

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и
инновационной деятельности
ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский
горно-металлургический институт
(государственный технологический
университет)»



доктор технических наук
Хадзарагова Е.А.

«__» _____ 20__ г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Талызина Игоря Владимировича «Молекулярно-динамическое исследование термодинамических и кинетических аспектов плавления и кристаллизации металлических наночастиц», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

в диссертационный совет Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Актуальность темы диссертации обусловливается расширением перспектив практического применения наночастиц и наноструктурированных материалов. Для научнообоснованной разработки технологии получения таких материалов и режимов их эксплуатации необходимы соответствующие фундаментальные исследования, нацеленные, в частности, на выявление специфического поведения и специфических свойств наноразмерных объектов и наносистем по сравнению с соответствующими объемными фазами. Экспериментальные исследования наночастиц и наносистем, включая протекающие в них структурные превращения, индуцированные изменением температуры, затруднительны и дорогостоящи. Теоретические же подходы к прогнозированию свойств наночастиц и наносистем как правило отвечают простейшим моделям, т.е. прогностические возможности этих моделей являются ограниченными. Соответственно, применение методов компьютерного эксперимента, прежде всего, – молекулярно-динамического (МД) моделирования для исследования структурных превращений в наночастицах и нахождения их характеристик, включая термодинамические свойства, действительно является целесообразным. В тех случаях, когда это возможно, компьютерный эксперимент должен предшествовать лабораторному, т.е. может рассматриваться как неотъемлемая часть планирования современного

эксперимента на сложных для экспериментального изучения объектах, к которым относится, в частности, металлические наночастицы и металлические наносистемы. Еще один аспект актуальности исследований по теме данной диссертационной работы определяется тем, что интерпретация структурных превращений в наночастицах как фазовых переходов требует дополнительного обоснования и уточнения границ применимости понятий и концепций классической термодинамики к наносистемам. В частности, не выяснены в полной мере закономерности и механизмы гистерезиса плавления-кристаллизации. Остается открытым и вопрос о том, в какой степени гистерезис плавления-кристаллизации может быть уменьшен или полностью устранен. Следует особо отметить, что в диссертационной работе И.В. Талызина исследовалась не только размерная зависимость температуры плавления наночастиц различных металлов, которая изучалась к настоящему времени и другими авторами, но и размерная зависимость температуры кристаллизации, которая к настоящему времени исследована в гораздо меньшей степени. Об актуальности темы диссертации свидетельствует также то обстоятельство, что она соответствует приоритетному направлению развития науки, технологии и техники РФ "03- Индустрия наносистем и материалов" и критической технологии РФ "07 - Компьютерное моделирование наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий".

В качестве объектов исследования по теме диссертации выступали мезоскопические по размеру металлические наночастицы, прежде всего - наночастицы переходных металлов: Ni, Co, Cu, Au, Ag. Кроме того, моделировались наночастицы Al и Pb. Выбор объектов исследования обуславливается как перспективами их практического применения, так и наличием надежных параметризаций двух альтернативных типов многочастичных потенциалов: потенциала сильной связи (ПСС) и потенциалов, отвечающих методу погруженного атома (МПА). Под мезоскопическими мы понимаем наночастицы, содержащие от 500 до нескольких сотен тысяч атомов. Для выяснения степени влияния природы химической связи на плавление и кристаллизацию наночастиц автором моделировались также молекулярные (леннард-джонсовские) наночастицы и наночастицы Si.

Одной из основных задач исследований по теме диссертации являлось изучение размерных зависимостей термодинамических характеристик наночастиц. Прежде всего, имеются в виду размерные зависимости температур плавления и кристаллизации, энтальпий плавления и кристаллизации, энтальпий испарения и сублимации. Но при этом исследовались также кинетические аспекты этих зависимостей, которым ранее не уделялось достаточного внимания. Иными словами, для данной диссертационной работы характерен выход за пределы равновесной термодинамики при анализе результатов МД экспериментов. Основное внимание в этом плане было уделено выяснению влияния скорости изменения температуры на размерные зависимости указанных выше термодинамических характеристик наночастиц. Кроме того, автором был

предложен кинетический подход к изучению размерной зависимости температуры плавления, основывающийся на нахождении и анализе температурной зависимости коэффициента самодиффузии в металлических наночастицах.

Перейдем к анализу содержания диссертационной работы И.В. Талызина по главам. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка, включающего 153 наименования. В **первой главе** рассмотрены основные экспериментальные и теоретические результаты других авторов, связанные с размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации, т.е. с гистерезисом плавления-кристаллизации наночастиц. Разумеется, здесь же проанализированы и имеющиеся работы, посвященные изучению размерной зависимости температуры плавления методами атомистического моделирования. Следует отметить, что в этой главе не просто даются ссылки на работе по тематике диссертации, но представлен также их критический анализ, на основе которого в завершающей части главы сделаны выводы и поставлены основные задачи исследования.

Во **второй главе**, занимающей центральное место в данной работе как по объему, так и по значимости с точки зрения решения основных задач исследования, излагаются теоретические основы метода МД и результаты его применения к металлическим наночастицам. В начале главы обсуждаются многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия, используемые в дальнейшем при моделировании металлических наночастиц. Основное содержание данной главы отвечает применению двух альтернативных вариантов термодинамического подхода к нахождению температуры плавления наночастиц. Динамический вариант отвечает равномерному нагреву наночастиц для определения температуры плавления и равномерному охлаждению с определенной скоростью изменения температуры для нахождения температуры кристаллизации. Иными словами, этот вариант предполагает наблюдение гистерезиса плавления-кристаллизации, и, соответственно, нахождение, как температуры плавления, так и температуры кристаллизации. В том или ином виде этот вариант применялся и другими авторами. В частности, использовалось ступенчатое изменение температуры. Квазистатический вариант, который предполагает релаксацию наночастиц при фиксированной температуре в течение заданного необходимого времени релаксации, является, очевидно, новым и более трудоемким, поскольку предполагает релаксацию при некотором множестве значений температуры. Более того, в окрестности равновесной температуры плавления интервалы между выбираемыми значениями температуры уменьшались, а время релаксации – увеличивалось. Мы полагаем, что вполне резонно этот вариант термодинамического подхода был назван квазистатическим, поскольку нет полной уверенности в том, что конечное состояние наночастицы всегда соответствовало истинному термодинамическому равновесию. Вместе с тем, адекватность данного подхода и полученных с его помощью результатов подтверждается тем, что

равновесная температура плавления наночастиц данного размера оказалась в интервале, границы которого отвечают температурам плавления и кристаллизации, найденным с использованием первого варианта термодинамического метода.

Вполне адекватным представляется и вывод о том, что гистерезис плавления-кристаллизации может быть существенно уменьшен уменьшением (по модулю) скорости изменения температуры, но полностью не может быть устранен как в прямых, так и в компьютерных экспериментах по плавлению и кристаллизации наночастиц. Действительно, истинная равновесная температура плавления относится только к бесконечно протяженной объемной фазе, отрелаксированной в течение бесконечно большого промежутка времени.

Следует также отметить, что в работе, опубликованной в “Письмах в ЖЭТФ” (2016 г.), влияние скорости изменения температуры на гистерезис плавления-кристаллизации в наночастицах Ni, Au и Al исследовалось с использованием ПСС. В диссертации помимо этих зависимостей представлены более поздние результаты, полученные с использованием программы LAMMPS и МПА. Использование данной программы и параллельных вычислений позволило существенно повысить производительность расчетов, т.е. расширить как диапазон размеров моделируемых объектов, так и временной интервал наблюдения моделируемых систем. Кроме того, согласие результатов моделирования, полученных с использованием двух альтернативных силовых полей, отвечающих ПСС и МПА, можно рассматривать как подтверждение достоверности этих результатов.

Достоверность МД результатов для равновесной температуры плавления наночастиц Au подтверждается и их согласием с имеющимися экспериментальными данными. Линейная зависимость температуры плавления наночастиц от их обратного радиуса не является неожиданной, поскольку она предсказывается как известной формулой Томсона, так и имеющимися экспериментальными данными. Вместе с тем, впервые изучались зависимости, относящиеся как к температурам плавления и кристаллизации, найденным с учетом гистерезиса указанных процессов, так и к равновесной температуре плавления. Вместе с тем, представляется интересным, что МД результаты автора не демонстрируют какого-либо достоверного отклонения от линейности рассматриваемой зависимости. На такого рода отклонения при малых размерах обращала особое внимание школа В.П. Скрипова. Но результаты, представленные в данной диссертации, в полной мере подтверждают теоретические предсказания В.П. Скрипова и В.П. Коверды о существовании точки пересечения зависимостей температур плавления и кристаллизации от обратного радиуса для очень малых частиц размером порядка 1 нм. В отличие от наночастиц Au, для наночастиц Ni, т.е. более тугоплавкого металла, экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления, очевидно, отсутствуют. Вместе с тем, размерная зависимость температуры плавления наночастиц Ni, найденная

автором диссертации в МД экспериментах, дает адекватное предельное значение температуры плавления, отвечающее температуре плавления объемной фазы, что также подтверждает достоверность полученных результатов.

Если для размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц имеется довольно много МД результатов и экспериментальных данных, относящихся к наночастицам различных металлов, то для энтальпии плавления и энтальпий других фазовых переходов (испарения и сублимации) имеются лишь единичные экспериментальные данные, относящиеся к наночастицам Sn, т.е. к наночастицам легкоплавкого металла. Автором диссертации найдены размерные зависимости энтальпий плавления и кристаллизации, испарения и сублимации для наночастиц Ni. Было установлено, что энтальпии фазовых переходов так же, как и температура плавления, являются линейными функциями обратного радиуса. В литературе фигурируют иные степенные законы, но автором было показано, что декларируемое отклонение от указанной выше линейной зависимости не является достоверным.

Хотя диссертация И.В. Талызина посвящена исследованию размерных зависимостей термодинамических характеристик металлических наночастиц, было вполне резонно поставить вопрос о том, в какой степени размерная зависимость температуры плавления изменится при переходе от металлических наночастиц к наночастицам с другим типом химической связи. Для ответа на поставленный вопрос помимо металлических наночастиц моделировались также молекулярные наночастицы и наночастицы с ковалентной связью. Было показано, что природа химической связи не оказывает существенно влияния на вид размерной зависимости температуры плавления. Она линейно уменьшается с ростом обратного радиуса частицы как для металлических систем, так и для молекулярных (Ar) и ковалентных (Si) нанокластеров.

Особый интерес представляет исследование теплоемкости металлических наночастиц, поскольку в литературе для теплоемкости наноразмерных объектов отмечается ряд аномалий. В МД экспериментах на примере мезоскопических наночастиц Ag, т.е. наночастиц, содержащих от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч атомов, И.В. Талызин обнаружил, что при сверхбыстром подводе тепла их теплоемкость может принимать отрицательные значения. Ранее этот эффект был обнаружен в МД экспериментах Ag одного размера, содержащих менее 1000 атомов.

В третьей главе диссертации на примере наночастиц Ni рассмотрен подход к оценке коэффициента самодиффузии в металлических наночастицах и его последующему применению для изучения размерной зависимости температуры плавления. Такой подход, альтернативный термодинамическому, был назван кинетическим. Для МД моделирования самодиффузии в металлических наночастицах также использовались компьютерная программа LAMMPS и МПА с надежной параметризацией.

Коэффициенты самодиффузии при различных температурах находились с использованием формулы Эйнштейна для среднего квадрата смещения атомов. Коэффициенты самодиффузии в наночастицах Ni уже оценивались ранее по результатам МД экспериментов В.А. Полухиным, и эти результаты для наночастиц Ni данного размера согласуются с результатами И.В. Талызина. Но идея регистрации температуры плавления металлических наночастиц по температурной зависимости коэффициента самодиффузии является, очевидно, новой. При этом оказалось, что размерные зависимости температуры плавления, найденные с использованием термодинамического и кинетического подходов, хорошо согласуются друг с другом.

В четвертой главе проанализированы корреляции между температурой плавления наночастиц и закономерностями некоторых явлений в наночастицах и наносистемах, в том числе в бинарных металлических наночастицах, системе из двух наночастиц одинакового размера и системе наночастица-твердая поверхность. В данной главе не ставилось целью детальное изучение явлений в указанных системах, т.е. она демонстрирует влияние температуры плавления наночастиц и ее размерной зависимости на ряд явлений в наночастицах и наносистемах, включая поверхностную сегрегацию, коалесценцию нанок капель и спекание твердых наночастиц, смачивание в твердом состоянии (СТС) на наномасштабах, т.е. растекание твердых наночастиц по металлической поверхности. В частности, было показано, что при температурах, превышающих температуры плавления наночастиц, представленных атомами одного из компонентов бинарной наночастицы и имеющих тот же размер, бинарная наночастица находится в жидком состоянии, что приводит к резкому уменьшению поверхностной сегрегации одного из компонентов по сравнению с твердой наночастицей. Применительно к системе из двух наночастиц, было показано, что именно температура плавления, найденная с учетом размерной зависимости, позволяет разграничить коалесценцию нанок капель и спекание твердых наночастиц.

В этой же главе было показано, что температура плавления свободной наночастицы данного размера соответствует разграничению между растеканием нанок капель по твердой поверхности и явлением СТС. В частности, при температурах ниже температуры плавления на порядок увеличивается характерное время растекания металлических наночастиц по металлическим поверхностям, в том числе – характерное время растекания наночастиц свинца по поверхности меди. В этой же главе выдвинута и обоснована гипотеза о том, что для наночастиц, находящихся на подложке, СТС может приводить к занижению экспериментально регистрируемых температур плавления по сравнению с температурами плавления свободных наночастиц.

Особое внимание в четвертой главе уделено проблеме деградации нанорельефа, который, в отличие от микрорельефа, должен сглаживаться вследствие явления СТС. Для проверки гипотезы о роли СТС в деградации нанорельефа моделировалась эволюция наноразмерного выступа конической

формы, представленного атомами Cu, и конического углубления (ямки) на поверхности Cu. Проведенные автором МД эксперименты подтвердили предположение о том, что эффект деградации выступа должен быть более выраженным, чем эффект деградации углубления той же формы и того же исходного размера, поскольку с углублением не связано наличие реального наноразмерного объекта.

Таким образом, в диссертационной работе И.В. Талызина получен ряд новых интересных результатов, представляющих интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В частности, кинетические аспекты плавления и кристаллизации наночастиц необходимо учитывать при рассмотрении закономерностей и механизмов фазовых переходов в наночастицах. Мы полагаем, что результаты и выводы, сделанные в диссертации, представляют интерес для экспериментаторов, которые занимаются изучением размерных зависимостей свойств наночастиц. Закономерности и механизмы фазовых превращений в наночастицах необходимо учитывать при разработке технологий получения наночастиц и наноструктурированных материалов, а также для определения температурных интервалов оптимальной эксплуатации устройств на основе наноразмерных элементов и наноструктурированных материалов.

Диссертация И.В. Талызина представляет результаты вполне законченного научного исследования, отвечающего паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия. По теме диссертации опубликовано большое число научных работ, включая публикации в высокорейтинговых научных журналах. Автореферат диссертации достаточно полно отражает ее содержание.

По данной диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Следовало бы детальнее изучить зависимость гистерезиса плавления-кристаллизации не только от скорости изменения температуры, но и от размера частиц. С использованием LAMMPS и МПА эта зависимость исследовалась, но соответствующие данные, отвечающие использованию ПСС, в диссертации не приводятся;
2. В первой главе диссертации рассматриваются как исходная формула Томсона, так и ее более поздние модификации. Однако во второй главе МД результаты для температуры плавления не сравниваются с термодинамическими зависимостями, найденными с использованием этой формулы и ее аналогов, хотя в работах соискателя и его научного руководителя такого рода сравнения проводились. Вполне возможно, что такого рода сравнения могли бы прояснить некоторые закономерности и механизмы плавления наночастиц;
3. С одной стороны, гипотеза о том, что жидкому состоянию бинарных наночастиц отвечают температуры выше температур плавления наночастиц того же размера, представленных атомами одного из компонентов, представляется вполне резонной. И она, судя по главе 4, была подтверждена МД результатами. С другой стороны, об агрегатном состоянии наночастиц

было бы корректнее судить по их структурным характеристикам и подвижности атомов.

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления от данной диссертационной работы и в значительной степени носят характер пожеланий в связи с возможностью дальнейшего развития исследований по теме диссертации. Таким образом, на основании представленного выше анализа содержания диссертационной работы И.В. Талызина, можно сделать вывод, что она в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям по физико-математическим наукам, а ее автор, И.В. Талызин заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Проект отзыва обсуждался на расширенном заседании кафедры “Физико-математических дисциплин” и кафедры электронных приборов ФГБОУ ВО “Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)” от 5. 03. 2019 (протокол № 2).

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры “Физико-
математических дисциплин”
ФГБОУ ВО “Северо-Кавказский
горно-металлургический институт
(государственный технологический
университет)”

 В.А. Созаев

Созаев Виктор Адыгеевич
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБОУ ВО “Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет)
362021, Россия, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44
тел.: 8-964-036-03-64
e-mail: sozaeff@mail.ru
На обработку персональных данных согласен