



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИТ СО РАН
академик РАН Д.М. Маркович

Д.М. Маркович
«6» *марта* 2020 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН)

Диссертация Мусихина Анатолия Евгеньевича «Теплоемкость и плотность фононных состояний монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ » на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

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.

В 2011 г. Мусихин Анатолий Евгеньевич окончил магистратуру Новосибирского государственного университета по направлению «физика», по специальности «физика конденсированного состояния вещества».

Научные руководители:

- к.ф.-м.н., с.н.с. Наумов Виктор Николаевич, работал в должности старшего научного сотрудника лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ СО РАН;
- к.ф.-м.н. Беспятов Михаил Александрович, работает в должности старшего научного сотрудника лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ СО РАН.

По итогам обсуждения принято следующее **заключение**.

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 вольфрамов 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 веществ связана с обнаружением и изучением новых свойств, которые бы позволили расширить спектр их практического применения. Низкотемпературные свойства криогенных сцинтилляционных

монокристаллов, 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 ряда важнейших физико-химических характеристик, включая термодинамические характеристики и плотность фононных состояний, на основе экспериментальных данных о теплоемкости в широкой области низких температур для монокристаллов молибдатов и вольфраматов щелочных металлов.

Поставлены и решены следующие задачи:

- измерение теплоемкости монокристаллических образцов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ методом адиабатической калориметрии в интервале температур 6–310 К;
- анализ функционального поведения низкотемпературной теплоемкости и получение характеристик, связанных с выявленными особенностями и закономерностями;
- вычисление для объектов исследования термодинамических функций при постоянном давлении: энтропии, энтальпии и энергии Гиббса в интервале 0–310 К;
- развитие нового подхода для решения обратной задачи восстановления плотности фононных состояний твердого тела на основе его низкотемпературной теплоемкости;
- расчет плотности фононных состояний исследуемых объектов на основе полученной экспериментальной низкотемпературной теплоемкости;
- вычисление изохорных термодинамических функций во всей области существования твердой фазы, характеристических температур, связанных с основными моментами плотности состояний, и энергии нулевых колебаний исходя из плотности фононных состояний.

Научная новизна основных положений, результатов и выводов, полученных в диссертации:

- 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.
- Вычислены изобарные термодинамические функции изучаемых объектов.
- 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 восстанавливается плотность фононных состояний с выявлением трех-четырех пиков и правильным соотношением числа колебательных мод на разных частотных интервалах.
- Показана возможность и точность 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.
- Получена плотность фоонных состояний исследуемых объектов и вычислены изохорные термодинамические функции во всей области существования твердой фазы одной структуры, впервые для монокристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.
- Впервые получены характеристические температуры, связанные с основными моментами плотности состояний, и энергия нулевых колебаний для Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Научная и практическая значимость работы.

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 (NIST). Исследуемые объекты являются перспективными материалами для создания криогенных сцинтилляционных болометров для поиска редких ядерных процессов, а материал болометрического поглотителя должен иметь малую теплоемкость и 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.

Методы диссертационного исследования.

ИНХ СО РАН обладает инструментальной базой, необходимой для успешного выполнения поставленных задач. В лаборатории термодинамики неорганических материалов есть калориметрические установки для исследования теплоемкости вакуумным адиабатическим методом. Все методы и подходы, используемые для интерпретации и описания экспериментальных данных, а также для вычисления различных физико-химических характеристик из теплоемкости или плотности фоонных состояний являются общепризнанными. Предложенный алгоритм численного решения задачи нахождения плотности фоонных состояний из низкотемпературной теплоемкости основан на использовании общих термодинамических и физических принципов, а возможность решения (но не решение) данной задачи была показана еще И.М. Лифшицем в 1954 году.

Степень достоверности научных результатов.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается: использованием адиабатического метода измерения теплоемкости; проведением калибровочных измерений, и сопоставлением этих результатов со стандартными данными; 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.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального исследования теплоемкости Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в широкой области низких температур методом адиабатической калориметрии;
- обнаруженные особенности в поведении теплоемкости, связанные с низкочастотным пиком в плотности фононных состояний исследуемых объектов и определение характеристической температуры Дебая при 0 К;
- результаты вычисления изобарных термодинамических функций: энтропии, энтальпии и энергии Гиббса в интервале 0–310 К;
- 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 о теплоемкости с использованием метода восстановления плотности состояний;
- результаты расчета плотности состояний изучаемых объектов;
- результаты вычисления на основе полученной плотности состояний физико-химических характеристик исследуемых объектов: изохорных термодинамических функций во всей области существования твердой фазы, характеристических температур, связанных с основными моментами плотности состояний, и энергии нулевых колебаний.

Личный вклад автора.

Разработка плана исследования выполнялась автором совместно с научным руководителем. Экспериментальные измерения теплоемкости выполнялись автором при непосредственном участии научного руководителя. Обзор литературы, обработка полученных экспериментально данных, расчеты с проведением анализа и интерпретацией результатов выполнялись непосредственно соискателем. Обсуждение полученных результатов, подготовка и написание публикаций по теме диссертации выполнялась совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы.

Материалы диссертации обсуждались на следующих международных и всероссийских 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 SAChE National Conference (Durban, South Africa, 2014); XX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia (Nizhny Novgorod, 2015); 10-й Всероссийский симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015); XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (St. Petersburg, 2016); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Novosibirsk, 2017); Всероссийская конференция «XXXIII Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2017); XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (St. Petersburg, 2019); Всероссийская конференция «XXXV Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2019).

Список работ автора по тематике диссертации.

По теме диссертации опубликовано 12 статей (входящих в перечень ВАК РФ), из которых 2 – в российских рецензируемых журналах и 10 – в зарубежных рецензируемых журналах (индексируемых Web of Science или Scopus), и 19 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Наумов В.Н., Тагаев А.Б., **Мусихин А.Е.** Плотность фононных состояний твердых тел из экспериментальной теплоемкости // Вестник НГУ. Серия: Физика. – **2012**. – Т. 7. – С. 102–113.
2. Наумов В.Н., Беспятов М.А., Кузин Т.М., **Мусихин А.Е.**, Морозова Н.Б. Тепловые флуктуации и связь теплоемкости с равновесным давлением паров молекулярных кристаллов бета-дикетонатов металлов на примере трис-ацетилацетоната иридия // Вестник СибГУТИ. – **2014**. – № 3. – С. 37–51.
3. Kuzin T.M., Bespyatov M.A., Naumov V.N., **Musikhin A.E.**, Gelfond N.V. Heat capacity and thermodynamic functions of ruthenium tris-acetylacetonate from 0 K up to the melting point // *Thermochimica Acta*. – **2015**. – V. 602. – P. 49–52.
4. **Musikhin A.E.**, Naumov V.N., Bespyatov M.A., Ivannikova N.V. The heat capacity of Li_2MoO_4 in the temperature range 6–310 K // *Journal of Alloys and Compounds*. – **2015**. – V. 639. – P. 145–148.
5. Naumov V.N., **Musikhin A.E.** The numerical solution of the inverse problem of reconstructing phonon density of states from experimental heat capacity // *Physica B: Condensed Matter*. – **2015**. – V. 476. – P. 41–49.
6. **Musikhin A.E.**, Naumov V.N., Bespyatov M.A., Shlegel V.N. Heat capacity and thermodynamic functions of CaMoO_4 at low temperatures // *Journal of Alloys and Compounds*. – **2016**. – V. 655. – P. 165–171.
7. Naumov V.N., **Musikhin A.E.** Fundamental characteristics of solids from low-temperature heat capacity // *Computational Materials Science*. – **2017**. – V. 130. – P. 257–267.
8. **Musikhin A.E.**, Cherniakin I.S., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Pischur D.P. Thermodynamic characteristics up to the melting point and phonon density of states of $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – **2018**. – V. 131. – P. 529–536.
9. **Musikhin A.E.**, Naumov V.N., Chislov M.V., Zvereva I.A. Thermodynamic Properties of CaMoO_4 at High Temperatures // *Thermochimica Acta*. – **2018**. – V. 661. – P. 160–165.
10. **Musikhin A.E.**, Naumov V.N., Bespyatov M.A., Kuzin T.M., Gelfond N.V. Thermodynamic characteristics and phonon density of states of $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ // *Thermochimica Acta*. – **2018**. – V. 670. – P. 107–113.
11. **Musikhin A.E.**, Bespyatov M.A., Shlegel V.N., Safonova O.E. Low-temperature properties of BaWO_4 based on experimental heat capacity in the range 5.7–304 K // *Journal of Alloys and Compounds*. – **2019**. – V. 802. – P. 235–243.
12. **Musikhin A.E.**, Bespyatov M.A. Phonon density of states and thermodynamic properties of $\text{Eu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$ // *Journal of Physics: Conference Series*. – **2019**. – V. 1382. – 012183.

Материалы диссертации полно изложены в работах, опубликованных соискателем.

Решение о рекомендации работы к защите.

Диссертация «Теплоемкость и плотность фононных состояний монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ » Мусихина Анатолия Евгеньевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – «теплофизика и теоретическая теплотехника».

Заключение о принятии к защите принято на заседании расширенного семинара Лаборатории термодинамики веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук под руководством д.ф.-м.н. Станкуса Сергея Всеволодовича.

Присутствовало на заседании 22 человека, в том числе 9 докторов наук и 4 кандидата наук. Результаты голосования: “за” – 22 человек, “против” – 0 человек, “воздержались” – 0 человек. Протокол № 127 от 12 марта 2020 года.



Председатель семинара
Станкус Сергей Всеволодович,
д.ф.-м.н., гл.н.с. лаб. термодинамики
веществ и материалов ИТ СО РАН



Секретарь семинара
Хайрулин Рашид Амирович,
д.ф.-м.н., гл.н.с. лаб. термодинамики
веществ и материалов ИТ СО РАН

