

## Отзыв

официального оппонента на диссертацию Мункуевой Светланы Бадмаевны «Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов в широком интервале, включающем область перехода жидкость-стекло», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

### **Актуальность темы**

В настоящее время большое значение имеют фундаментальные проблемы, связанные с температурными зависимостями всевозможных фазовых переходов, - как с целью выявления уникальных функциональных свойств материалов, так и с целью решения вопросов, связанных с уменьшением вязкости расплавов при различных технологических процессах, например, для выявления условий возможности кристаллизации. Поэтому проблема интерпретации изменения вязкости жидкости в области ее стеклования, замедляющего кристаллизацию, является важнейшей частью теории стеклообразного состояния. И в то же время, выяснение природы вязкого течения стеклообразующего расплава чрезвычайно важно для практических приложений в технологии стекла, поскольку вязкость входит практически во все технологические расчеты как необходимый параметр. Не случайно работа выполнялась при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ, в рамках проектов Института физического материаловедения СО РАН и Бурятского госуниверситета по темам «Проблемы молекулярной физики неупорядоченных структур», «Флуктуационно-релаксационные и теплофизические процессы в нанокристаллических и аморфных системах» и «Флуктуационно-релаксационные и теплофизические процессы в нанокристаллических и аморфных системах» соответственно.

Поэтому актуальность темы диссертационной работы Мункуевой С.Б., посвященной исследованию температурной зависимости вязкого течения стеклообразующих расплавов и перехода жидкость-стекло, не вызывает сомнений. Она относится к актуальным нерешенным проблемам современной физики конденсированного состояния.

Целью работы является развитие модели делокализованных атомов и ее приложение к вязкому течению стеклообразующих расплавов и к переходу жидкость-стекло: описание и интерпретация резких изменений вязкости, разработка критерия перехода стекло-жидкость.

### **Общая характеристика диссертации**

При выполнении диссертационной работы автор корректно использует известные научные методы исследования и обоснования полученных результатов, выводов и

рекомендаций. Диссертантом изучены и проанализированы достижения других авторов в области вязкого течения стеклообразующих жидкостей. В литературном обзоре (первая глава) приводится подробное сравнительное описание основных положений и выводов по проблемам вязкости. Судя по фундаментальным подходам и приведённым положениям и выводам, наиболее достоверный результат был получен С.В. Немиловым в его валентно-конфигурационной теории вязкого течения стекол и их расплавов. Однако несмотря на детально разработанную валентно-конфигурационную теорию вязкого течения, эта теория основана на модификации известного уравнения Эйринга, которая полностью не раскрывает вид температурной зависимости потенциала конфигурационного изменения структуры. Принципиально иной подход у соискателя, которая исходит из общих положений и методов статистической и молекулярной физики и опирается на модель делокализованных атомов. Это направление на протяжении последних десяти лет эффективно развивает профессор Сандитов Д.С. со своей группой.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Она изложена на 118 страницах, содержит 38 рисунков и 39 таблиц. Библиография включает 111 наименований.

**Новизна исследования, основные полученные результаты и выводы, сформулированные в диссертации,** отражены в трёх защищаемых положениях.

Первое защищаемое положение (вторая глава) сформулировано в виде утверждения, что предлагаемое уравнение текучести удовлетворительно описывает температурную зависимость вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур, включающем область стеклования и область повышенных температур. Предложена определенная концепция вязкого течения стекол и их расплавов с привлечением активационной теории и модели делокализованных атомов. Это основная часть диссертации.

Исходя из выявленных и обоснованных теоретических положений и ссылаясь на работы ряда исследователей, диссертант выводит обобщенное уравнение вязкого течения.

Соискателем было предположено, что вероятность перехода молекулы стеклообразующей жидкости из одного положения в другое определяется произведением двух вероятностей: вероятности локального конфигурационного изменения структуры у данной молекулы и вероятности ее активированного перехода в новое положение. Предложив для каждой из этих вероятностей определенные выражения и используя известную связь между коэффициентом вязкости и вероятностью перехода молекулы из одного положения в другое, в соответствии с теорией Стокса-Эйнштейна, автор приходит к новому уравнению вязкости. Диссертантом было показано, что полученное уравнение

находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными для силикатных, германатных и боратных неорганических стекол в достаточно широком интервале температур.

К данному защищаемому положению имеет прямое отношение третья глава, посвященная температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения. Здесь для свободной энергии активации получена формула, которая следует из сравнения выведенного уравнения вязкости с известным соотношением Эйринга.

Во втором защищаемом положении утверждается, что энтропия делокализации атома при температуре стеклования является постоянной величиной у стекол различной химической природы, что может служить в качестве критерия перехода стекло-жидкость. Этому защищаемому положению посвящена пятая глава.

Из модели делокализованных атомов получена формула, которая по внешнему виду совпадает с известным уравнением Клапейрона-Клаузиуса, в котором отношение скрытой теплоты фазового перехода к температуре перехода равно энтропии фазового перехода. По аналогии отношение энтальпии делокализации атома к температуре размягчения стекла в полученной формуле названо энтропией квазифазового перехода стекло-жидкость – процесса, обратного стеклованию.

Разработан способ расчета этой величины, которая оказывается практически универсальной постоянной для различных стеклообразных систем, что трактуется как условие перехода из стеклообразного в жидкое состояние.

Третье защищаемое положение сводится к утверждению, что перемещение мостикового атома кислорода (в мостике кремний-кислород-кремний) в процессе вязкого течения силикатных стекол состоит из двух этапов. Первый этап представляет собой его смещение, приводящее к локальной деформации кремнекислородной сетки. Второй этап связан с подъемом этого атома на вершину потенциального барьера, что соответствует переключению валентной связи по Немилову-Мюллеру. При этом первый этап служит необходимым условием реализации второго этапа.

Результаты по этому защищаемому положению изложены в четвертой главе и тесно связаны с результатами по первому защищаемому положению и, по-видимому, не было особой необходимости выделять его в отдельное положение для защиты. На мой взгляд, для данной кандидатской диссертации было бы вполне достаточно первых двух защищаемых положений.

Из достоинств работы можно выделить оригинальный способ описания локального конфигурационного изменения структуры аморфного вещества в окрестности кинетической единицы, ответственной за вязкое течение. Этот вопрос представляет

наибольшую трудность в теориях вязкого течения стекол и их расплавов. В валентно-конфигурационной теории Немилова, например, не удалось раскрыть явный вид температурной зависимости потенциала конфигурационного изменения структуры в окрестности места переключения валентной связи. В диссертационной работе Мункуевой С.Б. эта проблема решается с привлечением модели делокализованных атомов. Принимая во внимание то обстоятельство, что делокализация активного атома в стеклообразующих расплавах сопровождается локальной перегруппировкой соседних частиц и отражает изменение их конфигураций, за формулу вероятности локального конфигурационного структурного изменения диссертант принимает уравнение вероятности делокализации атома, что в конечном итоге приводит к результатам, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Представленные в работе результаты исследований хорошо продуманы, качественно и количественно проанализированы, сопоставлены, где было возможно, с результатами других авторов. Научная новизна исследования имеет ярко выраженный фундаментальный характер. Все представленные в диссертации результаты являются новыми, полученными впервые, в органичной связке с ранее полученными результатами группы профессора Сандитова. Новизна и достоверность результатов и основных защищаемых положений не вызывает сомнений.

Развиваемые автором модельные представления о природе выявленных закономерностей основываются на теоретических предпосылках, экспериментальных данных и проведённых расчётах, достоверность которых обеспечивается использованием современных и апробированных экспериментальных методик, статистическим характером экспериментальных исследований, анализом погрешностей измерений, применением современных математических программ. Они надёжны, в достаточной мере обоснованы количественными оценками параметров процессов, не противоречат современным представлениям о рассматриваемых явлениях, теоретическим оценкам и данным других авторов. Поэтому научные положения, выносимые на защиту и сформулированные в диссертации, выводы и рекомендации, отражают суть представленной работы и соответствуют поставленным проблемам, цели и задачам.

По диссертационной работе Мункуевой С.Б. возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Не совсем убедительно выглядит обоснование разделения элементарного акта вязкого течения стеклообразующей жидкости на два этапа, а именно на: смещение мостикового атома, приводящее к локальной деформации сетки связей, и на его подъем на вершину потенциального барьера. На мой взгляд, естественно принять, что эти два этапа

перемещения мостикового атома происходят как один активационный акт переключения валентной связи, как и считали Р.Л. Мюллер и С.В. Немилов.

2. При решении проблемы вязкого течения следовало бы более четко отразить сравнение - отличие предлагаемого подхода от валентно-конфигурационной теории Немилова. Например, как в теории Немилова, так и в модели Мунккуевой свободная энергия активации вязкого течения состоит из двух слагаемых, одно из которых является постоянной величиной, а другое оказывается функцией температуры. В чём их отличие? – из диссертационной работы не совсем понятно.
3. По логике описания эмпирические уравнения вязкости стеклообразующих жидкостей надо было привести в первой, обзорной, главе, а не во второй главе.
4. Хотя в целом диссертация оформлена достаточно аккуратно и грамотно, тем не менее, встречаются неудачные выражения. Например, на рис.3.2-3.28 представлены кривые температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения для различных классов стёкол, где точки (экспериментальные данные) идеально легли на кривую расчётной формулы. А соискатель комментирует, что наблюдается «хорошее согласие». Или здесь было какое то усреднение?
5. Каким образом строились кривые на рисунке 3.1, соответствующие образцам с номерами 2, 6, 25 и 34,- за счёт усреднения значений или путем соединения экспериментальных точек?
6. Не вызывает сомнения необходимость представлять экстраполяции кривой вязкости на 3 - 4 порядка на рис. 3.29. Но для ясности картины можно было в тексте диссертации прокомментировать и кратко изложить, в чем заключается метод экстраполяции с помощью полинома Лагранжа, а не ограничиваться только ссылками на литературу.

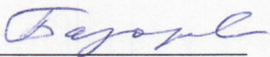
Однако все эти замечания не умаляют общего хорошего впечатления от работы. В целом выполнено завершённое научное исследование, представляющее несомненный интерес для специалистов в области физики конденсированного состояния. Результаты работы выглядят вполне надежно и обоснованно. Они адекватно отражены в публикациях (в журналах «Физика твердого тела», «Журнал физической химии», «Физика и химия стекла» и «Журнал технической физики»). Совокупность представленных результатов, теоретических положений и выводов позволяет квалифицировать эту работу как решение научной проблемы, имеющей важное теоретическое и практическое значение. Результаты работы могут быть использованы в организациях и НИИ, занимающихся поиском новых материалов как в виде функциональных стёкол, так и при решении проблем предотвращения стеклообразования, например, при росте монокристаллов боратных нелинейно-оптических материалов. Кроме того, возможно применение результатов

исследования в организациях атомной промышленности, занимающихся совершенствованием и разработкой современных методов обращения с радиоактивными отходами, в качестве нейтрализующих контейнеров (например, ФГПУ «Маяк», ФГПУ «Радон»).

Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

Таким образом, учитывая актуальность диссертационной работы Мункуевой Светланы Бадмаевны, научную новизну полученных результатов, практическое значение, достоверность данных, широко апробированных в научной печати и на научных конференциях,- считаю, что диссертация Мункуевой Светланы Бадмаевны является завершённой научно-квалификационной работой, несомненно, соответствующей требованиям ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Автор работы, Мункуева Светлана Бадмаевна, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Байкальского института  
природопользования СО РАН

 Б.Г. Базаров

01.12.2016 г., г. Улан-Удэ

Базаров Баир Гармаевич,  
01.04.07 – физика конденсированного состояния, 02.00.04 – физическая химия.  
доктор физико-математических наук, доцент по специальности «Физика конденсированного состояния», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования СО РАН, ведущий научный сотрудник, 670047, Улан-Удэ, Республика Бурятия, ул. Сахьяновой, д. 6, т. 8(3012)-433380, e-mail: [info@binm.bsnet.ru](mailto:info@binm.bsnet.ru)

Подпись Б.Г. Базарова заверяю:

Учёный секретарь ФГБУН Байкальский  
институт природопользования СО РАН



 Е.И. Пинтаева

01.12.2016 г., г. Улан-Удэ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Республика Бурятия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, т. 8(3012)-433676, e-mail: [info@binm.bsnet.ru](mailto:info@binm.bsnet.ru)