

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

Сангадиева Сергея Шойжинимаевича

на тему: «Переход жидкость-стекло и вязкоупругие свойства аморфных веществ в модели

делокализованных атомов»,

представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по

специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация С.Ш. Сангадиева посвящена весьма актуальной теме – природе эффекта стеклования переохлажденных жидкостей. Таким методом обычно получают стеклообразные, т.е., структурно неупорядоченные, твердые материалы - от обычных оксидных оптических стекол, до объемных металлических стекол, полимеров и низкомолекулярных органических материалов. Достижения последних десятилетий в науке о стеклообразном состоянии оказались очень важными для современного общества, включая архитектуру, транспорт, медицину, энергию, научные исследования, и передачу и отображение информации. Стекло, как изначально неравновесный материал, непрерывно релаксирует к состоянию равновесной жидкости. В дополнение к их технологическому значению, стеклование и явления релаксации находятся на переднем крае исследований в физике конденсированных сред. Таким образом, исследования структурной релаксации в стеклообразных материалах дают возможность получить как фундаментальное физическое понимание процессов, так и непосредственно применять их к практическим проблемам промышленного значения. Например, один из изобретателей знаменитого сверхкрепкого стекла Gorilla glass, которым покрывают дисплеи современных смартфонов, проф. Мауро, работал в фирме Corning glass как раз над проблемами релаксационных свойств оксидных стекол и расплавов и некоторые его работы лежат в русле исследований данной диссертации, что подчеркивает ее актуальность.

Целью диссертационной работы автор определяет разработку модели делокализованных атомов для описания релаксационных и вязкоупругих свойств переохлажденных жидкостей и стекол в области стеклования. Достоверность результатов, приведенных в работе, не вызывает сомнений. В диссертации используется строгий математический аппарат,

предлагаемые методы и подходы хорошо обоснованы и во многих случаях подтверждены экспериментом.

По теме представленной диссертации автором опубликовано 69 работ, в том числе, 43 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключительных замечаний, основных выводов и результатов и списка использованной литературы. Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи, перечислены методы исследования, указаны область, объект и предмет исследования, сформулирована научная новизна, выделены пять положений, которые выносятся на защиту, отмечаются научная и практическая значимость полученных результатов и личный вклад автора, приводится информация об апробации (на различных конференциях) данной работы.

В первой главе автор дает короткий обзор некоторых моделей стеклования, подчеркивая их приближенный характер ввиду сложности проблемы, приводит сведения, используемые в дальнейшем, о коэффициенте Пуассона, плавлении кристаллов и дает основные положения модели делокализованных атомов. Автор приходит к выводу о том, что необходимо дальнейшее развитие этой модели.

Вторая глава посвящена измерению упругих констант полимеров и неорганических стекол. Для этого была собрана установка, с помощью которой измерялись продольная и поперечная скорости звука и плотность ряда полимеров и силикатных стекол. На основе полученных данных были рассчитаны объемный и сдвиговой модули упругости, модуль Юнга и коэффициент Пуассона. В дальнейшем эти значения упругих модулей и коэффициент Пуассона использовались для описания перехода стеклования в соответствующих материалах и для проверки модели.

В третьей, важной для диссертации главе, рассматривается свободный объем в стеклообразных материалах и дальнейшее развитие этой идеи в модели делокализованных атомов. Автор вводит понятие флуктуационного свободного объема, и связывает его с делокализованными атомами. Этот объем надо отличать от геометрического свободного объема. Последний, для вандерваальсовских материалов, определяется как незаполненные места при плотной упаковке атомов. Как показывает автор, кинетика релаксационных процессов зависит от флуктуационного свободного объема (и, соответственно, делокализованных атомов), доля которого на порядок меньше, чем геометрического. Надо

отметить, что это утверждение диссертации хорошо согласуется с результатами компьютерного моделирования динамики переохлажденных жидкостей методом молекулярной динамики, сделанные рядом авторов в последние годы. В них было показано, что релаксационная динамика пространственно неоднородна и локальное распределение интенсивности релаксационных процессов не коррелирует со статическими пространственными флуктуациями плотности, а определяется другими, динамическими факторами, под которые хорошо подпадает флуктуационный свободный объем. Отметим также, в дополнение к дискуссии в данной главе, что как показали другие авторы, среднеквадратичная величина флуктуаций свободного объема определяет также интенсивность быстрых, пикосекундных релаксационных процессов, связанных с небольшими локальными перестройками структуры в стеклах, не меняющих локальный ближний порядок. Это подчеркивает важность данной модели для описания динамики стекол.

В четвертой главе автор предлагает критерий перехода стекло- жидкость, т.е., определение температуры при которой жидкость затвердевает или стекло начинает размягчаться. Он обсуждает известный критерий Линдемана для плавления, и обобщает его для перехода стеклования, вводя аналогичный "параметр размягчения". Последний он выражает через величину критического теплового смещения атома, или, в другом варианте, флуктуационного объема и коэффициент Пуассона материала. Затем автор находит флуктуационный объем, используя для этого классические феноменологические формулы для описания  $\alpha$ -релаксации - Вильямса -Ландела -Ферри (используемой в основном в полимерах) и, по существу, эквивалентной формулы Фогеля-Фулчера -Таммана. Сравнение с экспериментом подтверждает предложенную модель.

В пятой главе предлагается новое условие перехода жидкость-стекло, связывающее скорость охлаждения жидкости, температуру стеклования и время структурной релаксации. Автор использует выражение скорости изменения времени структурной релаксации с температурой через скорость охлаждения расплава  $q$ , и формулу Немилова, связывающую время релаксации и температурный интервал стеклования со скоростью охлаждения  $q$ , и затем выражает первую скорость через параметры уравнения Вильямса -Ландела -Ферри. Здесь отмечу, что, по существу, для своей цели автор не нуждается в привлечении двух уравнений, каждое из которых имеет ограниченную область применения, например,

предположение об аррениусовской зависимости времени релаксации. На самом деле, можно непосредственно записать финальное соотношение между температурной полосой стеклования,  $T_g$  и временем релаксации при  $T_g$ , которое использует автор, используя лишь тот факт, что в затвердевшем состоянии время релаксации можно считать бесконечным и аппроксимируя производную по температуре конечными разностями на интервале температурной полосы стеклования. В результате легко получается формула Волькенштейна-Птицына. За исключением этого момента, дальнейшее выражение параметров уравнения Вильямса-Ландела-Ферри через флуктуационный объем и соответствующая связь с ним температурной полосы стеклования выглядят вполне логичными.

Шестая глава посвящена температурной зависимости вязкости. Вначале автор рассматривает формулы для вязкости, имеющиеся в литературе, где энергия активации аррениусовским образом зависит от температуры. Затем он обосновывает одну из модификаций таких формул в рамках модели делокализованных атомов и показывает, что полученное уравнение находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

В седьмой главе автор исследует связь между температурой стеклования и упругими модулями материала. Отметим, что подобная связь следует как из критерия Линдемана, и это подчеркивается автором, так и из так называемой упругой модели стеклования, предложенной вначале Немиловым, и развитой впоследствии J. Dure. Надо отметить, что недостаточное рассмотрение упругой модели стеклования является вообще одним из недостатков данной работы. В диссертации находится хорошая корреляция между температурой стеклования и модулем Юнга стекол  $E$ , которая для одного класса стекол представляет собой линейную функцию. Автор делает вывод, что отношение  $T_g/E$  определяется предельной упругой деформацией связи.

В восьмой главе рассмотрены корреляции между упругими свойствами стекол и их ангармоничностью. Автор показал, во-первых, что коэффициент Грюнайзена, характеризующий ангармонизм, коррелирует с долей флуктуационного объема, замороженной при температуре стеклования. Такая связь представляется весьма естественной, так как флуктуационный объем сам по себе возникает благодаря нелинейным эффектам. Далее автор вводит новый модуль упругости, определяемый суммой квадратов

продольной и двух поперечных скоростей звука. Автор утверждает, что таким образом определенный модуль, если его нормировать на объемный модуль упругости, определенным образом коррелирует с коэффициентом Пуассона этих стекол. Здесь возникает вопрос, который я приведу в списке замечаний. То же относится и к выведенному автору в этой главе соотношению между модулями упругости и коэффициентом Грюнайзена. Далее автор выводит ряд соотношений для связи коэффициента Пуассона с предельной деформацией, и для атомов взаимодействующих через потенциал Ми - с критической деформацией, при которой возникает неустойчивость при сдвиге.

Девятая глава посвящена следствиям модели делокализованных атомов для пластичности стекол. В рамках модели автор приходит к заключению о том, что есть линейная корреляция между пределом текучести и температурой стеклования, с фактором, зависящим от величины флуктуационного объема. Автор подчеркивает, что пластическая деформация неорганических стекол и их размягчение в области температур стеклования связаны с одинаковым молекулярным механизмом - делокализацией мостикового атома.

В выводах по работе, приведенных автором в рамках решения поставленной задачи развития модели делокализованных состояний для описания перехода стеклования, следует отметить следующие результаты:

1. В рамках модели получено условие для перехода стеклования.
2. Предложен способ расчёта температурной ширины перехода стеклования (полосы температур), найдена связь этой полосы температур с хрупкостью переохлажденной жидкости.
3. Установлена корреляция температуры стеклования с упругим модулем Юнга и дано обоснование этой корреляции в рамках разработанной модели делокализованных состояний.
4. Показана важность флуктуационного свободного объема для описания структурной релаксации стекол и переохлажденных жидкостей и подчеркнуто его отличие от вандерваальсовского свободного объема. Показано, что доля флуктуационного объема, замороженная в твердом состоянии, является достаточно универсальным параметром для разных видов стекол, включая металлические стекла.
5. Получено уравнение для температурной зависимости вязкости, хорошо работающее во всем температурном интервале переохлажденной жидкости.

Помимо теоретических результатов, в работе есть и экспериментальная часть, связанная с измерением скоростей звука и плотности стекол. Эти данные, несомненно, помогли в подтверждении выводов разработанной модели.

К работе имеются следующие замечания:

1. В автореферате, перечисляя основные классы стеклообразных систем, автор почему-то не упомянул низкомолекулярные органические материалы, хотя это одна из основных исследуемых разновидностей стекол.

2. Употребление в диссертации термина "аморфный" не всегда соответствует принятому в мире определению. Иногда этот термин смешивают со "стеклообразный", хотя это не одно и то же. Под аморфным телом понимается неупорядоченное твердое тело, где ближний порядок не совпадает с таковым в жидком состоянии, в отличие от стеклообразных материалов, где ближний порядок такой же как в расплаве. Аморфное тело, в отличие от стекол, не размягчается плавно и непрерывно в переохлажденную жидкость при нагревании.

3. Замечание к оформлению диссертации: некоторые уравнения повторяются два раза, и оба раза им присваивается один и тот же номер, например, (5.6), (5.26), (5.29), так что перед уравнением (5.33), например, идет уравнение под номером (5.29). Уравнения все-таки должны иметь последовательные номера и не обязательно повторять уравнение вместо просто ссылки на него.

4. Автор диссертации вводит "эффективный" модуль упругости  $K$  (формула (8.3) в автореферате или (8.9) и (8.10) в диссертации). В случае изотропного тела это определение совпадает с определением объемного модуля упругости  $B$ . Между тем, автор утверждает, что  $K$  не равен  $B$ , и их отношение является функцией коэффициента Пуассона, или, по другой формуле, коэффициента Грюнайзена. Как это может быть в стеклах? Этот момент не понятен.

5. Автор утверждает: "жидкость переходит в стеклообразное состояние, когда время релаксации достигает определенной доли характерного времени изменения температуры" (стр.86). Непонятно, как это согласуется с тем, что по определению температуры стеклования  $T_g$ , это та температура, при которой время структурной релаксации равно 100 секунд, или вязкость равна  $10^{13}$  Пуаз.

Отмеченные недостатки не снижают общую высокую оценку работы. Она выполнена на адекватном научном уровне, хорошо оформлена. Автореферат отражает основные положения диссертационной работы, материалы диссертации достаточно полно освещены в публикациях автора. В целом диссертационная работа Сангадиева С. Ш. «Переход жидкость-стекло и вязкоупругие свойства аморфных веществ в модели делокализованных атомов», представляет собой целостную научную работу, в которой автором разработана новая модель структурной релаксации в стеклообразных материалах. Полученные в диссертации результаты представляют большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Считаю, что диссертационная работа Сангадиева С. Ш. соответствует «Положению о порядке присуждения ученых степеней». Автор работы Сангадиев С. Ш. достоин присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник  
Института автоматизации и электрометрии СО РАН,

03.06.2021

Владимир Николаевич Новиков

Подпись Новикова В.Н. удостоверяю.

Начальник отдела кадров  
Институт автоматизации и электрометрии СО РАН  
проспект Коптюга, 1  
Новосибирск, 630090



Н.В. Кудрявцева

*Специальность 01.04.04 – физическая электроника*