

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Сдобнякова Николая Юрьевича
«Моделирование структурных превращений
в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах»,
представленную на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук по специальности
1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации обуславливается достаточно широкими перспективами практического применения металлических наночастиц и наноструктурированных материалов на их основе. Для разработки новых и дальнейшего развития уже имеющихся технологий получения таких материалов и использования их в качестве активных и пассивных наноразмерных рабочих элементов в электронике и других направлениях нанотехнологий необходимы фундаментальные исследования, позволяющие выявлять и обосновывать специфическое поведение и качественное различие свойств наноразмерных объектов и наносистем по сравнению с соответствующими объемными фазами. Очевидно, что при переходе от однокомпонентных наноматериалов к многокомпонентным будет проявляться большая вариативность свойств, связанная, в частности, с вариантностью их состава.

Как правило, исследователи выбирают и используют один определенный метод исследования. При этом **целью** данной диссертационной работе является **разработка комплексного подхода**, основанного на применении двух альтернативных методов атомистического моделирования: молекулярной динамики и Монте-Карло, дополненных использованием термодинамики для прогнозирования термодинамических характеристик однокомпонентных металлических наночастиц, их размерных зависимостей и стабильности.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **основные задачи исследования**:

1. Применить термодинамический подход к прогнозированию свойств однокомпонентных металлических наночастиц, в том числе к изучению размерных зависимостей их термодинамических характеристик.
2. Провести анализ условий стабильности металлических наночастиц, включая условие механической стабильности однокомпонентных наночастиц по отношению к спонтанному распаду, обусловленному флуктуациями их объема.
3. Обосновать применение комплексного подхода к атомистическому моделированию, сочетающему применение методов молекулярной динамики

и Монте-Карло.

4. Развить методики нахождения термодинамических характеристик наночастиц, идентификации структуры и структурных превращений по результатам атомистического моделирования.

5. Провести анализ размерных зависимостей термодинамических характеристик (включая температуры плавления и кристаллизации, теплоты и энтропии указанных процессов); выявить и обобщить закономерности структурных превращений в однокомпонентных металлических наночастицах с использованием методов атомистического моделирования.

6. Изучить закономерности сегрегации в бинарных металлических наночастицах с различным размерным несоответствием атомов, исследовать проблему стабильности/нестабильности биметаллических наночастиц.

7. Исследовать процессы коалесценции и спекания как способа синтеза бинарных металлических наночастиц с использованием атомистического моделирования.

8. Разработать и провести апробацию методологии моделирования тернарных (на примере наносистемы Ti_6Al_4V) и многокомпонентных наночастиц.

9. Использовать комплексный подход, сочетающий применение альтернативных методов атомистического моделирования (молекулярная динамика и Монте-Карло) к исследованию фазовых переходов и структурных превращений в четырех и пятикомпонентных металлических наночастицах.

10. Разработать и реализовать концепцию последовательного перехода от моделирования однокомпонентных металлических наночастиц к моделированию бинарных и многокомпонентных наносистем с использованием комплексного подхода, основанного на применении двух альтернативных методов атомистического моделирования, дополненных термодинамическим моделированием.

Предваряя обсуждение работы, отмечу, что диссертационная работа соответствует пунктам 1, 2, 5 паспорта научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Структура диссертации традиционная: диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка собственных публикаций, а также списка цитируемой литературы, включающего 570 наименований. Объем работы составляет 402 страницы, включая 115 иллюстраций и 29 таблиц.

Необходимо отметить, что результаты работы хорошо **апробированы**, а также результаты работы **полностью отражены в научных публикациях**: по теме исследований опубликовано 96 статей, входящих в перечень ВАК и/или индексируемых в международных базах данных Web of Science и

Scopus, получены 7 свидетельств о государственной регистрации программ на ЭВМ, изданы 3 монографии, перечень которых приведен в диссертации.

Автореферат диссертации соответствует содержанию и структуре диссертации, адекватно отражает полученные в диссертационной работе результаты.

Достоверность полученных в работе Сдобнякова Н.Ю. результатов обуславливается с одной стороны корректностью постановки задач исследования, с другой стороны – апробированным потенциалом межатомных взаимодействий адекватно воспроизводящего свойства металлических наносистем – потенциалом сильной связи, а также сравнением с результатами, полученными с использованием другого силового поля: потенциала погруженного атома. Также для решения поставленных задач исследования использовались независимо разработанные компьютерные программы, основанные на применении метода изотермической молекулярной динамики и метода Монте-Карло.

Полученные результаты, несомненно, являются **новыми**, в частности это касается детальных теоретических оценок коэффициента пропорциональности между удельной свободной поверхностной энергией и радиусом наночастиц с использованием имеющихся экспериментальных данных по скорости испарения металлических наночастиц и скорости усадки вакансионных пор. Кроме того, новой и оригинальной идеей является разработка и реализация концепции последовательного перехода от моделирования однокомпонентных металлических наночастиц к моделированию бинарных и многокомпонентных наносистем с использованием комплексного подхода, основанного на применении двух альтернативных методов атомистического моделирования, дополненных термодинамическим моделированием.

Все это дает основания считать полученные результаты **достоверными и надежными**, а сформулированные положения и выводы – **обоснованными**.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, кратко описано современное состояние исследуемой области и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Сформулированы цели и задачи диссертации, перечислены полученные результаты, обоснована их новизна, их теоретическая и практическая значимость, а также их достоверность, приведены положения, выносимые на защиту, и в кратком изложении описано содержание разделов диссертации.

В первой главе описаны методы получения металлических моно- и многокомпонентных наночастиц и методы изучения их структуры, а также области их практического применения. Описаны некоторые подходы к классификации и теоретической интерпретации стабильности наночастиц и наноструктурированных материалов, рассмотрены некоторые результаты

атомистического моделирования однокомпонентных металлических наночастиц, бинарных и многокомпонентных наносплавов. Автором проанализированы литературные источники вплоть до настоящего времени. Таким образом, обоснована целесообразность развития и применения комплексного подхода к изучению наносплавов, сочетающего альтернативные методы компьютерного эксперимента в дополнение к использованию термодинамических подходов и экспериментальных методов.

Во второй главе описаны термодинамические подходы к прогнозированию свойств однокомпонентных металлических наночастиц и их стабильности/нестабильности. В частности, отдельные разделы посвящены изучению размерной зависимости поверхностного натяжения наночастиц и размерной зависимости удельной свободной энергии малых кристаллов. В данной главе впервые проведены детальные теоретические оценки коэффициента пропорциональности K между удельной свободной поверхностной энергией и радиусом наночастиц с использованием имеющихся экспериментальных данных по скорости испарения металлических наночастиц и скорости усадки вакансионных пор, а также разработан подход, в котором размер металлических наночастиц используется как фактор их стабильности. Изложен подход, связанный с термодинамическим прогнозированием закономерностей плавления и затвердевания металлических наночастиц. Кроме того, впервые с использованием условия механической стабильности малого объекта проанализировано влияние внешнего давления на стабильность металлических наночастиц и показано, что стабильность малых объектов должна возрастать с ростом внешнего давления.

Третья глава посвящена подробному описанию используемых методов и подходов к атомистическому моделированию металлических наночастиц. Интерес представляет раздел, в котором описаны достоинства и недостатки используемых альтернативных методов атомистического моделирования: метода молекулярной динамики и метода Монте-Карло. Кроме того, изложен подход к нахождению ряда термодинамических характеристик металлических наночастиц по результатам атомистического моделирования. Подробно разобраны методы идентификации структуры и структурных превращений в наночастицах по результатам атомистического моделирования, в том числе с использованием открытого программного обеспечения OVITO. Отмечу, что его достоинства и особенности использования, в частности широкого обсуждаются в недавней работе В. Полака (Computational Materials Science. 2022. V. 201. Art. № 110882. 8 p.)

Четвертая глава безусловно занимает одно из центральных мест

диссертационной работе и посвящена изучению размерных зависимостей термодинамических характеристик и закономерностей структурных превращений в однокомпонентных металлических наночастицах с использованием методов атомистического моделирования. В частности приведены и описаны результаты по размерным зависимостям температур, теплот и энтропий, отвечающих плавлению и кристаллизации. В рамках термодинамического подхода проанализирована взаимосвязь между размерными зависимостями температур плавления T_m и кристаллизации T_c . Показано, что размерная зависимость T_c является менее выраженной, чем размерная зависимость T_m . Полученные закономерности сравниваются с теоретическими моделями, результатами атомистического моделирования других авторов, а также с отдельными экспериментальными данными. В завершающей части главы исследованы закономерности структурной сегрегации в однокомпонентных металлических наночастицах.

В пятой главе представлены интересные, на мой взгляд, результаты, полученные с помощью комплексного подхода к атомистическому моделированию структурных превращений в бинарных и многокомпонентных металлических наночастицах. В частности, были изучены закономерности сегрегации в бинарных металлических наночастицах, в том числе рассмотрены бинарные наносплавы различным размерным несоответствием атомов компонентов. Отдельный раздел посвящен исследованию проблемы стабильности/нестабильности биметаллических наночастиц. Также рассмотрены результаты атомистического моделирования процессов коалесценции и спекания как способ синтеза бинарных металлических наночастиц. Показано, что методы синтеза бинарных металлических наночастиц, основывающиеся на коалесценции и спекании однокомпонентных частиц, обеспечивают большую вариативность конечной структуры с точки зрения пространственного разделения компонентов. Автором работы по мере возможности всегда проводится сравнение результатов компьютерного моделирования с имеющимися экспериментальными данными. Большая часть данной главы посвящена моделированию тернарных, четырехкомпонентных и пятикомпонентных наночастиц. Показано, что сценарий структурообразования в тернарных металлических наночастицах Ti_6Al_4V в процессе кристаллизации определяется скоростью их охлаждения. Описываются результаты исследования фазового перехода и структурных превращений в четырехкомпонентной наносистеме $Au-Cu-Pd-Pt$. Так только для состава $Au_{134}-Cu_{44}-Pd_{532}-Pt_{177}$ наносплава $Au-Cu-Pd-Pt$ возможно формирование локальных кристаллических фаз в процессе охлаждения нанок капель. Для других стехиометрических составов четырехкомпонентных

наночастиц Au-Cu-Pd-Pt в процессе охлаждения формируются аморфные наночастицы. В завершающей части главы описаны перспективы моделирования пятикомпонентных наночастиц на примере наносистемы Au-Ag-Cu-Pd-Pt. Данный раздел можно рассматривать как поисковое исследование, но при этом было установлено, что величина температурного интервала ΔT_c , в котором происходит процесс кристаллизации пятикомпонентных наночастиц Au-Ag-Cu-Pd-Pt, определяет их конечную структуру. Кроме того, сделан важный вывод о том, что сегрегационное поведение многокомпонентных металлических наночастиц позволяет подразделить атомы входящих в них компонентов на три типа: 1) атомы, проявляющие тенденцию к поверхностной сегрегации; 2) атомы, формирующие ядро наночастицы, а также ее периферийные области; 3) атомы, индифферентные к процессам сегрегации.

Завершается работа **списком собственных публикаций автора, а также основными результатами и выводами.**

Данная диссертационная работа имеет важное **теоретическое и практическое значение.** Так теоретические результаты и результаты атомистического моделирования подтверждают возможность распространения методов и подходов термодинамики на наноразмерные объекты, т.е. полученные в диссертации результаты вносят вклад в развитие нанотермодинамики и создают основу для последующего критического анализа имеющихся экспериментальных и теоретических результатов по размерным зависимостям термодинамических характеристик. Кроме того, реализацию концепции диссертационной работы можно рассматривать как дальнейшее развитие методов и подходов к атомистическому моделированию металлических наносистем. Важно, что результаты работы могут быть использованы для уточнения потенциалов межатомного взаимодействия в металлических системах и их параметризаций.

С практической точки зрения значимость полученных результатов обуславливается тем, что экспериментальные исследования наночастиц и наносистем, как правило, затруднительны и часто относятся лишь к отдельным размерам и составам наночастиц, а также к узким температурным интервалам. Таким образом, атомистическое моделирование - удобный инструмент изучения наночастиц, позволяющий наблюдать структурные превращения на уровне отдельных групп атомов. Соответственно, некоторые важные с практической точки зрения эффекты и закономерности могут быть предварительно предсказаны теоретически или обнаружены в компьютерных экспериментах, т.е. атомистическое моделирование можно и нужно использовать как важный этап планирования экспериментальных исследований однокомпонентных и многокомпонентных наночастиц.

Установленные в диссертационной работе закономерности структурообразования в многокомпонентных металлических наночастицах при термическом воздействии представляют интерес для технологии получения металлических нанопорошков и технологии порошковой металлургии на наномасштабном уровне могут быть использованы в ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук», ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук», в ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук» и ряде других научных учреждений России, ведущих практические исследования по аналогичной тематике. Методики моделирования закономерностей и механизмов структурообразования, в том числе сегрегационных явлений, могут быть распространены и на многокомпонентные металлические наночастицы, в том числе высокоэнтропийные наносплавы и могут найти свое применение в научных коллективах, представляющих, например, ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», НИТУ «МИСиС», ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова». Кроме того, отдельные результаты исследований могут быть включены в учебные курсы, посвященные физике наноразмерных систем или имитационному моделированию.

Вместе с тем к содержанию диссертационной работы имеется несколько замечания:

1. В диссертационной работе обсуждаются подходы к классификации и теоретической интерпретации стабильности наночастиц и наноструктурированным материалов. Однако как отмечает сам автор «для наноматериалов, особенно многокомпонентных, характерна большая вариативность свойств, связанная, в частности, с вариантносью их состава». В связи этим, критерии стабильности и проявления неустойчивости могут быть различными даже для наносплавов, содержащих одинаковое число компонентов.

2. В диссертационной работе исследуемые объекты это свободные наночастицы. Однако полученные в работе закономерности должны быть несколько скорректированы с учетом силового поля подложки. Вместе с тем, у автора имеются работы по исследованию размерной зависимости температуры плавления наноразмерных пленок на подложке (например, Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Бембель А.Г., Соколов Д.Н., Новожилов Н.В. Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 960-963 или Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю.,

Соколов Д.Н., Самсонов М.В., Новожилов Н.В. Термодинамическая модель плавления тонких металлических пленок // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 8. – С. 76-80).

3. Безусловно, очень важно разрабатывать собственное программное обеспечение, в рамках диссертационного исследования получен ряд свидетельств, однако если автор использует открытое программное обеспечение для анализа структурных превращений – OVITO, почему не использовать для молекулярно-динамических экспериментов открытый пакет LAMMPS позволяющий также проводить моделирование с использованием различных силовых полей (потенциал сильной связи, потенциал погруженного атома);

4. Одним из «вечных» вопросов при исследовании систем с использованием компьютерного моделирования является вопрос выбора силового поля и его параметризации. В 4 и 5 главах параметризация перекрестных параметров, отвечает правилу Лоренца-Бертло – когда параметры A и ζ находятся как средние геометрические величины, а p , q и r_0 как средние арифметические. Поскольку параметры A и ζ в потенциале сильной связи отвечают за соотношение парной и многочастичной составляющих, представляет интерес анализ результатов при использовании другого весового коэффициента, большего или меньшего, чем 0,5. Такой сценарий вообще может быть реализован на практике для металлических наносистем?

5. Установлено, что сценарий структурообразования в тернарных металлических наночастицах Ti6Al4V в процессе кристаллизации определяется скоростью их охлаждения. По-видимому, данный критерий должен также распространяться и на многокомпонентные наночастицы;

6. Можно ли утверждать, что отнесение определенного элемента к одному из трех типов предлагаемого сегрегационного поведения атомов многокомпонентных металлических наночастиц (1 атомы, проявляющие тенденцию к поверхностной сегрегации; 2 атомы, формирующие ядро наночастицы, а также ее периферийные области; 3 атомы, индифферентные к процессам сегрегации) будет характерно для данного элемента для всех возможных конфигурациях наночастиц и их размерах?

Перечисленные замечания, часть из которых носит рекомендательный характер для дальнейшего развития исследований и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Диссертация Сдобнякова Николая Юрьевича «Моделирование структурных превращений в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, является завершенной научно-

квалификационной работой, выполнена на высоком научном уровне и по объему выполненных исследований, их новизне и актуальности, практической и теоретической значимости соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук действующего «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842). Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния. Ее автор – Сдобняков Николай Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук (02.00.04 - физическая химия), ведущий научный сотрудник лаборатории гидрометаллургии ИМЕТ УрО РАН.

«25» марта 2024 г.

 Валерий Анатольевич

Подпись Полухина В.А.

ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН

к.х.н.

Котенков П.В.

Я согласен на обработку моих персональных данных:

Полухин Валерий Анатольевич

Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Адрес: 620216, Россия, Екатеринбург, улица Амундсена, д. 101

Тел.: 7 (982) 626-90-81

E-mail: p.valery47@yandex.ru