

## ОТЗЫВ

официального оппонента, ведущего научного сотрудника Проценко Павла Валерьевича

о диссертации 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»

Тема диссертационной работы И.В. Талызина представляется актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, учитывая большой интерес, проявляемый в настоящее время к наносистемам и нанотехнологии. Наносистемы обладают уникальными оптическими, каталитическими и механическими свойствами, зависящими от их размера. Ценность методов компьютерного моделирования, в том числе атомистического моделирования, в настоящее время является общепризнанной. В частности, они рассматриваются в РФ как одна из приоритетных технологий.

Диссертация имеет традиционную структуру: Глава 1 содержит обзор литературы, содержащий краткое описание теоретических представлений о размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц, имеющих экспериментальных данных и результатов атомистического МД моделирования. Обзор по тематике диссертации не отличается большим количеством ссылок, но в нем анализируются имеющиеся результаты, их теоретическая интерпретация, сильные и слабые стороны этой интерпретации. Далее, уже исходя из такого анализа, делаются выводы и ставятся основные задачи исследования. Описание методологии работы в отдельную главу не выделено и в основном изложено в п. 2.1. Затем в рамках Главы 2 описаны результаты МД моделирования размерных зависимостей температуры плавления наночастиц различными методами, анализ теплот плавления, испарения и сублимации, а также теплоемкости наночастиц. Глава 3 посвящена применению кинетического подхода, базирующегося на определении коэффициентов самодиффузии, для определения размерной зависимости температуры плавления наночастиц. В Главе 4 кратко рассмотрены результаты МД моделирования ряда наносистем, особенности эволюции которых связаны с температурой плавления и ее размерной зависимостью.

Перейдем далее к анализу основных результатов диссертационной работы И.В. Талызина, связанных с исследованием размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации металлических наночастиц, а также энтальпий фазовых переходов с использованием атомистического МД моделирования. С этой целью автором используется два варианта термодинамического подхода, названные динамическим и квазистатическим,

а также кинетический подход, основывающийся на анализе температурной зависимости коэффициента самодиффузии.

В результате проведенных исследований были получены следующие новые результаты:

1. Впервые помимо температур плавления и кристаллизации, найденных с учетом гистерезиса плавления-кристаллизации, т.е. в неравновесных условиях, были найдены и проанализированы размерные зависимости равновесной температуры плавления, которая находилась путем релаксации наночастиц при фиксированных температурах. В результате проведенного сравнительного исследования указанных выше размерных зависимостей для наночастиц Cu, Au, Ag, Ni, Co и Pb показано, что равновесная температура плавления заключена в интервале между температурами плавления и кристаллизации, найденными по петлям гистерезиса, сужающимся по мере уменьшения скоростей изменения температуры.

2. Установлено, что равновесная температура плавления, как и гистерезисная температура плавления, уменьшается с ростом обратного радиуса частицы по линейному закону. С одной стороны, этот результат можно рассматривать как достаточно тривиальный, поскольку такая зависимость предсказывается известной формулой Томсона. Предсказанная на основании термодинамического анализа нелинейность незначительна [P.R. Couchman, W.A. Jasser, Nature, 269, 1977, p. 481]. С другой стороны, равновесная температура плавления в МД исследованиях ранее не рассматривалась. Кроме того, еще в 80-х гг. для частиц размером порядка 1 нм В.П. Скрипов и В.П. Коверда предсказывали нелинейность зависимости температуры плавления от обратного радиуса частицы. В данной же диссертации делается особый акцент на том, что такого рода нелинейность в МД экспериментах не обнаруживается. Вместе с тем, автор рассматриваемой диссертации в полной мере подтвердил выводы термодинамической теории Скрипова и Коверды о существовании гистерезиса плавления-кристаллизации, а также о пересечении кривых плавления и кристаллизации при некотором малом значении радиуса, близком к 1 нм.

3. С использованием МД и двух альтернативных вариантов термодинамического подхода (динамического и квазистатического) были исследованы размерные зависимости энтальпий плавления и кристаллизации, энтальпий испарения и сублимации для наночастиц Ni. Показано, что энтальпии плавления, испарения и сублимации уменьшаются с ростом обратного радиуса частицы, что качественно согласуется с экспериментальными данными по Sn.

4. Автором было показано, что природа химической связи не оказывает существенного влияния на вид размерной зависимости температуры плавления: она линейно уменьшается с ростом обратного радиуса частицы как для металлических наночастиц, так и для молекулярных (Ar) и ковалентных (Si) нанокластеров.

5. Впервые на основе МД экспериментов показано, что в окрестности температуры плавления теплоемкость мезоскопических наночастиц

переходных металлов, т.е. частиц, содержащих от нескольких тысяч до 200000 атомов, может принимать отрицательные значения. Ранее в МД экспериментах отрицательные значения теплоемкости обнаружены лишь для очень малых нанокластеров Ag, содержащих 856 атомов. Экспериментально отрицательные теплоемкости наблюдались только для малых нанокластеров натрия.

6. И.В. Талызином был разработан и реализован кинетический подход к нахождению температуры плавления металлических наночастиц по температурной зависимости коэффициента самодиффузии. Установлено, что результаты, полученные с помощью термодинамического и кинетического подходов, хорошо согласуются друг с другом.

7. Выдвинута и обоснована гипотеза о взаимосвязи между температурой плавления однокомпонентных наночастиц и некоторыми явлениями в отдельных наночастицах и наносистемах. Гипотеза о такой корреляции подтверждена рассмотрением сегрегации в бинарных наночастицах, коалесценции нанок капель и спекания наночастиц, смачивания в твердом состоянии (СТС) на наномасштабах и деградации нанорельефа. Интересно отметить, что при спекании двух одинаковых твердых частиц равновесная структура представляла собой не сферу, а двойную частицу. На мой взгляд, это обусловлено формированием между частицами границы зерна, имеющей свою избыточную энергию, которая и определяет форму частицы. Анализ структуры таких границ в зависимости от исходной взаимной ориентации кристаллов мог бы способствовать выявлению структурных элементов границ зерен, поиску взаимосвязи между энергиями и геометрическими параметрами границ зёрен.

Таким образом, диссертационная работа И.В. Талызина отражает результаты вполне законченного научного исследования, актуального по теме, характеризующегося новизной и практической значимостью результатов. Следует особо отметить большое число публикаций в российских и международных научных журналах. Публикации и автореферат достаточно полно отражают содержание работы.

Вместе с тем, по диссертационной работе И.В. Талызина имеются следующие замечания:

1. Представляется некорректным предполагать, что явление переохлаждения при кристаллизации наночастиц, наблюдавшееся различными авторами, полностью обусловлено экспериментальными ошибками при измерении температуры. Такое сильное утверждение требует серьезных аргументов. Например эмульсии олова в силиконовом масле переохлаждаются более чем на  $100^\circ$  при охлаждении со скоростью 1-10 К/мин
2. Логично предположить, что влияние подложки на фазовые переходы в металлических наночастицах определяется интенсивностью взаимодействия атомов частицы с атомами подложки. Мерой интенсивности такого взаимодействия может быть краевой угол

смачивания, связанный с работой адгезии уравнением Дюпре. Соответственно, предположение о том, что свинец сильнее взаимодействует с углеродом, чем с диоксидом кремния (стр.62) представляется неверным. Известно, что углы смачивания углерода и диоксида кремния свинцом составляют примерно  $142^\circ$  и  $127^\circ$  [N. Eustathopoulos. *Wettability at High Temperatures*. Pergamon, 1999]. Поэтому взаимодействие с подложкой более сильное в случае диоксида кремния. В обоих случаях взаимодействие достаточно слабое, намного слабее, чем в системе Pb/Cu.

3. Считаю оценку погрешности определения температуры плавления наночастиц в 1% заниженной (стр.66). Абсолютные температуры фазовых переходов, определенные МПА, зависят от конкретных потенциалов, применяемых при моделировании. Отклонение предсказанной температуры плавления макрофазы от реальной может составлять для ГЦК металлов порядка 10-100 К при хорошо оптимизированных потенциалах [N. W. Sheng, *Phys. Rev. B* 83, 134118 (2011)]. Оценку погрешности следовало бы увязать с данными по определению температуры плавления макрофазы с применением тех же потенциалов.
4. Не согласен с утверждением, что при распространении слоя прекурсора в процессе растекания капли линейная зависимость квадрата радиуса от времени подтверждает диффузионный механизм растекания (стр.117). Это было бы верно, если бы коэффициент поверхностной диффузии не зависел бы от степени заполнения слоя. Однако, именно на системе Pb/Cu, было экспериментально показано, что коэффициент диффузии сильно зависит от степени заполнения слоя [например С. Cohen et al. *Europhys. Lett.*, 1993, 24, p 767-772].
5. Не согласен, что уменьшение диаметра верхних слоев является особенностью твердых капель (стр.117), мы наблюдали этот эффект и при моделировании жидких капель в данной системе. Объясняется этот феномен достижением равновесного макроскопического угла смачивания частицей (в системе Pb/Cu полное растекание не наблюдается) и уменьшением ее объема за счет роста прекурсионного слоя.
6. Понятие «равновесного» радиуса прекурсионного слоя (стр.118) представляется некорректным, так как это диффузионное распространение не ограничено ничем, кроме количества материала в капле или частице.
7. Утверждение автора об изменении формы твердых тел со временем достаточно тривиально (стр.121). Рассмотрение результатов, связанных с эволюцией рельефа твердой поверхности, представляется мне неполным без сопоставления с классической теорией, исходно развитой в работах Маллинза более 50 лет назад [R.T King, W.W Mullins. *Acta Metallurgica* 10(6):601–60, 1962 и др.] и результатами экспериментов по измерению поверхностной диффузии [M.McLean, J.P.Hirth. *Surface Science*, 12(2): 177-188, 1968 и др.].

8. Странно, что в качестве размерного фактора, определяющего температуру плавления острого выступа, используется число частиц, а не кривизна поверхности. Тогда была бы понятна разница между выступом и канавкой.
9. Не могу согласиться, что на основании результатов, опубликованных в работе [Самсонов В.М. и др. Коллоидный журнал, 80(3), 315, 2018] можно делать вывод о том, что уравнение Венцеля-Дерягина не выполняется (с. 125). Например, в недавней работе [K.J. Kubiak et al. Wear 271 (2011) 523–528] влияние шероховатости на смачивание анализировали в духе уравнений Венцеля и Касси. На мой взгляд, такие серьезные выводы можно делать на статистически достоверном материале. Значения краевых углов смачивания представлены без доверительных интервалов, из приведенной публикации не ясно, воспроизводились ли результаты экспериментов, насколько симметричными были капли, формировались ли углы в условиях натекания.
10. Работа написана хорошим научным языком, тем не менее имеется ряд опечаток: стр. 20, рис. 2 – «кристаллизации» вместо «плавления», стр. 54 «объеме» вместо «объёму», стр. 101 «для» два раза, стр. 106 «shrinkage ratio» вместо «shrinkage ration», стр. 117 « $r_{p1}^2$ » вместо « $r_{p1}$ »

Сделанные замечания не умаляют достоинств данной диссертационной работы и носят характер пожеланий, связанных с ее дальнейшим развитием.

Учитывая большой объем проведенных исследований, новизну и достоверность полученных результатов, можно заключить, что данная диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям по физико-математическим наукам, а ее автор в полной мере заслуживает присуждение ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник кафедры  
коллоидной химии химического факультета  
ФГБОУ ВО «Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова»



**Н.В. Проценко**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1  
Тел: +7-903-192-34-58, e-mail: protsenko@colloid.chem.msu.ru  
На обработку персональных данных согласен

Личную подпись

ЗАВЕРЯЮ: 12.03.2018

Нач. отдела делопроизводства

Ирионова Н.С.

