

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Геца Кирилла Викторовича

«Коллективные свойства низкочастотных колебаний в аморфных льдах низкой, высокой и сверхвысокой плотности», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Вода является веществом, отличающимся чрезвычайно развитым полиморфизмом. Известно 15 кристаллических модификаций льда, стабильных при высоких давлениях. Это многообразие форм обусловлено замечательной лабильностью сетки водородных связей, объединяющих все молекулы, причём так, что во всех полиморфах каждая молекула образует четыре связи с соседями. Коллекция полиморфных состояний льда обогатилась в середине восьмидесятых годов открытием полиаморфизма: оказалось, что существует две или даже, может быть, три формы аморфного льда, и между ними наблюдается фазовый переход первого рода. Эти открытия привели к формированию нового направления в молекулярной физике водных систем: исследованию природы полиаморфизма и возможности фазовых переходов между аморфными формами. Это направление развивается сейчас во многих лабораториях в мире. Диссертация К.В.Геца посвящена решению ряда задач в рамках этого направления, что и определяет её актуальность.

К исследованию структуры и динамики аморфного состояния льда можно подходить с двух сторон. Во-первых, можно подходить со стороны жидкого состояния, охлаждая жидкость при повышенном давлении. Эффективным методом исследований этого рода является компьютерное моделирование, именно метод молекулярной динамики. Этим методом легко установить структуру экспериментально найденных полиморфов льда и исследовать ряд её свойств, например, гетерогенность. Однако этот метод практически ничего не может сказать о динамике системы из-за крайне малой молекулярной подвижности. Во-вторых, к исследованию аморфного состояния можно подходить со стороны кристаллов. Именно из-за малой молекулярной подвижности можно рассматривать аморфное состояние как кристалл с большой элементарной ячейкой (суперячейкой), имеющей нерегулярную структуру. Структуру суперячейки можно взять из молекулярно-динамических моделей аморфного состояния. Тем самым аморфная фаза предстаёт как «суперкристалл» или «фиктивный кристалл» (по словам автора). Этот подход позволяет использовать для исследования динамики всю мощь физики твёрдого тела, в частности метод решёточной динамики. Именно по этому пути идёт автор диссертации.

Результаты, представленные в диссертации К.В.Геца, являются частью большой работы, проводимой в лаборатории В.Р.Белослудова. Диссертант, осваивая методику, повторил многие уже известные результаты, характеризующие межмолекулярные колебания в суперкристаллах трёх полиморфных аморфных фаз льда: выявил коллективность колебаний и отличие этой коллективности в аморфной фазе от таковой в кристаллах. В диссертации приведены многие интересные картины, иллюстрирующие характер колебаний в суперячейке (§3.1). Но в этой части работы получены и совершенно новые, оригинальные результаты. Используя метод решёточной динамики, автор построил картины векторов смещения молекул в процессе коллективных колебаний (рис. 19 диссертации и рис. 5 автореферата). Такие картины раньше никто не строил. Они вскрывают удивительную особенность коллективных колебаний: направления смещений молекул часто образуют вихреобразные структуры. Это очень важный и совершенно новый результат. В наших исследованиях диффузионных движений в жидкой воде мы также обнаружили признаки вихреобразных перемещений.



Сравнивая эти результаты, приходится прийти к заключению, что направления колебательных перемещений в кристалле определяют и направления диффузионных перемещений в жидкости! Это открывает новые постановки задач, которые были совершенно невозможны без результатов автора.

Второй новый и оригинальный результат диссертации К.В.Геца связан с тем, что он впервые рассчитал коллективные колебания в аморфной фазе вне центра первой зоны Бриллюэна, то есть построил дисперсионные кривые, описывающие зависимость собственных частот от волнового вектора (§3.2). В результате получены впечатляющие картинки дисперсионных кривых, описывающие акустические и оптические колебания в суперячейках аморфных фаз (рис. 33, 24 диссертации и рис. 7, 8 автореферата). Эта же методика позволяет рассчитать динамический структурный фактор, который измеряется в экспериментах по рассеянию холодных нейтронов. Автор показал, что его модель аморфного состояния находится в качественном согласии с экспериментом. Но самым интересным результатом этой части работы является обнаружение смещения акустических и оптических колебаний резонансного характера (этот резонанс хорошо виден на указанных рисунках). Этот неожиданный результат вскрывает до сих пор неизвестную особенность аморфных состояний льда, а, возможно, и аморфного состояния вообще.

Я хотел бы особо подчеркнуть, что два замечательных факта, обнаруженных диссертантом – вихревой характер колебательных перемещений и акусто-оптический резонанс, – являются изюминкой работы и как бы неожиданным открытием. Такие изюминки не всегда встретишь в диссертациях. Они являются наградой исследователю за скрупулёзную систематическую работу и открывают постановку новых задач.

Теперь обратимся к структуре диссертации. Глава 1 представляет собой обзор, в котором прореферированы все работы, посвящённые открытию и исследованию аморфных льдов. Обзор очень удачный. Он демонстрирует компетентность автора и может служить отличным введением в предмет исследования. Напротив, описание методики исследования и обсуждение его результатов отличается крайней скупостью – и это является основным недостатком диссертации. Способ приготовления моделей аморфного псевдокристалла более ясно описан в опубликованных статьях ([185], [193] диссертации и [1], [4] автореферата), хотя тоже очень кратко. В этих статьях даже не упомянуто, сколько молекул содержала суперячейка. В диссертации на стр. 56, наконец, указано, что в ячейке было 512 молекул, но зато дальнейшие подробности нужно искать на других страницах. Один из выводов работы сформулирован так: «Высказано предположение, согласно которому коллективные колебания и водородная связь являются причиной существования фазового перехода первого рода LDA – HAD» (с.86 диссертации и с.21 автореферата). Однако ни здесь, ни на стр. 72 и 84, где об этом упоминается, не разъяснено, что понимает под этим автор. Разумеется, в ходе работы диссертант получил много результатов, о которых не упомянуто в диссертации: там приведены только типичные результаты. Но можно было бы привести и другие, чтобы подчеркнуть более рельефно особенности аморфного состояния. Например, меня очень впечатлили показанные мне автором картинки смещений молекул в процессе коллективных колебаний в кристаллах льда Ic, которые существенно отличаются от таковых в аморфных фазах. Однако отмеченные недостатки никоим образом не снижают научную ценность работы К.В.Геца. Они с избытком перекрываются достоинствами, о которых говорилось выше. Автореферат правильно отражает основное содержание диссертации.

Резюмируя, можно сказать, что представленная К.В.Гецом диссертационная работа является высококвалифицированным научным исследованием, в котором построены модели трёх аморфных модификаций льда и методом решёточной динамики получена новая информация о коллективных колебаниях в них. Автором впервые изучены картины смещений молекул в процессе колебаний и впервые

построены дисперсионные кривые для акустических и оптических колебаний в этих моделях. Это, конечно, ценный вклад в ставшую ныне актуальной проблему полиаморфизма льда. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Полученные в работе результаты могут найти применение в научных центрах, занимающихся исследованием неупорядоченных и аморфных сред, например, в Институте химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, Институте автоматики и электрометрии СО РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН.

Итак, диссертационная работа «Коллективные свойства низкочастотных колебаний в аморфных льдах низкой, высокой и сверхвысокой плотности» удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Гец Кирилл Викторович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор


Наберухин Юрий Исаевич

12.05.2015

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская 3. ИХКГ СО РАН.

Тел.: (383) 333-38-54

E-mail.: naber@ngs.ru

Подпись Наберухина Ю.И

Ученый секретарь ИХКГ

д.ф.-м.н





Какуткина Н.А.