

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

Санкт-Петербургского

государственного университета

Микушев Сергей Владимирович

«19» сентября 2021 г.



Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертационную работу **Мусихина Анатолия Евгеньевича «Теплоемкость и плотность фоновых состояний монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ »**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Актуальность темы

Данные о низкотемпературной теплоемкости в широкой области низких температур, анализ этих данных, в том числе, для практических целей, одновременно – возможность получения информации о плотности фоновых состояний (на основе прецизионных данных о теплоемкости) и определение других важных характеристик твердофазных систем – традиционная и актуальная задача в области исследований функциональных материалов разных классов.

Функциональные материалы на основе вольфрамов и молибдатов металлов привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным оптическим свойствам, обуславливающим целый ряд практических приложений. Например, они используются при создании лазерных элементов, фильтров в акустической оптике. Монокристаллы молибдатов и вольфрамов с легкими катионами в последнее десятилетие находят свое применение как криогенные сцинтилляционные детекторы для регистрации редких событий.

Диссертационная работа А.Е. Мусихина направлена на изучение отмеченных выше характеристик для ряда монокристаллов вольфрамов и молибдатов металлов. Работа включает также развитие нового метода определения плотности фоновых состояний из

данных о теплоемкости. Все указанное обосновывает актуальность диссертационной работы А.Е. Мусихина.

Общая характеристика диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы (231 наименование). В первой главе проведен литературный обзор, во второй и третьей главах представлены основные результаты диссертационной работы. Работа изложена на 212 страницах, включая 21 таблицу и 77 рисунков.

Во Введении обосновывается актуальность темы, сформулированы цель и задачи, отмечены новизна и научная значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ литературы, включающий подробный обзор методов, как экспериментального получения, так и теоретического описания теплоемкости и плотности фононных состояний твердых тел. Детально рассмотрены существующие подходы к восстановлению плотности состояний из теплоемкости. Проведен полный анализ имеющихся в литературе данных о термодинамических свойствах и спектральных характеристиках исследуемых монокристаллов.

Во второй главе приведено описание оригинального численного метода для вычисления плотности фононных состояний из данных о низкотемпературной теплоемкости. Описаны требования к исходным данным о теплоемкости, основные этапы реализации метода, его ограничения и особенности. Описаны характеристики, вычисляемые непосредственно из восстановленной плотности состояний. Представлены результаты тестирования и проверки работоспособности развиваемого метода на модельных и реальных объектах различной степени сложности.

В третьей главе приводятся результаты исследования четырех монокристаллических объектов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Экспериментальное исследование теплоемкости, вычисление на этой основе изобарных и изохорных термодинамических функций в широкой области температур, плотности фононных состояний, характеристических температур, энергии нулевых колебаний и других характеристик исследуемых объектов.

В Заключении сформулированы основные результаты и выводы, показано возможное дальнейшее направление работы.

Новизна результатов проведенных исследований

Научная новизна диссертационной работы А.Е. Мусихина включает следующие основные положения:

- результаты экспериментального изучения теплоемкости методом адиабатической калориметрии и вычисления термодинамических функций монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в широкой области низких температур;
- результаты разработки усовершенствованного в работе метода численного решения обратной задачи, позволяющего вычислять огибающую плотности фононных состояний с описанием трех-четырех пиков, в том числе, в форме, адаптированной для практических целей (в виде компьютерной программы);
- алгоритм вычисления энергии нулевых колебаний на основе экспериментальных данных о теплоемкости;
- результаты расчета плотности фононных состояний и полученные на ее основе физико-химические характеристики исследуемых объектов.

Теоретическая и практическая значимость

Следующие основные положения подтверждают теоретическую и практическую значимость работы:

- Данные об экспериментальной теплоемкости монокристаллических объектов и вычисленные на их основе термодинамические функции могут быть включены в международный банк данных Центра термодинамических исследований при Национальном институте стандартов и технологий (NIST) и другие банки термодинамических данных.
- Исследуемые объекты – перспективные материалы для создания криогенных сцинтилляционных болометров для поиска редких ядерных процессов, а полученные автором данные вблизи нуля температур дают возможность прогнозировать рабочие характеристики таких болометров.
- Оригинальный метод численного решения обратной задачи имеет общий характер и может быть использован при исследовании широкого класса твердых тел, а также может быть использован при решении других физических задач.

Достоверность и обоснованность

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием метода адиабатической калориметрии при измерении теплоемкости на установке, для которой проведены калибровочные измерения и проведено сопоставление этих результатов со стандартными данными. Все используемые расчетные методы и подходы в целом основаны на общих термодинамических и физических принципах, что также подтверждает их достоверность. Согласие данных эксперимента и теоретического расчета обеспечивает высокую степень достоверности и убедительности полученных новых результатов.

Соответствие паспорту специальности

Диссертация и автореферат по своим целям, содержанию и методам исследования соответствуют паспорту специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа является законченной научно-исследовательской работой, выполненной автором самостоятельно на высоком научном уровне. Новизна, практическая значимость и достоверность представленных результатов не вызывает сомнений. Представленные материалы достаточно полно отражены в публикациях, прошли апробацию на конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации

В качестве замечаний следует отметить следующее:

1. В тексте диссертации недостаточно представлено описание экспериментальной установки. В частности, при измерении теплоемкости авторы использовали платиновый термометр, однако такие термометры обычно прокалиброваны от 13 К. В работе не описано, каким образом авторы прокалибровали термометр ниже этой температуры, вплоть до ~5 К.

2. В диссертации приводятся только обобщенные данные поверочных измерений бензойной кислоты. Приведение отклонений отдельных экспериментальных точек от калибровочных значений дает более глубокое представление о качестве поверки.

3. В работе сказано, что данные о теплоемкости требовательны к точности выделения фононной компоненты. Однако все модельные представления были свободны от вкладов «посторонних» компонент в теплоемкости. Было бы интересно увидеть, как влияет «неточное» удаление, например, электронной компоненты, когда в теплоемкости присутствует остаточный систематический вклад. Как влияет вклад неопределенности, связанной со случайной ошибкой, который всегда есть в эксперименте?

4. Вызывает некоторые возражения использование не вполне современных или недостаточно корректных терминов (хотя и применяемых в некоторых частных работах). Например, на стр. 37-38: «свободная $\Delta G(T)$ или приведенная $\Delta F(T)$ энергия Гиббса» (в современной термодинамической литературе принято указывать – «энергия Гиббса», не «свободная энергия Гиббса»). То же замечание – для других страниц диссертации.

5. К сожалению, в тексте диссертации имеется достаточно много стилистических погрешностей. Например, на тех же стр. 37-38: «данные о теплоемкости дают полную энтропию» – дают?. Или на стр. 76: «Также зависимость $C_V(T)$ дает возможность выделять аномалии, связанные с фазовыми переходами второго рода, которые могут наблюдаться в экспериментальной теплоемкости». Конечно, скачки в значениях теплоемкости того или иного материала (системы) указывают на фазовый переход второго рода, но нельзя говорить – «могут наблюдаться в экспериментальной теплоемкости». В ряде случаев создается впечатление, что автор «экономит слова», выбирая лабораторный «сленг».

В целом приведенные выше замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации, выполненную как законченное и достаточно глубокое научное исследование, в полной мере отвечающее, по уровню, требованиям к научно-квалификационным работам.

Заключение

Диссертационная работа **Мусихина Анатолия Евгеньевича «ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ »** соответствует требованиям п. 9–14 положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред.

от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020). Соискатель, Мусихин Анатолий Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – «теплофизика и теоретическая теплотехника».

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики Института Химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», протокол № 43/6/13-02-1 от «14» января 2021 г.

Профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики Института Химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», доктор химических наук, профессор



Тойка Александр Матвеевич

«14» января 2021 г.

Подпись профессора А.М. Тойка заверяю:



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)

Адрес: 199034, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.

Телефон: +7(812) 363-62-58

E-mail: science@spbu.ru