

УТВЕРЖАЮ
Директор Физико-технического
института УрО РАН, д.ф.-м.н.

В.И. Ладьянов



О Т З Ы В

ведущей организации на диссертацию Мокшина Анатолия Васильевича
“Микроскопическая динамика и структурообразование в неупорядоченных
конденсированных средах”, представленную на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук по специальности
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена важностью поставленной в ней задачи – исследование динамики релаксационных процессов в неупорядоченных средах и выяснение физической природы возникающей в них особенностей, связанных как с коллективной, так и одночастичной микроскопической динамикой. Эти вопросы сегодня являются предметом интенсивного исследования, поскольку важны как с точки зрения фундаментальной физики, так и для решения прикладных задач.

Личное участие автора в получении результатов диссертации

Задачи, составляющие содержание диссертации, были поставлены и решены автором. Вклад автора настоящей диссертации в работах с соавторами заключается в разработке теоретических моделей для решения рассматриваемых задач, а также в трактовке полученных результатов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Работа носит теоретический характер. Представленные в работе исследования достоверны, а выводы обоснованы. С математической точки зрения серьезных просчетов в выдвижении гипотез, логичности выводов, и в применении методов не обнаружено. Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных физических журналах и были представлены на большом количестве российских и международных конференций.

Оценка новизны и практической значимости

В качестве основных положений на защиту автором были вынесены:

- Релаксационные процессы, характеризующие микроскопическую динамику неупорядоченных конденсированных сред, описываются самосогласованным образом в рамках концепции временных корреляционных функций. При этом спектральные характеристики, измеряемые в экспериментах по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов, а также коэффициенты переноса определяются непосредственно характером межчастичного взаимодействия и структурными параметрами.
- Введен параметр, позволяющий выполнять количественную оценку эффектов статистической памяти в динамических процессах, описываемых обобщенным уравнением Ланжевена.
- Развитая микроскопическая теория флуктуаций плотности в простых жидкостях верно воспроизводит частотные спектры, наблюдаемые в экспериментах по неупругому рассеянию рентгеновских

лучей и нейтронов, и согласуется с гидродинамической теорией в длинноволновом пределе.

- Развитое обобщение теории взаимодействующих мод позволяет корректно воспроизводить особенности структурной релаксации переохлажденных жидкостей и стекол вблизи стеклования, а также коллоидных растворов вблизи золь-гель перехода.
- Нахождение параметров процессов стационарной и нестационарной нуклеации, роста зародышей новой фазы выполняется на основе развитого статистического метода оценки распределения значений средних времен первого появления параметра порядка и метода термодинамического интегрирования.
- В процессе конденсации паров воды величина критического размера зародышей новой (жидкой) фазы на этапе стационарной нуклеации с течением времени не изменяется, а рост зародышей сверхкритического размера на начальном этапе фазового перехода происходит одинаково, что полностью согласуется с положениями классической теории гомогенной нуклеации. Временные масштабы ожидания первого критического зародыша, индукции и стационарной нуклеации являются коррелируемыми величинами.
- Структурное упорядочение в модельных стекольных системах, характеризующихся короткодействующим межчастичным взаимодействием, при внешних сдвиговых деформациях при малых и умеренных скоростях сдвига происходит через механизм гомогенной кристаллической нуклеации. Малые и умеренные скорости сдвига ускоряют процессы нуклеации и роста зародышей, в то время как большие скорости сдвига - замедляют эти процессы.
- Однородная сдвиговая деформация стекольных систем порождает анизотропию в локальных перегруппировках частиц и анизотро-

пию в давлении, что приводит к несферичности кристаллических зародышей.

- Кинетика кристаллизации стекольных систем под внешним сдвигом характеризуется универсальными особенностями по отношению к скорости сдвига.

Предложенные в диссертационной работе подходы являются новыми. Впервые на основе теоретико-функциональной техники проекционных операторов и формализма функций памяти развита теория микроскопической структурной релаксации в жидкостях, обобщающая вязкоупругую модель и согласующаяся с гидродинамической теорией в длинно-волновом пределе. Полученные результаты, прошедшие апробацию в рецензируемых журналах, являются также оригинальными и позволяют значительно продвинуться в понимании физической природы релаксационных процессов в жидкостях. Необходимо отметить очень хорошее согласие рассчитанных в работе теоретических кривых с экспериментальными данными, например, по неупругому рассеянию рентгеновских лучей для однокомпонентных металлических расплавов, что говорит о большом потенциале предложенного в работе теоретического метода и его важности с точки зрения практического применения.

Содержание работы

В первой главе предложен основанный на теоретико-функциональной технике проекционных операторов самосогласованный подход к описанию неравновесной динамики конденсированных сред. В отличие от равновесного подхода, основанного на уравнении Гейзенберга для одной динамической переменной, в предложенном подходе неравновесная система описывается набором ортогональных динамических переменных и соответствующими им уравнениями движения. Динамика опи-

сывается бесконечной иерархической системой зацепляющихся уравнений движения, которая может быть оборвана при достижении частотным параметром некоторого постоянного (не зависящего от номера динамической переменной) значения.

Во **второй главе** предложенный выше подход применяется к микроскопическому описанию флуктуаций плотности в жидкости. Динамический структурный фактор рассчитывается с использованием экспериментальных данных по неупругому рассеянию рентгеновских лучей на однокомпонентных расплавах металлов и обнаруживает очень хорошее согласие с экспериментом. На основе сравнения результатов теоретических расчетов с результатами экспериментов установлено, что высокочастотные коллективные возбуждения в случае рассматриваемых однокомпонентных жидкостей определяются преимущественно двух- трех- и четырех- частичными корреляциями.

В **третьей главе** предложенная техника применяется к описанию одночастичной динамики в переохлажденных жидкостях, стеклах и коллоидных растворах. Данное описание сводится к выводу и решению кинетических интегро-дифференциальных обобщенных уравнений Ланжевена, содержащих функции памяти, возникающие вследствие разделения временных масштабов в динамике частиц на «быстрые» и «медленные». Предложен новый параметр неэргодичности системы, определяемый как предел временной автокорреляционной функции при $t \rightarrow \infty$. Показано, что результаты аналитического расчета временной зависимости автокорреляционной функции, выполненного с помощью предложенного метода, хорошо согласуются с результатами молекулярной динамики для расплава FeCr и коллоидной системы. В заключение приводится трактовка так называемого явления динамической неоднородности в переохлажденных жидкостях и гелях в рамках предложенного теоретического подхода.

В **четвертой главе** на основе результатов моделирования молекулярной динамики детально рассматривается задача о микроскопических особенностях возникновения и протекания структурных фазовых трансформаций в конденсированных средах. Развивается подход, позволяющий определять параметры нуклеации и роста зародышей новой фазы на основе данных моделирования молекулярной динамики. С помощью этого подхода выполнено исследование капельной стационарной гомогенной нуклеации воды и процесса роста капель воды, основанное на моделировании методом молекулярной динамики с эффективным потенциалом межмолекулярного взаимодействия Молинеро. Показано, что критический размер зародыша новой фазы с течением времени в системе не изменяется, а рост всех зародышей сверхкритического размера на начальном этапе фазового перехода происходит одинаково. При этом устанавливается, что температурные зависимости времени ожидания первого критического зародыша, времени индукции и скорости стационарной нуклеации коррелируют между собой.

В **пятой главе** с помощью компьютерного моделирования неравновесной молекулярной динамики исследуются процессы кристаллической нуклеации и роста кристаллитов в стеклах, возникающие при внешней сдвиговой деформации с постоянной скоростью сдвига. Исследовано влияние сдвига на скорости процессов нуклеации, роста кристаллитов и общей кристаллизации, а также геометрию кристаллических зародышей. Результаты проведенного в диссертации численного моделирования и теоретического анализа указывают на то, что структурное упорядочение в рассмотренном случае происходит через механизм гомогенной кристаллической нуклеации. Причем, механизм не меняется как при малых, так и при умеренных скоростях деформации, независимо от однородности сдвига.

Замечания по диссертационной работе

Из текста диссертации не понятно как определяется достаточное количество динамических функций (и, соответственно, частотных параметров), которым можно ограничиться при описании динамики конкретной конденсированной системы. На рассмотренном во второй главе работы конкретном примере показано, что количество таких параметров равно четырем. Однако остается неясным: Какое количество параметров необходимо рассматривать в произвольном случае, и зависит ли это число от степени переохлаждения системы, ее близости к температуре стеклования, или от каких-либо ещё условий?

Второе замечание касается содержания третьей главы диссертационной работы, в которой рассматривается структурная релаксация в переохлажденных жидкостях и стеклах. Можно согласиться с автором в том, что переохлажденную жидкость вдали от точки стеклования действительно можно представить как неравновесную, но все еще эргодическую систему с широким спектром характерных времен релаксации (количество ортогональных динамических функций, описывающих систему, велико). Однако стекло является неэргодической системой. Об этом свидетельствует и значение параметра неэргодичности, выводимое автором. В неэргодической же неупорядоченной системе, пространство состояний становится ультраметрическим, появляются бесконечные времена релаксации, и для вычисления наблюдаемых величин необходимо проводить процедуру самоусреднения. К сожалению, в диссертации эти вопросы не обсуждаются.

Еще одним недочетом работы является отсутствие обсуждения границ применимости используемых автором приближений. Так, например, в третьей главе при выводе выражений для частотных параметров предполагается, что распределение молекул по скоростям представляет собой распределение Максвелла, которое справедливо для систем, находящихся в термодинамическом равновесии. Однако за тем выведенные выражения

используются для описания неравновесных стеклующихся систем. По-видимому, используемое приближение, которое может быть приемлемым при малых переохлаждениях, имеет границы применимости, каковы они?

В качестве небольшого замечания к оформлению диссертации надо отметить отсутствие в работе локальных выводов по каждой главе, что несколько затрудняет общее восприятие работы.

Заключение

Оценивая работу в целом, отметим, что представленная диссертация является законченным научным трудом и выполнена автором самостоятельно на высоком научном уровне. Проведенные исследования можно характеризовать как законченное научное исследование, направленное на решение важной фундаментальной задачи – теоретическое описание и моделирование микроскопической динамики и процессов структурообразования в неупорядоченных конденсированных средах.

Результаты работы могут быть использованы как для дальнейшего развития теории конденсированного вещества, так и для решения прикладных задач. Наиболее важным из них является развитие теории микроскопической структурной релаксации в жидкостях на основе теоретико-функциональной техники проекционных операторов и формализма функций памяти. Необходимо ещё раз отметить очень хорошее согласие рассчитанной кривой динамического структурного фактора с экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей для однокомпонентных металлических расплавов. Это говорит о большом потенциале предложенного в работе теоретического метода.

Диссертация написана ясным научным языком со всеми необходимыми техническими разъяснениями, что делает ее хорошо читаемой. Полученные в работе результаты являются новыми и вносят существенный вклад в развитие теории конденсированного состояния. Представленные в

работе исследования достоверны, а выводы обоснованы. Основные этапы работы, выводы и результаты представлены в автореферате.

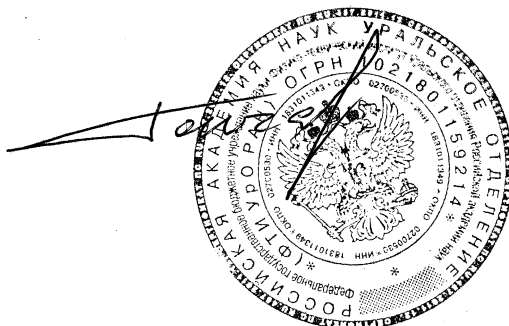
Диссертация отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор Мокшин Анатолий Васильевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв составил ведущий научный сотрудник
отдела структурно-фазовых превращений
ФТИ УрО РАН, д.ф.-м.н.

Васин Михаил Геннадьевич

Отзыв рассмотрен на заседании учёного совета Физико-технического
института Уральского отделения РАН 29 мая 2014 г.,
протокол № 5.

Ученый секретарь,
к.х.н.



О. Ю. Гончаров