной нуклеации из пара.

Для этого была проведена большая работа по молекулярно-динамическому моделированию процесса. Были получены модели, соответствующие различным условиям нуклеации, на которых детально исследованы получающиеся кластеры на разных стадиях конденсации. Значимость полученных результатов в том, что они указывают пути усовершенствования теории нуклеации. Кроме того, могут способствовать развитию методик конденсации частиц из пара для различных практических целей, в частности, для получения ультрадисперсных порошков методом испарения.

Представленная работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым диссертациям.

Результаты, используемые в диссертации, опубликованы в **21**-ой статье в журналах из списка ВАК (в том числе в международных) и в **1** монографии изданной при поддержке РФФИ. Кроме того, имеется **1** свидетельство на программу для ЭВМ, **16** статей в сборниках конференций и несколько публикаций в других изданиях.

Результаты представлены на большом числе конференций, как российских, так и международных, в том числе на имеющих широкую мировую известность конференциях по жидким и аморфным металлам (LAM2004, LAM2007, LAM2010, LAM2013).

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 334 страницы, содержит 99 рисунков, список цитируемой литературы - 270 наименований. Автореферат диссертации соответствует тексту диссертации.

Материал диссертации представлен следующим образом.

Введение. Обоснованы актуальность темы, научное и практическое значение, цель, новизна, положения выносимые на защиту, вклад автора, апробация, структура диссертации и краткая характеристика ее разделов.

Глава 1. Представляет собой обзор публикаций, отражающих развитие представлений о структуре жидкостей и связи конденсированного и газообразных состояний. Целью этого обзора является изложение проблемы формирования единого подхода к описанию строения жидкости и флюида. Отмечается недостаток экспериментальных данных (ввиду трудностей их получения) для разных жидкостей при переходе во флюиды и в сверхкритических состояния. Выходом из такой ситуации является использование компьютерного моделирования. Получение компьютерных моделей для данных задач требует серьезных вычислений. Кроме этого, для анализа модели нужна отдельная работа по извлечению из модели физической информации. В предыдущие годы основные усилия исследователей были направлены на изучение свойств плотной жидкости, т.е. вблизи кристаллизации. Для этого были разработаны свои методы анализа структуры, с помощью которых удастся детально охарактеризовать различия жидкости от твердой фазы, в том числе от аморфного состояния. Для изучения переходов жидкость - рыхлая жидкость требуется разработка других подходов.

Отмечается, что изучение структурных преобразований вдали от плотной конденсированной фазы вызвано не только структурными (геометрическими) вопросами, а проистекают из экспериментальных наблюдений и теоретических предсказаний, например, из существования вопроса о фазовом переходе металл-неметалл.

Другой, важной проблемой, которая возникает при изучении переходов на пути от газа к жидкости, является формирование конденсированной фазы через зарождение атомных комплексов из пара. Здесь стоит вопрос, являются ли кластеры твердыми или жидкими, какие они на начальных и последующих стадиях формирования. Важным параметром является тепло, сопровождающее конденсацию, которое может приводить к перегреву зародышей, что, в свою очередь, может существенно влиять на кинетику

нуклеации. Сделан вывод, что свойства образующихся кластеров требуют систематического изучения.

Глава 2. Подробно рассматриваются существующие методики компьютерного моделирования, используемые в диссертации, а также методы анализа неупорядоченных систем. Кроме этого, представлены результаты собственных расчетов, которые приведены здесь, скорее, с методической целью, но также имеют значения для основных выводов работы. Глава состоит из трех относительно независимых частей.

В первой части обсуждаются разные способы получения атомных моделей, использующие как экспериментальные дифракционные данные (метод обратного Монте-Карло, метод Шоммерса), так и методы молекулярной динамики, как классической, т.е. с феноменологическими потенциалами межатомного взаимодействия, так и первопринципные, использующие квантово-химические расчеты. Обсуждается проблема надежности результатов моделирования. Таким образом, эта часть представляет собой детальный литературный обзор по методам, дополненный собственным видением и пониманием проблемы.

Во второй части проведено уточнение используемых понятий. Подчеркивается, что понятие "структура неупорядоченного состояния" используется в двух аспектах. С одной стороны, это геометрическая атомная структура, т.е. закономерности во взаимном расположении атомов, с другой стороны - динамическая атомная структура, под которой понимаются временные или пространственно временные корреляции в движении атома. В первом случае используется функция радиального распределения или симплексы Делоне, во втором - главным образом, автокорреляционная функция скорости атомов. Обсуждаются основы метода Вороного-Делоне и его обобщение на системы шаров разного радиуса. Излагается идея пустого шара Делоне и предлагается использовать вписанные пустые сферы для анализа межатомных пустот. После этого предлагается свой оригинальный способ характеризовать симплексы Делоне, а именно, числом соседних симплициальных сфер, пересекающих симплициальную сферу данного симплекса. Таким образом, каждый симплекс характеризуется квинтетом целых чисел от 0 до 4. Проводится "калибровка" этой меры симплекса на разных системах (различные кристаллы, жидкость, газ). Показано, что доли различных составляющих квинтета в них разные, что позволяет судить о структуре системы. С помощью такой меры делается акцент на изучение "рыхлости" системы. Так в плотных системах (плотнейшие кристаллические и некристаллические упаковки шаров) имеется

свой специфичных состав квинтета, отражающий наличие только малых, локализованных межатомных пустот. Напротив, в низкоплотных системах, имеющиеся большие пустоты создают условия для пересечения симплициальных сфер.

В третьей части главы проведен обзор способов моделирования процесса конденсации из пара. Отмечается, что главной проблемой математического моделирования неравновесных процессов является отсутствие достоверных данных о процессах тепловыделения и массопереноса. Проведено моделирование образования атомных кластеров из пара металла в среде инертного буферного газа для условий, реализующихся в промышленных установках для получения ультрадисперсных порошков. Показано, что кинетика процесса соответствует представлениям классической теории нуклеации. Однако энергия образования зародышей и вероятность присоединения атомов к кластеру не соответствуют теории. Сделан вывод, что внутреннее термодинамическое состояние кластеров не соответствуют равновесным параметрам среды.

Глава 3. Получены молекулярно динамические модели простых жидкостей с различными потенциалами взаимодействия (твердые сферы, леннард-джонсовские атомы, атомы различных металлов) на широком интервале плотностей. Проведен подробный анализ геометрической и динамической структуры. Отмечено, что при степени заполнения пространства порядка 0.3 происходит качественное изменение структуры: переход от "рыхлых" состояний к "плотным". Это фиксируется как с помощью анализа симплексов Делоне, так и с помощью расчета автокорреляционных функций скорости. Обсуждается, что полученный результат подтверждается экспериментальными данными по измерению дисперсии звука в сверхкритических флюидах некоторых газов. Для металлов в сверхкритическом состоянии также имеются экспериментально наблюдаемые особенности, в частности, переход металл-неметалл. Сделан вывод, что в простых системах (т.е. где межатомное взаимодействие сферически симметричное) существует универсальный переход при котором меняется характер движения атомов и характер заполнения пространства. Суть этого перехода в том, что при повышении плотности, с какого-то момента, коллективные взаимодействия между атомами становятся определяющими.

Глава 4. Проведены расчеты электронной структуры и проводимости металлических расплавов при изменении состояния системы вплоть до критической точки, вдоль кривой равновесия жидкость-пар. На основе полученных результатов обсуждается природа перехода металл-неметалл. Расчеты проведены с помощью метода

разработанного диссертантом - совместное использование метода ЛМТО и метода рекурсий. В первой части работы подробно излагается метод и проводится его проверка на примере расплава железа. Затем исследуется расплав цезия. В частности показано, что в области плотной жидкости расплав сохраняет металлические свойства, а в области рыхлой жидкости наблюдается тенденция к локализации электронов. Таким образом, с повышением температуры (понижением плотности) подвижность электронов падает. В третьей части обсуждаются изменения электронных свойств жидкой ртути. Для нее, также как для цезия отмечается связь между изменением электронных свойств и изменениями в атомной структуре флюида. При температурах выше 1700K, которые соответствуют структуре рыхлой жидкости, происходит уменьшение проводимости, возникает переход металл-неметалл.

Глава 5. Моделируется образование кластеров меди в присутствии атомов аргона в качестве буферного газа. Изучается формирование атомных кластеров, их структура и энергетические свойства.

Прежде всего исследовались энергетические свойства кластеров, возникающих на первой стадии кристаллизации. Выделены вклады в энергию, соответствующие внешним и внутренним степеням свободы. Показано, что поступательные и вращательные степени свободы кластеров находятся в термодинамическом равновесии с буферным газом, температура которого поддерживалась постоянной. Однако температура внутри кластеров (точнее, энергия теплового движения атомов в кластере) заметно отличается от равновесной. Эти результаты указывают, с одной стороны, что классическая теория нуклеации, которая подразумевает термодинамически равновесное состояние кластеров, не может правильно оценить вероятность присоединения атомов к кластеру. С другой стороны, для описания диффузии самих кластеров, можно использовать известные соотношения.

Изучена зависимость энергетических свойств растущего кластера от времени. Энергия поступательного и вращательного движения кластера сильно флуктуирует за счет столкновений с другими кластерами, однако в конце концов стремятся к температуре буферного газа. На начальной стадии роста кластера наблюдаются также флуктуации тепловой энергии кластера. С ростом размера кластера эти флуктуации сглаживаются, но установившаяся температура существенно превышает температуру буфера. Процесс остывания занимает долгое время и становится более эффективным при увеличении доли атомов буферного газа.

Исследована структура образующихся кластеров. Для этого, в частности, строились профили (т.е. зависимости от расстояния от центра масс кластера) доли симплексов разного типа, ($n_0, \dots, n_4$). Сделаны выводы, что внутри достаточно больших кластеров находится ядро со структурой плотной жидкости. Для кластера в 3200 атомов показано, что структура его ядра совпадает со структурой объемной фазы тех же атомов с той же температурой. Снаружи кластера имеется "газоподобная" оболочка, а между ними - промежуточный слой в несколько ангстрем, структура которого несколько отличается от структуры ядра. Отмечается, что толщина промежуточного слоя оказывается примерно одинаковой для кластеров разного размера, вплоть до того, когда промежуточный слой приближается к центру кластера.

Заключение. Сформулированы основные выводы диссертации. Автор в итоге отмечает, что в данной работе он расширил исследования конденсированного состояния вещества в область флюида. Сделано это двумя путями - через сверхкритическое состояние, минуя линию равновесия жидкость - газ, и через нуклеацию пара, пересекая эту линию. При движении по каждому из этих путей получены интересные научные результаты. В первом случае - это установление состояний "рыхлой" и "плотной" жидкости. Во втором случае - новые детали процесса нуклеации из пара металла.

Диссертация написана хорошим русским языком, каждая глава (и даже ее основные части) имеют промежуточные выводы, что облегчает понимание полученных результатов. Автор удачно распределил литобзор по разным главам, что существенно облегчает чтение диссертации, содержащей большой объем материала и широкий спектр задач.

Разумеется, всегда можно найти неточности в тексте и оформлении. Например, на стр. 44 используется неверная транскрипция немецкой фамилии Steinhardt: Стрейнхард вместо Штайнхард, или в оглавлении (стр. 5) потерялся раздел Заключение (стр. 292). Однако они не влияют на чтение диссертации и их можно не принимать во внимание.

Вместе с тем, диссертант должен прояснить некоторые моменты, которые вызывают вопросы.

1. В подписи к Рис. 1.3. (стр.50) следует указать, что речь идет о кристалле ОЦК. (На рисунке обсуждаются данные по рубидию, который предпочитает кристаллизоваться в

эту структуру). Иначе возникает недопонимание. В случае, например, кристалла ГЦК обязательно будут различия между кривыми на Рис. 1.3а, так как ГЦК дает характерный пик на расстоянии $\sqrt{2} R_1$, которого нет в неупорядоченной фазе, но который хорошо проявляется в кристаллической структуре, даже при сильных возмущения.

2. На стр.138 имеется утверждение, которое требует разъяснения. Там обсуждаются симплексы Делоне относящиеся к типу 4. Отмечается, что они являются характерной чертой рыхлой структуры, указывают на наличие больших пустот. При сравнении идеального газа и алмаза делается утверждение, что

"присутствие внутренних механизмов упорядочения может создавать структуру топологически более рыхлую, чем идеальный газ".

Для любого физика это звучит странно. Действительно, что может быть рыхлее идеального газа (причем в любом смысле - топологическом или метрическом)? Предложенное объяснение, что это связано с флуктуациями плотности, которые есть в газе, но отсутствуют в алмазе, еще больше запутывает читателя. Диссертант должен пояснить, что он имел ввиду.

Наличие этих замечаний ни в коей мере не умаляет оценку данной диссертации. Она является важным научным исследованием, дающим вклад в развитии физики конденсированного состояния. Её результаты будут полезны для научных организаций, где занимаются компьютерным моделированием конденсированной фазы, критическими явлениями, вопросами нуклеации и прикладными исследованиями связанными с использованием сверхкритических флюидов, а также с задачами получения ультрадисперсных порошков. В частности, это ИХКГ и ИТФ Сибирского отделения РАН, ИХР РАН в г. Иваново, ИТ и ИЭ Уральского отделения РАН, МИСиС в Москве.

Данная диссертационная работа соответствует требованиям п.9 "Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней и ученых званий" и является законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение актуальных проблем физики жидкости в области сверхкритического состояния и гомогенной нуклеации из газовой фазы, имеющих существенное значение для физики конденсированного состояния. Её автор, Воронцов Александр Геннадьевич достоин

получения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Диссертация была доложена автором на объединенном научном семинаре ИХКГ СО РАН 29 октября 2014, где ей была дана высокая оценка и утвержден положительный отзыв.

Заведующий лабораторией Молекулярной динамики и структуры
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)
Адрес: г. Новосибирск, 630090 ул. Институтская 3.

д.ф.-м.н.

Медведев Н.Н.

01.12.2014

