

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Богданова Сергея Сергеевича
«Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК
металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного
состояния.

На защиту представлена диссертационная работа объемом 195 страниц текста, включая 71 иллюстрацию и 7 таблиц. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов и списка 196-ти литературных источников. Кроме того, представлен автореферат на 24-х страницах, включая список из двенадцати публикаций в журналах, входящих в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК и в международные базы научного цитирования, а также три свидетельства о регистрации программ для ЭВМ. Во введении показана актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, обоснована научная новизна и практическая значимость результатов, соответствие содержания работы паспорту специальности, по которой она выносится к защите, представлены выносимые на защиту основные положения, описана апробация работы, аргументирована достоверность полученных в ней результатов, дана информация о публикациях по теме работы и о личном вкладе автора.

Сформулированная в диссертации цель работы состоит в исследовании закономерностей и механизмов структурообразования биметаллических наночастиц, при этом особое внимание уделено процессам сегрегации компонентов и формированию структур типа «ядро-оболочка» и Янус-структур. Для достижения данной цели используются методы молекулярно-динамического моделирования и метод Монте-Карло, что соответствует современным тенденциям развития наук о материалах.

Актуальность темы работы

Тема представленного исследования является актуальной как с точки зрения фундаментальной науки, так и для широкого круга практических применений. Компьютерное моделирование структуры и прогнозирование свойств материалов является одной из основных тенденций развития физики конденсированного состояния и наук о материалах, ведь именно такой подход отвечает все более ускоряющимся темпам создания новых конструкционных и функциональных материалов. Временные циклы в несколько десятилетий, а то и столетий, которые традиционно уходили в прошлом на создание и разработку новых сплавов и других материалов методом проб и ошибок, неприемлемы для развития новых перспективных технологий. Компьютерные эксперименты позволяют ускорить этот процесс в тысячи раз, поэтому на развитие такого подхода направлены усилия ведущих мировых лабораторий. Методы атомистического моделирования нашли широкое применение в области наносистем, так как в этом масштабе удается с помощью современных вычислительных ресурсов создать виртуальные аналоги этих систем, исследовать их свойства и происходящие в них процессы. Металлические наночастицы, в том числе состоящие из двух разных металлов, имеют широчайшие перспективы использования благодаря уникальным термодинамическим, магнитным, каталитическим и другим свойствам. Таким образом, исследование структуры и стабильности таких частиц является, несомненно, актуальной задачей.

Содержание работы

Глава 1 посвящена обзору состояния исследований в области биметаллических наночастиц. Обзор весьма обстоятельный. Рассмотрены особенности микроструктуры, способы получения, структурные превращения при термической обработке, стабильность, практические применения таких частиц. В обзоре критически проанализированы более шестидесяти литературных источника, в основном новые и новейшие. На основании этого анализа сделаны выводы о необходимости проведения данного исследования.

К выводам 1-й Главы, тем не менее, имеются некоторые замечания, которые будут приведены ниже.

Во 2-й Главе обосновываются методы исследования, примененные в диссертации. При этом проводится широкое сравнение с другими работами, вводится большое количество новых литературных ссылок, что делает эту главу отчасти похожей на продолжение литературного обзора. Такая структура главы представляется обоснованной с точки зрения выбора наиболее подходящих программных продуктов и разработки оригинальных алгоритмов для решения поставленных в работе задач. Показано, что совместное использование альтернативных методов компьютерного моделирования (методы МК и МД) позволяет обеспечить необходимую достоверность компьютерного эксперимента, обнаружение артефактов или наоборот особенностей структурных превращений в наночастицах. Отмечается, что сравнение результатов прямых и компьютерных экспериментов с использованием межатомного потенциала сильной связи (ПСС), используемого в данной работе, в сравнении с альтернативными приближениями (например, МПА) является актуальной научной задачей.

Глава 3 посвящена результатам изучения закономерностей структурообразования в бинарных металлических наночастицах. Изучено влияние разных размеров атомов и внешнего давления на особенности кристаллизации бинарных металлических наноструктур под внешним давлением на примере системы Au – Co. Описаны результаты молекулярно-динамических экспериментов по моделированию процесса формирования биметаллических наноструктур ядро-оболочка методом закалки на примере биметаллических наночастиц Ni - Al. Кроме того, рассмотрены вопросы идентификации наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов.

В 4-й Главе рассмотрены процессы коалесценции и избирательной коррозии, которые могут быть использованы для синтеза биметаллических структур заданной конфигурации, в том числе систем по типу ядро-оболочка, а также более многослойных кольцевых структур и структур полые ядро-

оболочка. Результаты данной главы представляют также интерес с методологической точки зрения для определения факторов стабильности и нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка.

В заключительной части диссертации помещены основные результаты и выводы, а также список публикаций автора по теме работы и список цитируемой литературы.

Среди наиболее интересных результатов диссертационной работы следует отметить, на мой взгляд, результаты по спонтанной сегрегации металлических компонентов при сверхбыстром охлаждении наночастиц. Эти данные компьютерных экспериментов могут стать основой для новых направлений научных исследований и для технологий получения биметаллических и многокомпонентных наночастиц.

Необходимо сделать несколько замечаний по существу и по форме текста оппонируемой диссертации.

- 1) Замечание к выводам по Главе 1. Несмотря на отмеченные достоинства квалифицированного анализа современного состояния исследований в данной области, выполненный в 1-й Главе, формулировка выводов по данной главе представляется мне излишне категоричной.
- 1а) Первый вывод утверждает, что проблема «стабильности наночастиц, в том числе бинарных, и наноструктурированных материалов не имеет к настоящему времени общепринятой постановки», а также нет «классификации» проявлений стабильности и нестабильности. Это утверждение повторяется неоднократно, например, стр. 6: «В то же время, несмотря на важность проблемы стабильности/нестабильности наночастиц и наноматериалов, на сегодняшний день не существует какой-либо классификации проявлений нестабильности.»; стр. 7: «проблема стабильности/нестабильности наночастиц не имеет даже четкой постановки и, соответственно, исчерпывающего решения, несмотря на ее значимость с фундаментальной и прикладной точек зрения.» Данное утверждение непонятно, его следовало бы сформулировать более четко и конкретно. Следовало бы пояснить, какая постановка проблемы была бы,

с точки зрения автора, «общепринятой» и какая классификация для этого требуется. В термодинамике понятие стабильного состояния, которое соответствует абсолютному минимуму свободной энергии Гиббса, а также понятие о метастабильных состояниях хорошо известны. Дисперсные системы, тем более биметаллические наночастицы, являются метастабильными вследствие избытка энергии на поверхности и на межфазных границах. При нагреве происходит трансформация их структуры в сторону уменьшения свободной энергии, на чем основаны, например, все процессы спекания.

1б) Вывод номер 3 также излишне категоричен, грамматически и стилистически несовершенен: «Как правило, для исследования эволюции бинарных металлических наночастиц используется лишь один метод компьютерного моделирования [24, 65, 66], при этом авторы не задумываются о возможных артефактах, которые могут проявляться именно при использовании заданного алгоритма для определенной наносистемы, что может быть обусловлено выбором определенного температурного и размерного интервала, а также рядом иных особенностей моделирования». Формулировка явно неудачна: нет согласования членов предложения (надо или «возможности артефактов» или «возможных артефактов») и в целом неясно, о каких «артефактах» идет речь (погрешности, которые накапливаются в процессе итераций или несоответствие компьютерной модели реальному процессу?). Кроме того, откуда соискатель знает, о чем «задумывались» авторы других работ?

2) Замечания к Главе 2.

2а) В качестве потенциала взаимодействия между атомами был выбран потенциал сильной связи. Физические константы (такие как температура плавления, тензор упругости, кривые теплоемкости и т.д.) для чистых металлов частично присутствуют в работе, а также могут быть найдены в литературе или вычислены самостоятельно. Однако в данной работе рассматривается парное взаимодействие атомов в бинарных системах, в связи с чем, хотелось бы видеть хотя бы частичную проверку

используемых потенциалов на соответствие физическим свойствам интерметаллидов.

- 2б) Большинство компьютерных экспериментов проводилось в программном пакете «КластерЭволюшн». На мой взгляд, было бы предпочтительнее везде использовать открытый пакет Lammmps, тем более, что в самой работе эти подходы частично сопоставляются. Размер систем, который в работе составляет порядка 10000 атомов, можно было бы увеличить примерно в 100 раз используя LAMMPS с ускорением на GPU.
- 3) Полученные в Главе 3 результаты по спонтанной сегрегации атомов при закалке нано-капель (наночастиц) весьма интересны, но вызывают вопросы. Особенно это относится к результатам раздела 3.2, в котором исследована система из атомов Ni и Al, которые образуют сильную химическую связь и устойчивый интерметаллид со структурой B2. С точки зрения имеющихся экспериментальных данных распад этого интерметаллида с пространственным разделением атомов и образованием фаз чистого Ni и чистого Al является маловероятным. Не является ли этот результат тем самым «артефактом», возникшем вследствие высокого темпа охлаждения 10^{12} К/с или особенностью выбранного потенциала? Для данной системы было бы полезно провести сравнение с результатами EAM моделирования с использованием потенциала предложенного в работе Purja Pun G.P., Mishin Y. Development of an interatomic potential for the Ni-Al system // Philosophical Magazine. 2009. V. 89. I. 34-36. P. 3245-3267. DOI: 10.1080/14786430903258184. При его использовании в эквимольном соотношении обычно хорошо различима объемно-центрированная кристаллическая (с правильным чередованием атомов в узлах) решетка даже при расчётах с большими скоростями охлаждения.
- 4) Наряду с рассмотренными в работе структурами наночастиц, можно было бы уделить внимание также открытым академиком В.Я. Шевченко структурам «частиц-Кентавров», которые похожи на «Янус-частицы», но отличаются наличием когерентной границы между фазами (см., напр., Шевченко В.Я. Строение наночастиц /Проблемы и достижения физико-

химической и инженерной науки в области наноматериалов. Под ред. В.А. Михлина/ Т. 2. М.: ГНЦ РФ НИФХН им. Л.Я. Карпова. 2002. С.185-207).

5) В работе имеется некоторое количество опечаток, грамматических ошибок, терминологических и стилистических неточностей. Например, стр. 27: «наблюдалась линейная зависимость размерной зависимости...»

стр. 40: «...уникальная селективность гидрохинона позволяет преимущественно растворять атомы никеля, сплавленные с платиной.» Можно ли говорить о «сплавлении» отдельных атомов? Более корректно было бы указать на то, из каких позиций кристаллической структуры удаляются те или иные атомы.

стр. 93: «В [141] интерметаллические соединения Ni - Al из порошка Ni и Al были получены термическим взрывом.» Здесь терминологическая (нужно «тепловой взрыв») и фактическая ошибки: синтез алюминидов никеля в режиме горения и теплового взрыва (СВС) известен с 80-х годов прошлого века, задолго до работы [141].

стр. 100: «Рис. 31 демонстрирует внешний вид и центральное сечение конечной конфигурации ...» На рис 31 показаны начальные конфигурации; по-видимому, здесь речь идет о рис. 32.

Заключение

Сделанные замечания носят, в основном, рекомендательный характер для дальнейшего развития исследований и не снижают значимости оппонируемой диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния», пунктам 1, 2 и 5.

Учитывая актуальность темы, научную новизну и практическое значение представленных результатов, считаю, что диссертационная работа Богданова Сергея Сергеевича «Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование» является законченным исследованием,

имеющим высокую научную и практическую значимость. На этом основании работа соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Богданов Сергей Сергеевич заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

Я, Рогачев Александр Сергеевич, даю согласие на обработку и передачу моих персональных данных, предоставляемых мною в диссертационный совет 24.2.411.03.

Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук (01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества), профессор, главный научный сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН.

«_25_» апреля 2023 г.

Рогачев А.С.

Подпись Рогачева А.С.

ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь ИСМАН

к.т.н.

Петров Е.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН).

Адрес: ул. Академика Осипьяна, д.8, г. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

Тел. 7 (905) 708-06-48, e-mail: rogachev@ism.ac.ru