

ОТЗЫВ

официального оппонента Рогожкина С.В на диссертационную работу
Шебзуховой Мадины Азметовны
«Поверхностные явления и фазовые равновесия в одно- и двухкомпонентных
нано- и макросистемах», представленную на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук по специальности 01.04.15 - Физика и
технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Развитие исследований в области наноматериалов, наноустройств и в целом, в области нанотехнологий, несомненный тренд современности. Государственные приоритеты многих стран включают развитие наноматериаловедения, наноэлектроники, наноинженерии, нанобиотехнологии и других направлений наноиндустрии. Такой интерес обусловлен качественным проявлением размерных эффектов, приводящих принципиально новым физико-химическим свойствам по сравнению с макроскопическими системами и возможностью конструирования макроматериалов и систем на основе новых принципов. Очевидно, что с уменьшением размера возрастает роль поверхностных явлений, поскольку объемы межфазного слоя становятся соизмеримыми с объемами самих объектов.

Изучение комплекса объемных и поверхностных свойств нанообъектов в настоящее время является актуальным научным направлением. Диссертационная работа Шебзуховой М.А. относится к этому направлению и посвящена исследованию поверхностных явлений и фазовых равновесий в одно- и двухкомпонентных наносистемах, и актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений.

Диссертация содержит введение, 7 глав, заключение, список используемой литературы, который включает 335 наименований. Работа изложена на 321 странице машинописного текста, содержит 48 таблиц и 47 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи, указаны научная новизна и практическая значимость, приведены методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, а

также сведения о публикациях, личном вкладе автора диссертации и апробации работы.

Первая глава диссертации посвящена обзору научной литературы по методам, подходам и результатам исследований поверхностных явлений в макро- и наносистемах, а также данных по влиянию дисперсности на основные параметры состояния системы. Даны основные характеристики поверхностных слоев (поверхностное натяжение, поверхностная энергия, свободная поверхностная энергия, поверхностная сегрегация и другие). Приведены дифференциальные уравнения, описывающие фазовые равновесия в гетерогенных системах, содержащих дисперсные фазы. Особое внимание в обзоре уделено анализу уравнений изотерм и политерм поверхностного натяжения на плоских и искривленных поверхностях и примерам полученных размерных зависимостей параметров состояния простых веществ и бинарных систем.

Вторая глава диссертации содержит результаты исследований автора диссертации по размерной зависимости поверхностного натяжения σ и его температурного коэффициента ($d\sigma/dT$), а также энергии поверхности \bar{u} . Материал этой главы относится к наиболее важным достижениям диссертационной работы. Наиболее подробно изучена размерная зависимость поверхностного натяжения при различных физических условиях (изотермический, изобарический) с учетом характера кривизны поверхности (положительная, отрицательная) и степени дисперсности.

В диссертационной работе Шебзуховой М.А. впервые получено аналитическое выражение по размерной зависимости поверхностного натяжения при постоянстве давления в дисперсионной среде (пар, жидкость, твердое тело), в которой находится сферическая наночастица. Выведено дифференциальное уравнение, описывающее зависимость σ от r в изобарических условиях. Автору удалось получить ряд новых соотношений по зависимости поверхностного натяжения от размера. В рамках используемого подхода получено, что поверхностное натяжение жидкой нанокapли возрастает с уменьшением размера капли, проходит через максимум и затем уменьшается, а для твердой наночастицы сферической формы при этом обнаружены особенности.

В этой же главе приведены новые результаты по изучению размерной зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения. Из

анализа полученных соотношений и результатов численных расчетов следуют выводы о различиях знака и численных значений этой величины, соответственно, при постоянном значении размера наночастицы и давления в дисперсионной среде.

При расчетах размерной зависимости поверхностной энергии (\bar{u}) и свободной поверхностной энергии (\bar{f}) автор использует различные комбинации разделяющих поверхностей (эквимолекулярная поверхность с поверхностью нулевой когезионной энергии и нулевой избыточной свободной энергии соответственно). Приведены выражения для расстояния между этими разделяющими поверхностями и результаты расчетов \bar{u} и \bar{f} для большого числа металлов. При рассмотрении указанных вопросов в работе использован гиббсовский подход с поверхностью натяжения в качестве разделяющей поверхности. В рамках такого подхода автором получены новые уравнения, описывающие размерную зависимость поверхностного натяжения в изотермических условиях для случая положительной и отрицательной кривизны. Эти уравнения являются более общими чем известные эмпирические, полуэмпирические, либо полученные в рамках моделей поверхностного слоя. Из полученных уравнений в частных случаях следуют известные формулы, справедливые при соответствующих условиях: формула Русанова для очень малых частиц и формула Толмена для достаточно больших дисперсных частиц. Из них следует также ряд новых соотношений, которые, как отмечает автор работ, описывают размерную зависимость поверхностного натяжения в более широкой области размеров по сравнению с указанными выше формулами. Результаты численных расчетов с использованием этих соотношений сравнены с экспериментальным данным для Au и Pb, и демонстрируют наблюдаемую тенденцию уменьшения поверхностного натяжения с уменьшением размера частиц.

В диссертации детально изучены особенности размерной зависимости поверхностного натяжения для малых частиц в случаях положительной и отрицательной кривизны поверхности. Получены аналитические выражения и приведены результаты численных расчетов для индивидуальных веществ с различным типом химической связи для величины $K_{\pm} = \lim_{r \rightarrow 0} (\sigma/r)$, где r – радиус поверхности натяжения. Значения K_{\pm} позволяют вычислить значения поверхностного натяжения в зависимости от радиуса поверхности натяжения для предельно малых наночастиц сферической формы. Произведена оценка

эффективной протяженности линейного участка на зависимости σ от r и установлено, что $K_+ > K_-$ при одинаковых условиях.

Третья глава диссертации посвящена исследованию размерной зависимости межфазного натяжения и межфазной энергии твердой частицы сферической формы, находящейся в жидкой матрице в равновесном состоянии. Впервые показано, что в зависимости от значений характерного расстояния между соответствующими разделяющими поверхностями на границах твердое тело-жидкость, твердое тело-пар и жидкость-пар имеют место известные в литературе уравнения Антонова, Рэлея и Гирифалко-Гуда. Предложены различные варианты оценки значений параметра взаимодействия и межфазного натяжения на границе твердое тело-жидкость. При этом, автором предложено для практического использования соотношение для расчета межфазного натяжения на границе двух конденсированных фаз с использованием значения поверхностного натяжения одной из фаз на границе с паром. Приведены результаты численных расчетов по зависимости межфазного натяжения и межфазной энергии от размера для многих металлов. В конце главы рассмотрена возможность согласованного нахождения работы адгезии, коэффициента растекания и краевых углов смачивания с использованием вычисленных значений поверхностного натяжения на различных границах. Результаты таких расчетов для макроскопических систем и с учетом наноразмерных эффектов приведены в этой главе.

Содержание четвертой главы диссертации завершает исследования наноразмерных эффектов в однокомпонентных системах на основе гиббсовского подхода с использованием модели разделяющей межфазной поверхности. В главе приведены новые соотношения и результаты численных расчетов зависимости температуры плавления и температуры тройной точки от размера дисперсной частицы сферической формы. Расчеты проведены в приближении отсутствия зависимости величины $\Delta S/v$ от размера (где ΔS – скачок энтропии при фазовом переходе, v – молярный объем). В работе также предприняты попытки учета зависимости этих величин от размера, в том числе с использованием выражения по размерной зависимости поверхностного натяжения, полученного в предыдущих главах. Предлагаемый в диссертационной работе подход может быть применен для развития моделей по влиянию размера на температуру фазового равновесия в наносистемах.

В этой же главе проводится разработка качественных критериев, позволяющих оценить влияние примесей на характеристики межфазного слоя (межфазное натяжение, адгезию, смачивание, растекание), а также распределение атомов примеси между сосуществующими фазами и межфазным слоем. Разработано, удобное для практического использования, графическое представление для установления характера влияния малой добавки на межфазное натяжение во взаимосвязи с особенностями их распределения в гетерогенной системе с учетом малых размеров фазовых составляющих.

Последние три главы диссертации (5, 6, 7) посвящены анализу влияния размерных эффектов на параметры равновесия и поверхностные характеристики в бинарных системах.

В пятой главе описана используемая в диссертации процедура получения новых соотношений по размерной зависимости межфазного натяжения и межфазной сегрегации компонентов в изотермических условиях, позволяющие рассчитывать эти величины по известным значениям состава наночастицы и матрицы. При этом используется аппарат теории растворов и рассматриваются различные модели растворов для сосуществующих объемных фаз и межфазного слоя. С использованием полученных соотношений вычислены значения межфазного натяжения на границе наноразмерных выделений и матрицы в сплавах Fe-Cr и Nb-Zr. Продемонстрировано уменьшение межфазного натяжения при переходе к более малым размерам выделений.

Шестая глава диссертации посвящена исследованиям размерной зависимости основных параметров состояния бинарной системы (состав дисперсной частицы, дисперсионной среды, температура равновесия), а также расчетам характеристик межфазного слоя (состав поверхностного слоя, межфазное натяжение). В работе получена система уравнений, позволяющая рассчитывать совокупность объемных и поверхностных характеристик, указанных выше, в зависимости от размера дисперсной частицы, находящейся в матрице в равновесном состоянии.

При переходе к макроскопическим размерам эти уравнения переходят в уравнения, связывающие составы сосуществующих фаз и температуру равновесия, а также уравнения, описывающие концентрационную зависимость межфазного натяжения и состава плоского межфазного слоя. В

предельном случае малых значений концентрации одной из компонент из этих соотношений следуют известные выражения по размерной зависимости межфазного натяжения и температуры плавления, в том числе полученные в настоящей работе. В работе проведены расчеты с использованием этих соотношений для ряда бинарных систем (Mo-Ru, Ti-Mo, Cr-Ti и др.).

Заключительная глава диссертации посвящена построению размернозависимых фазовых диаграмм состояния в бинарных наносистемах. Для этой цели используются соотношения, полученные в работе по расчету основных параметров равновесия дисперсной фазы и дисперсионной среды, к которым относятся сопряженные значения температуры равновесия и состава сосуществующих фаз. Здесь использован известный подход построения фазовых диаграмм состояния в координатах T , x_i (температура, концентрация), которые являются изобарическими сечениями трехмерных диаграмм состояния (T , P , x). В литературе известны попытки решения таких задач, но они, как правило, ограничиваются добавлением слагаемого, связанного с поверхностной энергией, в выражении свободной энергии гетерогенной системы. Кроме того, для построения таких диаграмм требуется достаточно много допущений, в том числе учет деталей межфазной сегрегации компонент. В диссертационной работе для решения этой задачи применен гиббсовский подход описания фазовых равновесий, опирающийся на концепцию разделяющей поверхности. В работе приведены различные типы размернозависимых фазовых диаграмм состояния, рассчитанные с учетом наноразмерных эффектов (Mo-Ru, Ti-Mo, Cr-Ti).

По диссертационной работе Шебзуховой М.А., можно сделать ряд замечаний:

1. Анализ свойств гетерофазной системы в диссертационной работе стартует с соотношений, полученных ранее в работах Гиббса, Толмена, Русанова и др. При этом не обсуждаются пределы применимости используемого подхода. Поскольку базовые соотношения этого подхода относятся, прежде всего, к зародышам жидкой фазы, находящимся в насыщенном паре, необходим анализ возможности применения указанного подхода для кристаллических систем, таких как выделения новой фазы в твердом растворе кристаллического материала, или кристаллические частицы в контакте с паром, либо расплавом. В этих случаях даже форма равновесного зародыша может быть не сферически симметричной.

2. Полученные в работе размерные эффекты определяются параметром Толмена δ , при этом необходимым условием применимости используемого подхода является превышение радиуса кривизны по сравнению с величиной δ . Поскольку для рассмотренных сред параметр δ , согласно результатам работы, находится в диапазоне от 0.07 нм до 0.63 нм, то необходимо дополнительно учитывать то, что радиус кривизны также должен существенно превышать радиус молекулярного объема. Все это требует определения реального диапазона размеров для обнаруженных в работе размерных эффектов в диапазоне до нескольких δ (например, Рис. 2.7, 2.8).

В дополнение отмечу, что ряд базовых выражений развиваемого подхода получены методом учета поправок по малому параметру (например, δ/r в (1.1.50), δ_v/r_e в (1.1.68)) вплоть до квадратичной поправки, в том числе базовая формула Толмена для поверхностной энергии. В работе не обсуждается почему не учитываются следующие поправки, насколько хорошо работает используемое приближение, насколько можно отойти от исходного ограничения: $r \gg \delta$.

К этому же вопросу относится вопрос о возможности разделения наноразмерного объекта на его объем и поверхность, поскольку для таких объектов число атомов межфазного слоя может стать сопоставимым с числом атомов во всей наночастице. Таким образом, необходимо обоснование пределов применимости используемого классического метода с использованием концепции разделяющих поверхностей для описания наноразмерных эффектов.

3. Необходимо отметить, что основой для получения базовых соотношений диссертационной работы являлись соотношения для макроскопических систем, где можно использовать статистическое, либо термодинамическое описание. Так, для использования понятия концентрации, давления, температуры и др., необходимо проведение усреднения по объемам, заметно превышающим один молекулярный объем. В связи с этим, необходим анализ возможности применения указанного подхода для систем, где число атомов/молекул может измеряться десятками-сотнями штук.

3. При рассмотрении фазового равновесия твердой частицы с паром в области температуры плавления автор диссертации использует подход, предложенный Русановым в 60-х годах. В рамках этого подхода для поверхностного натяжения обнаружено нелинейное поведение у наночастиц

простых металлов (Рис. 2.8), и неаналитическое поведение у частиц олова (Рис. 2.9). Такой подход требует уточнения, поскольку рассматриваемая система находится вблизи критической точки и для описания фазового перехода необходимо учитывать возрастающие длинноволновые флуктуации, в том числе ряд критических явлений, для чего необходимо применение подходов современной флуктуационной теории фазовых переходов вблизи критических точек.

4. Полученное неаналитическое возрастание поверхностного натяжения в области малых размеров (Рис. 2.2, 2.4, 2.5) требует дополнительного обоснования, поскольку приводит к неограниченному возрастанию энергии малых объектов, что физически нереализуемо и приводит к ряду противоречий в кинетике роста малых выделений фазы.

5. В качестве замечания по обзору можно отметить недостаточное освещение результатов современных экспериментальных исследований наноразмерных выделений фаз, которые сейчас доступны с практически атомарным пространственным разрешением и востребованы в современном материаловедении. Так, например, томографические атомно-зондовые исследования позволяют выявить выделения размерами от нанометра и более, определить их характерные размеры, а также установить их химический состав с атомарным разрешением.

6. В обзоре литературы, по нашему мнению, можно было бы уделить больше внимания работам полевой теории фазовых переходов, основанных на уравнениях Кана-Хилларда, либо Гинзбурга-Ландау, которые в настоящее время широко используются при рассмотрении кинетики релаксации гетерогенных систем при фазовых переходах.

7. В работе рассматриваются малые частицы, находящиеся в термодинамическом равновесии с окружающей средой (твердым раствором, паром и т.д.), но не обсуждаются условия при которых это возможно и их следствия. Не рассматривается кинетика роста и растворения малых включений в процессе достижения глобального термодинамического равновесия системы при ее фазовом распаде.

8. В ряде расчетных данных неочевидна их точность, поскольку в работе приводится чрезмерно большое число значащих цифр (см, например, Табл. 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.10, 2.11, 3.5, 4.1, 5.4, 5.5 и др.).

9. Согласно полученным результатам (см., таблицы 2.7, 3.1) расстояние между разделяющими поверхностями составляет доли ангстрема (в таблице 2.9 скорее всего опечатка в использованной размерности "см" вместо "м"), при том что характерные расстояния между атомами в конденсированных средах несколько ангстрем. Полученные величины находятся на пределах возможности классического описания, поскольку отвечают минимальным атомным размерам, что в свою очередь, затрудняет использование понятия разделяющих поверхностей.

10. В главах 2 и 3 диссертации изложены результаты по расчету параметра Толмена на плоских границах жидкость (изотропное твердое тело) – пар и твердое тело – жидкость при различных физических условиях. Эти результаты, безусловно, заслуживает внимания, но они представляются недостаточными. Целесообразно продолжать исследования по размерной, температурной и концентрационной зависимости параметра Толмена на различных границах (в том числе на границе раздела двух твердых фаз).

11. Нет ясности в вопросе по размерной зависимости скачков энтропии и объема при фазовых переходах, которые влияют на изменение температуры фазового перехода (в том числе температуры плавления) в зависимости от степени диспергирования фазы в матрице. Такая попытка предпринята в настоящей работе, но она пока не привела в достаточной мере к прояснению ситуации.

12. В главах 6 и 7 используется, наряду с другими подходами, модель несжимаемой системы. Необходимо провести анализ следствий, к которым может привести использование этого приближения при рассмотрении наноразмерных эффектов.

Замечания, указанные выше, не снижают в целом положительное впечатление от диссертационной работы. Она является законченной научно-квалификационной работой и выполнена на высоком научном уровне по актуальной теме.

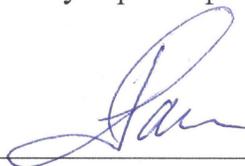
Диссертация и автореферат написаны грамотно с соблюдением соответствующих рекомендаций по структуре, оформлению списка литературы, написанию и расшифровке обозначений. Вместе с тем, следует отметить наличие в тексте диссертации ряда грамматических и стилистических ошибок.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают содержание диссертации в полном объеме.

Научные положения, выводы и рекомендации, приведенные в диссертации, вполне обоснованны. Достоверность и новизна результатов работы не вызывает сомнений.

Считаю, что настоящая диссертация соответствует в полной мере критериям, которым должна отвечать докторская диссертация по физико-математическим наукам, а ее автор, Шебзухова Мадина Азметовна, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.15 – физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика.

Официальный оппонент



Рогожкин Сергей Васильевич

Доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, заместитель заведующего кафедрой физики экстремальных состояний вещества, профессор Отделения ядерной физики и технологий Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

Адрес: Россия, 115409, г. Москва, Каширское ш., 31

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Тел.: +7 (495) 7885699 (доб. 9809)

E-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

web: www.mephi.ru



Подпись удостоверяю
Заместитель начальника отдела
документационного обеспечения
НИЯУ МИФИ
А.А. Абатурова