

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения



Российской академии наук
д.х.н., проф. РАН _____ Д.Н. Дыбцев
«*15*» *марта* 2020 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук**

Диссертация Мусихина Анатолия Евгеньевича «Экспериментальная теплоемкость монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и плотность фононных состояний» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук выполнена в лаборатории термодинамики неорганических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

В 2011 г. Мусихин Анатолий Евгеньевич окончил магистратуру Новосибирского государственного университета по направлению «физика», по специальности «физика конденсированного состояния вещества». В период подготовки диссертации с июля 2011 г. по ноябрь 2012 г. и с января 2014 по август 2015 г. обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. С января 2014 г. по настоящее время работает в лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ СО РАН в должности инженера I категории.

Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. Наумов Виктор Николаевич работает в должности старшего научного сотрудника лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ СО РАН.

На семинаре отдела присутствовало: 36 сотрудников отдела, в том числе 9 докторов наук и 14 кандидатов.

СЛУШАЛИ: доклад инженера I категории лаборатории термодинамики неорганических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук Мусихина Анатолия Евгеньевича по диссертационной работе «Экспериментальная

теплоемкость монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и плотность фононных состояний», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Рецензенты – д.ф.-м.н. Мартынец Виктор Гаврилович главный научный сотрудник лаборатории физики низких температур ИНХ СО РАН и д.т.н. Каплун Александр Борисович главный научный сотрудник лаборатории термодинамики веществ и материалов ИТ СО РАН.

Вопросы задавали: д. ф.-м. н. Окотруб А.В. (Что такое теплоемкость и зачем она нужна? Как она связана с фононным спектром? Какой физический и химический смысл за этим стоит? Имеет смысл собственный спектр колебаний материала? Как из ваших измерений увидеть различия в химических свойствах материала? В чем сложность измерений теплоемкостей ваших материалов? Какая точность измерений?), **д.х.н. Баковец В.В.** (Чем был обоснован выбор четырех этих соединений? Вы в выводах говорите, что сделали модель для молибдатов, но не сделали для вольфрамов – почему? Работает ли данная модель на вольфраматах? У Вас большее расхождение в анализе вольфрамов, которые обладают большой плотностью дефектов – может ли это влиять на Ваши измерения? Можно ли сказать, что Ваша теория учитывает влияние вакансий? Рассматриваемая область – это область фононов акустических или оптических?), **д.ф.-м.н. Романенко А.И.** (Неужели теплоемкость этих материалов еще никто не измерял? Вы говорите, что использовали очень чистые образцы – могут ли отклонения быть следствием «загрязнения»? Есть ли вклад электронов?), **д.х.н. Васильева И.Г.** (Какая природа вакансий и дефектов? Какие требования к составу образца и стехиометрии? Можно ли от функции Дебая перейти к температуре плавления? С какой прецизионностью можно рассчитать температуру плавления?), **д.ф.-м.н. Колесов Б.А.** (Одна из целей измерения теплоемкостей – восстановление фононных спектров. Вы именно восстанавливали? Зачем Вы восстанавливали, если можно взять и посчитать? Почему Вы говорите, что акустические колебания проявляются при 6 К, а оптические - дальше? Поясните, Вы измеряете теплоемкость до 300 К, но при этом, например, литий еще не колеблется? В значение измеренной теплоемкости не учитывается вклад лития?), **д.х.н. Наумов Н.Г.** (Зачем нужны слова: «экспериментальная теплоемкость»? Какие катионы металлов Вы считаете легкими? Почему в выводах ничего нету про вольфраматы?), **к.ф.-м.н. Безверхий П.П.** (Вы сказали, что граничная частота фононных колебаний влияет на корректность расчетов? Какой критерий «некорректности»? Как сравнить с тем, что должно быть?), **к.х.н. Николаев Р.Е.** (Почему Вы решили сложить и усреднить несколько расчетов? Как определить, сколько расчетов усреднять?), **Ямалетдинов Р.Д.** (Почему Вы считаете, что функции всегда квазислучайные? Может ли случиться так, что Вы будете «сваливаться» в локальный минимум? Насколько «рандомно встряхиваются» решения? Вы по моментам смотрите соответствия расчетной и полученной теплоёмкости?).

По результатам рассмотрения диссертации «Экспериментальная теплоемкость монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и плотность фононных состояний» принято следующее заключение.

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в период 2011–2017 гг. в соответствии с аспирантским планом и в рамках проекта V.45.1.2.

Личный вклад автора. Результаты экспериментальных исследований, вошедшие в диссертационную работу, получены лично соискателем или при непосредственном участии соискателя. Обработка результатов исследований, расчеты с проведением анализа и интерпретацией полученных результатов, а также обзор литературных данных по теме диссертации выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций в научных журналах проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Актуальность темы. В настоящее время отдельные группы оксидных монокристаллов привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным оптическим свойствам, обуславливающим целый ряд их практических приложений. Например, многие кристаллы вольфраматов и молибдатов металлов используются при создании лазерных элементов в производстве оптического оборудования, а также в качестве фильтров в акустической оптике. Монокристаллические молибдаты и вольфраматы с легкими катионами в последнее десятилетие вызывают большой интерес как криогенные сцинтилляционные детекторы для регистрации редких событий. Актуальность исследования таких монокристаллов связана с обнаружением и изучением новых свойств, которые бы позволили расширить спектр их практического применения. Низкотемпературные свойства криогенных сцинтилляционных кристаллов, включая их термодинамические характеристики, востребованы в силу практического использования этих материалов именно в области очень низких температур. Актуальность данного исследования связана также с расширением и углублением методов анализа экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости, использование которых позволяет извлекать новую информацию о свойствах изучаемых объектов.

Цель работы – получение экспериментальных данных о теплоемкости в широкой области низких температур для монокристаллов молибдатов и вольфраматов щелочных металлов; получение важнейших термодинамических характеристик этих объектов; выявление закономерностей и особенностей в поведении низкотемпературной теплоемкости; вычисление ряда физико-химических характеристик на основе экспериментальных данных; а также исследование возможности получения информации о плотности фононных состояний при использовании прецизионных данных о низкотемпературной теплоемкости и определение на этой основе других важных характеристик.

В соответствии с поставленной целью **задачами** исследования являлись:

- измерение теплоемкости монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ методом вакуумной адиабатической калориметрии в интервале температур 6–310 К;
- вычисление термодинамических функций исследуемых объектов: энтропии, энтальпии и энергии Гиббса в интервале 0–310 К;

- анализ функционального поведения теплоемкости и получение на этой основе важных характеристик;
- развитие нового подхода для численного решения обратной задачи восстановления плотности фононных состояний из данных о теплоемкости;
- вычисление физико-химических характеристик исследуемых объектов на основе полученной информации о плотности фононных состояний.

Научная новизна. Впервые получены экспериментальные данные о теплоемкости монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в широкой области низких температур. Для изучаемых объектов вычислены изобарные термодинамические функции. Использовано физически обоснованное описание теплоемкости вблизи нуля, которое справедливо для более широкого интервала температур по сравнению с законом Дебая. Это позволило более достоверно определить температуру Дебая при нуле для исследуемых кристаллов и открыло возможность численного описания акустической части их колебательного спектра. Обнаружена особенность в теплоемкости, характеризующаяся наличием низкочастотного пика в плотности фононных состояний. Предложен алгоритм численного решения обратной задачи, в рамках которого из низкотемпературной теплоемкости может быть восстановлена плотность фононных состояний с выявлением трех-четырех пиков и правильным соотношением числа колебательных мод на разных частотных интервалах. Показана возможность и сделана оценка точности вычисления характеристических температур, связанных с моментами плотности состояний. Продемонстрирована возможность описания с высокой точностью гармонической части решеточной теплоемкости, что позволяет вычислять изохорную теплоемкость и термодинамические функции во всей области существования твердой фазы. Впервые представлен алгоритм вычисления энергии нулевых колебаний, что открывает путь к получению полной энергии твердого тела.

Научная и практическая значимость. Данные об экспериментальной теплоемкости монокристаллических объектов и вычисленные на их основе термодинамические функции будут включены в международный банк данных Центра термодинамических исследований при национальном институте стандартов и технологий. Исследуемые объекты являются перспективными материалами для создания криогенных сцинтилляционных болометров для поиска редких ядерных процессов, а материал болометрического поглотителя должен иметь очень малую теплоемкость и очень высокую теплопроводность. Знание этих свойств вблизи нуля даст возможность прогнозировать рабочие характеристики болометров. Оригинальный метод численного решения обратной задачи имеет общий характер и может быть использован при исследовании широкого класса твердых тел. Также развиваемый метод численного решения обратной задачи может быть применен при решении других физических задач, которые описываются интегральными уравнениями Фредгольма первого рода.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального исследования теплоемкости монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ методом вакуумной адиабатической калориметрии в широкой области низких температур, вычисления их термодинамических функций и определения характеристической температуры Дебая при 0 К;
- обнаруженные особенности в поведении теплоемкости исследуемых объектов;
- предложенный алгоритм численного решения обратной задачи, позволяющий восстанавливать на основе низкотемпературной теплоемкости плотность фононных состояний на уровне трех-четырех пиков с правильным соотношением числа колебательных мод на разных частотных интервалах;
- алгоритм вычисления энергии нулевых колебаний на основе экспериментальных данных по теплоемкости;
- результаты расчета плотности фононных состояний и получения на ее основе физико-химических характеристик исследуемых объектов.

Обоснованность научных положений и выводов. Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивается: использованием адиабатического метода измерения теплоемкости; проведением калибровочных измерений, и сопоставлением этих результатов с данными, принятыми в качестве стандарта; использованием современных методов анализа полученных данных для оценки экспериментальной неопределенности. Достоверность результатов расчетов обоснована использованием общих термодинамических и физических принципов при изучении свойств исследуемых объектов.

Результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся ростом и физико-химическими исследованиями оксидных монокристаллов, а также разработкой систем с использованием криогенных сцинтилляционных болометров.

Полнота опубликования результатов. По теме диссертации опубликовано 25 работ. В печатных изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией, опубликовано 9 статей, из которых 7 работ – в зарубежных журналах, входящих в международные базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Наумов В. Н. Плотность фононных состояний твердых тел из экспериментальной теплоемкости / В. Н. Наумов, А. Б. Тагаев, А. Е. Мусихин // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2012. – Т. 7. – С. 102–113.
2. Тепловые флуктуации и связь теплоемкости с равновесным давлением паров молекулярных кристаллов бета-дикетонатов металлов на примере трис-ацетилацетоната иридия / В. Н. Наумов [и др.] // Вестник СибГУТИ. – 2014. – № 3. – С. 37–51.

3. Kuzin T. M. Heat capacity and thermodynamic functions of ruthenium tris-acetylacetonate from 0 K up to the melting point / T. M. Kuzin [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2015. – V. 602, P. 49–52.
4. The heat capacity of Li_2MoO_4 in the temperature range 6–310 K / A. E. Musikhin, V. N. Naumov, M. A. Bespyatov, N. V. Ivannikova // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 639. – P. 145–148.
5. Naumov V. N. The numerical solution of the inverse problem of reconstructing phonon density of states from experimental heat capacity / V. N. Naumov, A. E. Musikhin // *Physica B: Condensed Matter*. – 2015. – V. 476. – P. 41–49.
6. Heat capacity and thermodynamic functions of CaMoO_4 at low temperatures / A. E. Musikhin, V. N. Naumov, M. A. Bespyatov, V. N. Shlegel // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 655. – P. 165–171.
7. Naumov V. N. Fundamental characteristics of solids from low-temperature heat capacity / V. N. Naumov, A. E. Musikhin // *Computational Materials Science*. – 2017. – V. 130. – P. 257–267.
8. Thermodynamic characteristics up to the melting point and phonon density of states of $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ / A. E. Musikhin [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 131. – P. 529–536.
9. Thermodynamic Properties of CaMoO_4 at High Temperatures / A. E. Musikhin, V. N. Naumov, M. V. Chislov, I. A. Zvereva // *Thermochimica Acta*. – 2018.

Соавторы публикаций не возражают против использования в диссертации материалов совместных работ.

Материалы диссертационной работы были представлены на конференциях: XIII Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (Новосибирск, 2011); XI Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012); 9-й семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2014); International Conference on Chemical Thermodynamics and SAICHe National Conference (Дурбан, ЮАР, 2014); XX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia (Нижний Новгород, 2015); 10-й Всероссийский симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015); XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (Санкт-Петербург, 2016); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Новосибирск, 2017); Всероссийская конференция «XXXIII Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2017).

Решение о рекомендации работы к защите. Автор диссертации является сложившимся исследователем, способным решать поставленные научные задачи. Научные положения и выводы выполненной Мусихиным А.Е. работы не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

В обсуждении работы выступили: рецензент работы д.ф.-м.н. Мартынец В.Г., научный руководитель – к.ф.-м.н. Наумов В.Н., д.ф.-м.н. Окотруб А.В.; д.х.н. Баковец В.В, к.х.н. Косяков В.И., д.х.н. Васильева И.Г., к.ф.-м.н. Безверхий П.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Мусихина А.Е. является важным исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне, содержит достаточный объем материала. Она посвящена изучению низкотемпературной теплоемкости и ее взаимосвязи с плотностью фононных состояний на примере четырех выбранных монокристаллов. Отмечено, что работа написана простым языком, является целенаправленной и комплексной, в ней успешно сочетаются экспериментальные и теоретические методы. Актуальность работы четко связана с полученными результатами, цели работы и выводы согласуются. Интерпретация полученных экспериментальных данных проделана на хорошем профессиональном уровне.

В качестве замечания высказано пожелание более детально описать экспериментальную часть работы, а также изменить заголовок на «Теплоемкость и плотность фононных состояний монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ».

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Экспериментальная теплоемкость монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и плотность фононных состояний» МУСИХИНА АНАТОЛИЯ ЕВГЕНЬЕИЧА отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – «теплофизика и теоретическая теплотехника» в диссертационном совете Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН.

Заключение принято на заседании семинара отдела химии функциональных материалов ИНХ СО РАН. Присутствовали на заседании 36 человека. Результаты голосования «за» – 36 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 742 от 31 января 2018 г.

Председатель семинара

Зав. отделом химии функциональных материалов

д.ф.-м.н., профессор

Секретарь семинара

н.с. лаб. физикохимии наноматериалов

к.х.н.

Окотруб Александр Владимирович

Федоровская Екатерина Олеговна



Подпись А.В. Федоровской Е.О.
Геращенко О.А.
учет. секретарь ИНХ СО РАН
03 2020 г.