

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Сангадиева Сергея Шойжинимавича «Переход жидкость–стекло и вязкоупругие свойства аморфных веществ в модели де-локализованных атомов», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

1. Актуальность диссертационной работы.

Актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений. В настоящее время интенсивно накапливаются экспериментальные данные о физических свойствах известных и вновь создаваемых стеклообразных материалов: неорганических стекол, аморфных органических полимеров и металлических стекол. Это требует развития теоретических трактовок, в том числе приближенных модельных представлений, основанных на анализе и обобщении свойств таких систем. Одним из подходов, который не опирается на конкретную химическую природу стекол, является модель де-локализованных атомов, развиваемая в Бурятском государственном университете научной школой профессора Д.С. Сандитова. Достигнуты определенные успехи по применению данной модели. Вместе с тем требуется ее дальнейшее развитие. В этой связи тематика диссертации С.Ш. Сангадиева, посвященной развитию указанной модели применительно к проблеме перехода жидкость–стекло и к вязкоупругим свойствам стеклообразных твердых тел, на мой взгляд, является актуальной.

Выяснение природы стеклования жидкости представляет собой сложную проблему физики конденсированного состояния. Одни авторы процесс стеклования относят к фазовому переходу, а другие считают его чисто релаксационным кинетическим процессом. До сих пор не достигнуто полной ясности в природе необычных свойств стеклообразных материалов, в частности, эффекта пластичности хрупких стекол. Выбранная тема диссертации, в определенной степени отвечающая на эти вопросы, что отражено в сформулированных основных задачах и цели исследования, является актуальной.

2. Структура и основное содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, девяти глав, заключения и списка литературы, включающего 248 наименований. Диссертация изложена на 184 страницах, содержит 36 рисунков и 21 таблицу.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, показана степень ее разработанности. Сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведены взгляды автора на современное состояние физики стеклообразного состояния, перехода жидкость–стекло, изложены основные положения модели делокализованных атомов аморфных веществ.

Во второй главе дано описание собранной акустической установки. Измерены продольная и поперечная скорости ультразвука, v_l и v_t , плотность ρ , на основе которых рассчитаны упругие постоянные ряда аморфных полимеров и стекол.

Третья глава посвящена рассмотрению представлений о свободном объеме аморфных веществ, в том числе в рамках модели делокализованных атомов. Развито представление о том, что образование флуктуационной дырки в жидкостях обусловлено процессом делокализации атома – его предельным смещением из локального равновесного положения. Утверждается, что классический свободный объем по Ван-дер-Ваальсу – пустое пространство между атомами – на порядок больше френкелевского (дырочного) свободного объема. Диссертант считает целесообразным переименовать френкелевский свободный объем на «флуктуационный» объем без прилагательного «свободный», а термин «свободный объем» предлагает сохранить для ван-дер-ваальсова свободного объема.

В четвертой главе разработан критерий размягчения стекла (переход стекло – жидкость). Вводится «параметр размягчения стекла» (4.18), который рассчитывается с привлечением модели делокализованных атомов. Условие перехода стекло – жидкость сводится к утверждению: когда среднеквадратичное смещение атома из локального равновесного положения достигает определенной доли среднего межатомного расстояния (около 10–15 %), возбужденный атом теряет устойчивость, возникает колебательная неустойчивость атомов в узлах квазирешетки и начинается процесс размягчения стекла.

В пятой главе, которая является одним из основных разделов диссертации, рассмотрен температурный интервал δT_g , в котором происходит стеклование жидкости, и в рамках модели делокализованных атомов дана интерпретация уравнения стеклования (5.24). В результате последовательного анализа соотношений и данных, касающихся стеклования жидкости, предлагается новый обобщенный кинетический критерий перехода жидкость – стекло (5.36), устанавливающий связь между скоростью охлаждения расплава q , температурой стеклования T_g , временем структурной релаксации τ_g при T_g и универсальной постоянной C_g , которая однозначно определяется долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования. Предлагаемый критерий стеклования является обобщением подходов Бартенева, Волькенштейна–Птицына и Шмельцера.

В шестой главе предложен вывод обобщенного уравнения вязкости стеклообразующих жидкостей (6.11), способного описать температурную зависимость вязкого течения в широком интервале, включающем области стеклования и повышенных температур. По-

казано, что полученное уравнение находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Седьмая глава посвящена исследованию взаимосвязи модуля упругости E и температуры стеклования аморфных полимеров и неорганических стекол. Установлено, что между E и T_g наблюдается линейная корреляция, которая обоснована в рамках модели делокализованных атомов. Показано, что отношение температуры стеклования к модулю упругости может служить мерой деформации, характеризующей переход стекла из упругого в вязкотекучее состояние.

В восьмой главе с привлечением модели делокализованных атомов исследуется взаимосвязь упругих свойств и ангармонизма стеклообразных твердых тел. Показано, что относительная предельная упругая деформация межатомной связи, соответствующая делокализации атома, является однозначной функцией параметра Грюнайзена γ . На основе экспериментальных данных для различных классов неорганических стекол впервые установлена линейная корреляция (8.8) между отношением скоростей распространения продольной и поперечной упругих волн, v_l/v_t , и параметром γ , связь, которую можно объяснить зависимостью γ от отношения тангенциальной и нормальной жесткостей межатомной связи, которое в свою очередь оказывается однозначной функцией параметра Грюнайзена.

В девятой главе развито представление о том, что элементарный акт пластической деформации стекол сводится к делокализации атома. Модель делокализованных атомов предсказывает наличие линейной корреляции между пределом текучести, выше которого наблюдается пластичность стекол, и температурой их размягчения, что находится в согласии с экспериментальными данными.

В заключении изложены основные результаты выполненного диссертационного исследования и общие выводы по работе.

3. Научная новизна и достоверность полученных результатов

В качестве новых научных результатов, полученных диссертантом, я бы отметил следующие основные положения:

(1) Дана принципиально новая интерпретация природы уравнения стеклования и предложена его модификация с привлечением модели делокализованных атомов, что позволило диссертанту сформулировать новый обобщенный кинетический критерий перехода жидкость – стекло в виде соотношения, согласно которому жидкость стеклует, когда время структурной релаксации достигает определенной доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T = (T_g/q)$, тесно связанного со скоростью охлаждения расплава q и температурой стеклования T_g .

2) Относительный интервал температур ($\delta T_g/T_g$), характеризующий область перехода жидкость – стекло, однозначно определяется параметром модели делокализованных атомов, а именно долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования. То обстоятельство, что f_g для металлических стекол имеет такое же значение, как и для неорганических стекол и аморфных органических полимеров, убедительно показано диссертантом. Данный факт подтверждает, что закономерности процесса стеклования аморфных веществ в качественном отношении одинаковы независимо от их природы.

(3) Делокализация атома – его предельное смещение из локального равновесного положения – служит элементарным актом пластической деформации стеклообразных систем. Как показано диссертантом, модель делокализованных атомов успешно описывает основные закономерности пластической деформации стекол и ее термостимулированной релаксации.

В целом, результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями в области физики стеклообразного состояния. Достоверность результатов подтверждается согласием теоретических расчетов с экспериментальными данными. Основные результаты диссертации опубликованы в 69 печатных работах, 42 из которых опубликованы в рецензируемых журналах (ЖЭТФ, ФТТ, ЖТФ, ЖФХ, ВМС, ФХС), рекомендованных ВАК, в том числе значительное число статей из перечня Web of Science и Scopus. Работы диссертанта неоднократно обсуждались на различных конференциях и симпозиумах и получили одобрение ведущих специалистов.

4. Замечания по диссертационной работе

(1) Половину первой главы занимает изложение основного содержания модели делокализованных атомов. На мой взгляд, слабо представлено современное состояние физики стеклообразного состояния, практически игнорируются данные компьютерного моделирования. Из основных классов стеклообразных систем более или менее подробно рассмотрены неорганические стекла. Слишком кратко изложены данные о металлических стеклах, а также данные об аморфных органических полимерах в стеклообразном состоянии. Параграфы 1.5 (Коэффициент Пуассона) и 1.4 (О плавлении) считаю лишними. Без особого ущерба их можно было удалить.

(2) Желательна более детальная разработка модели делокализованных атомов, ее отдельных положений. Делокализованный атом (в моем понимании) представляет собой дефект аморфных веществ. А дефекты в аморфных системах неустойчивы, размыты и их следует рассматривать как флуктуации ближнего порядка, связанные с локальной кооперативной перегруппировкой частиц.

(3) В третьей главе, посвященной природе свободного объема аморфных полимеров и стекол, много места уделено проблеме 'френкелевского' и 'ван-дер-ваальсова' свободного объема, утверждается, что на это впервые обратили внимание автор и Д.С. Сандитов в 1999 г. Между тем вопрос о флуктуационном свободном объеме имеет давнюю историю (см., например, Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987). Полагаю, что из всей 3-й главы следует сохранить только разделы 3.3 и 3.4, сосредоточившись на связи f_g с делокализацией атома.

(4) Встречаются повторы ссылок в списке литературы: [36] – [202] и [50] – [153].

Отмеченные недостатки не снижают уровень главных теоретических и практических результатов диссертации.

5. Заключение

Представленная диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (пункт 9). Диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным на высоком научном уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы обоснованы.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Считаю, что автор диссертации Сангадиев Сергей Шойжинимаевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Доктор хим. наук, профессор,
главный научный сотрудник
лаборатории Металлополимеров
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Институт проблем
химической физики»
Российской академии наук

142432, Московская область, г. Черноголовка,
проспект академика Семенова,
Телефон +7 (495) 993-57-07
e-mail: office@icp.ac.ru



Иржак В.И.

23.04.2021

*Специальность 01.00.06 - химия
высокмолекулярных соединений*

ОТВЕТСТВЕННОРУЧНОЮ ПОДПИСЬ
СОТРУДНИКА
УДОСТОВЕРЯЮ
СОТРУДНИК
КАНЦЕЛЯРИИ

Иржак В.И.
Иржак