

## О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы **Талызина Игоря Владимировича**

«Молекулярно-динамическое исследование термодинамических и кинетических аспектов плавления и кристаллизации металлических наночастиц»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности **02.00.04 – «физическая химия»**

В диссертации Талызина И.В. методом молекулярно-динамического (МД) моделирования исследованы размерные зависимости температур плавления и кристаллизации, энтальпий плавления и кристаллизации, энтальпий испарения и сублимации. Основное внимание было уделено выяснению влияния скорости изменения температуры на размерные зависимости указанных выше термодинамических характеристик наночастиц. В качестве объектов исследования выступали металлические наночастицы: Ni, Co, Cu, Au, Ag, Al и Pb, а также молекулярные (ленnard-джонсовские: 6-12) наночастицы и наночастицы Si. Соискателем предложен кинетический подход к регистрации температуры плавления в компьютерных экспериментах по температурной зависимости коэффициента самодиффузии в наночастицах. При этом было установлено, что значения температуры плавления, найденные по коэффициентам самодиффузии, согласуются со значениями, найденными с использованием термодинамического подхода. Талызиным И.В. выдвинута и обоснована гипотеза о том, что вследствие смачивания в твёрдом состоянии (СТС) экспериментальные значения температуры плавления, найденные для наночастиц на твёрдой поверхности, могут быть заниженными по сравнению с температурой плавления свободных наночастиц, содержащих то же число атомов. Талызиным И.В. методом МД были также изучены и другие эффекты: сегрегация в бинарных наночастицах, коалесценция нанок капель и спекания наночастиц, смачивания в твёрдом состоянии на наномасштабах и деградации нанорельефа.

В целом, цель и задачи диссертации четко сформулированы, сделанные выводы надежно обоснованы и логически вытекают из полученных результатов, результаты работы подтверждаются использованием современных компьютерных программ LAMMPS и CSEG. Как ясно из списка публикаций, Талызин И.В. принимал ключевое участие на всех этапах выполнения работы: в планировании и проведении расчетов, в интерпретации результатов, в написании статей и тезисов конференций. Талызиным И.В. самостоятельно разработаны программные коды для создания начальных конфигураций, обработки результатов МД экспериментов и нахождения характеристик нанокластеров и наносистем. Научная новизна и достоверность результатов подтверждены публикациями в рецензируемых отечественных и зарубежных публикациях Талызина И.В.



Имеются также и некоторые критические замечания по автореферату.

1. На стр. 3, 9, 20 утверждается, что «наличие гистерезиса плавления-кристаллизации, свидетельствует о неравновесном характере соответствующих процессов». Вместе с тем неравновесный термодинамический процесс предполагает наличие градиентов температуры, плотности и давления. Почему же процессы плавления и кристаллизации соискатель считает «заведомо неравновесными»? И если соискатель утверждает, что они неравновесные, то за какое время они релаксируют к равновесию, т.е. в такое состояние где температура, плотность и давление от времени не зависят? Почему изучая кинетику этих процессов соискатель не оценил эти времена? Если же соискатель настаивает на неравновесном характере процессов плавления и кристаллизации, то почему он применяет к ним формализм равновесной термодинамики?

2. В «Научной новизне» на стр. 5 № 4, а также на стр. 10 и 19 сказано: «Установлено, что увеличение скорости изменения температуры приводит к росту  $T_m$  и к уменьшению  $T_c$ , т.е. к росту гистерезиса плавления-кристаллизации, характеризуемому разностью между  $T_m$  и  $T_m$ ». Из рис. 1 следует, что в МД расчетах скорость изменения температуры менялась от 0 до  $(5 \div 8) \times 10^{12}$  К/с =  $(5 \div 8)$  ТК/с. Сколько пикосекунд просуществует система при такой скорости нагрева? Как при таких больших скоростях нагрева добиться выполнения условий термодинамического равновесия? В реальных экспериментах скорость нагрева не превышает 1 К/с, но и здесь эта проблема остается, ибо возникает задача о скорости фронта плавления (или кристаллизации): это так называемая «задача Стефана», которая в общем виде еще не решена. Кроме того – как при таких скоростях охлаждения получить в МД расчетах кристалл, а не аморфную структуру (quenched amorphing structure)?

3. В «Основных положениях» на стр. 8 № 3, а также на стр. 9 и 20 сказано: «Уменьшением (по модулю) скорости изменения температуры можно существенно уменьшить гистерезис плавления-кристаллизации, который не устраняется полностью даже при  $\partial T/\partial t = 0$  К/с». Однако на рис. 1-6 для нанокластеров Au ( $N = 1000$ ) гистерезис плавления-кристаллизации при  $\partial T/\partial t = 0$  К/с устраняется полностью. Почему же для одних металлов (Ni, Al) гистерезис не устраняется, а для других устраняется? И как этот вывод согласуется с эмпирическим правилом (Turnbull-1950), которое гласит: температура начала кристаллизация макрокристалла всегда меньше температуры плавления [Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.]?

4. В «Научной новизне» на стр. 5 № 6, а также в «Основных положениях» на стр. 8 № 7 сказано: «Впервые на основе МД экспериментов показано, что в окрестности температуры плавления теплоёмкость мезоскопических наночастиц переходных металлов, т.е. частиц, содержащих от нескольких тысяч до 200000 атомов, может принимать отрицательные значения. Ранее в МД экспериментах отрицательные значения теплоёмкости обнаружены лишь для очень малых нанокластеров Ag, содержащих 856 атомов. Экспериментально отрицательные теплоёмкости наблюдались только для малых нанокластеров натрия.» Неясно – о какой изохорной или изобарной теплоемкости идет речь? И как это можно



определить при отсутствии уравнения состояния нанокристалла? Кроме того, одним из законов устойчивости системы является:  $C_v > 0$  [Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. – Ч. 1. – 583 с.]. Как при отрицательной теплоемкости удалось добиться устойчивости мезоскопической системы?

5. На стр. 15 об эффект с отрицательной теплоемкостью сказано подробнее: «Было обнаружено, что при сверхбыстром подводе тепла теплоёмкость металлических наночастиц может принимать отрицательные значения». Но в работах других авторов, на которые ссылается соискатель, никакого «сверхбыстрого подвода тепла» не было. И размеры нанокристаллов там были порядка 100-1000 атомов. Как объяснить выделение тепла при «сверхбыстром подводе тепла» к нанокристаллу мезоскопического размера до 200000 атомов? Замечу, что в дальнейшем (после работ на которые сделаны ссылки) было показано, что эффект «negative heat capacities» для нанокристалла противоречат законам термодинамики [Michaelian K., Santamaría-Holek I. Invalid Microstate Densities for Model Systems Lead to Apparent Violation of Thermodynamic Law // Entropy. 2017. Т. 19. – № 7. – С. 314. DOI: 10.3390/e19070314].

6. На рис. 7 представлены размерные зависимости энтальпии плавления ( $\Delta H_m$ ), равновесной энтальпии плавления ( $\Delta H_m^{(eq)}$ ) и энтальпии кристаллизации ( $\Delta H_c$ ) для наночастиц Ni. Непонятно – почему при кристаллизации выделяется тепла больше, чем поглощается при плавлении нано- или макро-кристалла такого же размера? Почему рассчитанная теплота плавления макро-кристалла Ni оказалась меньше экспериментальной в 2 раза? Почему рассчитанная «равновесная энтальпия плавления» (а почему не кристаллизации?) оказалась в 2 раза больше энтальпии плавления и в 1.5 раза больше энтальпии кристаллизации? Из результатов представленных на рис. 7 следует, что расплавив, а потом закристаллизовав нано- или макро-кристалл можно получить дармовую энергию  $= \Delta H_c - \Delta H_m$ . Желательно это объяснить.

Сделанные замечания не носят принципиального характера, и являются, скорее, рекомендациями к улучшению изложения результатов, а также пожеланиями к будущему продолжению исследований по данной теме.

Диссертация соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Талызин И.В. – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07,  
главный научный сотрудник  
ФГБУН Институт проблем геотермии  
Дагестанского научного центра РАН  
Адрес: 367030, Россия, Республика Дагестан,  
г. Махачкала, пр-т Шамиля, д. 39-а



*Магомедов* 18.02.2019  
Магомедов Махач Насрутдинович  
(звание: старший научный сотрудник)  
Электронная почта: mahmag4@mail.ru  
ТЕЛ.: (8722) 63-42-17

Подпись Магомедова М.Н. заверяю  
Ученый секретарь ИИГ ДНЦ РАН,  
кандидат физико-математических наук

Ниналалов С.А.