

УТВЕРЖДАЮ:

и.о. ректора федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Кабардино-Балкарский
государственный университет им. Х.М. Бербекова»,

п.т.н. д.ф.н., профессор

Ю.К. Альтудов

«29» марта 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» на диссертационную работу Сдобнякова Н.Ю. «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

1. Актуальность темы диссертации

Исследование физико-химических характеристик наночастиц и наноструктурированных материалов отвечает одному из наиболее бурно развивающихся направлений современной науки. С каждым годом все более широкие области практического применения находят для наночастиц, в том числе в качестве нанокатализаторов, сенсоров, элементов наноэлектроники и оптических систем, а также структурных единиц современных функциональных материалов. Экспериментальные исследования отдельных наночастиц, и их систем, включая наноструктурированные материалы, затруднительны, и некоторые экспериментальные результаты, полученные в этой области, представляются не вполне достоверными. При этом к настоящему времени открываются возможности для компьютерного моделирования не только свойств наночастиц, но и технологических процессов их получения, а также имитации условий эксплуатации наноразмерных рабочих элементов и наноструктурированных материалов. Таким образом, применительно к наночастицам и наносистемам методы атомистического моделирования

могут конкурировать с прямым экспериментом и прогнозировать в некоторых случаях более достоверные результаты. Кроме того, интерес представляет развитие термодинамических подходов к изучению свойств наночастиц и наноструктурированных материалов, в том числе к прогнозированию их стабильности. Комплексный подход, разработанный в диссертационной работе Сдобнякова Н.Ю., основан 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. Применение двух различных методов атомистического моделирования, а также различных потенциалов межатомного взаимодействия (потенциала сильной связи и потенциалов метода погруженного атома) позволяет повысить достоверность результатов моделирования.

Исходя из вышеизложенного, тема данной диссертационной работы актуальна как с научной точки зрения, так и с точки зрения практической значимости полученных результатов.

2. Краткий анализ содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка собственных публикаций Сдобнякова Н.Ю., а также списка цитируемой литературы, включающего 570 наименований. Объем работы составляет 402 страницы, включая 115 иллюстраций и 29 таблиц.

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. Также приведены положения, выносимые на защиту, и в кратком изложении описано содержание разделов диссертации.

В первой главе подробно описаны основные методы получения металлических моно- и многокомпонентных наночастиц, а также области их практического применения. Приведено описание подходов к классификации и теоретической интерпретации стабильности наночастиц и наноструктурированных материалов. Кроме того, описываются отдельные результаты атомистического моделирования однокомпонентных металлических наночастицах, бинарных и

многокомпонентных наносплавов. Таким образом, обосновывается необходимость и целесообразность развития и применения комплексного подхода к изучению наносплавов, сочетающего альтернативные методы компьютерного эксперимента в дополнение к использованию термодинамических подходов и экспериментальных методов.

Вторая глава посвящена рассмотрению термодинамических подходов к прогнозированию свойств однокомпонентных металлических наночастиц и изучению проявлений их стабильности/нестабильности. Концептуально интересным разделом является раздел, в котором описаны результаты изучения размерных зависимостей поверхностного натяжения наночапель и удельной свободной энергии малых кристаллов. Подробно рассматривается подход к оценке коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения по кинетике испарения наночастиц и усадки вакансионных пор. В завершающей части главы изложен подход, связанный с термодинамическим прогнозированием закономерностей плавления и затвердевания металлических наночастиц.

Третья глава является в определенном смысле методологической и посвящена описанию используемых методов и подходов к атомистическому моделированию металлических наночастиц. Интерес представляет описание достоинств и отдельных недостатков используемых альтернативных методов атомистического моделирования: метода молекулярной динамики и метода Монте-Карло. Подробно изложен подход к нахождению ряда термодинамических характеристик металлических наночастиц, а также описаны методы идентификации структуры и структурных превращений в наночастицах по результатам атомистического моделирования.

В четвертой главе описываются результаты, посвященные изучению размерных зависимостей термодинамических характеристик (температуры, теплоты и энтропии, отвечающих плавлению и кристаллизации) и закономерностей структурных превращений в однокомпонентных металлических наночастицах с использованием методов атомистического моделирования. Все полученные закономерности сравниваются с существующими теоретическими моделями, отдельными результатами атомистического моделирования других авторов, а также имеющимися к настоящему времени экспериментальными данными. Одним из важных результатов является описание исследований закономерностей структурной сегрегации в однокомпонентных металлических наночастицах.

Пятая глава содержит результаты, полученные непосредственно с использованием комплексного подхода к атомистическому моделированию структурных превращений в бинарных и многокомпонентных металлических наночастицах. Описаны полученные закономерности сегрегации в бинарных металлических наночастицах, в том числе рассмотрены бинарные наносплавы с различным размерным несоответствием атомов компонентов. Кроме того, обсуждается проблема стабильности/нестабильности биметаллических наночастиц. Как эффективные способы синтеза бинарных металлических наночастиц рассмотрены результаты атомистического моделирования процессов коалесценции и спекания. Наибольший объем исследований в данной главе посвящен моделированию тернарных, четырехкомпонентных и пятикомпонентных наночастиц. Крайне важно, что в данной главе методологические аспекты моделирования многокомпонентных наночастиц на примере исследования тернарной системы Ti₆Al₄V и приведены результаты атомистического моделирования структурных превращений в таком тернарном наносплаве. Кроме того, описаны результаты исследования фазового перехода и структурных превращений в четырехкомпонентной наносистеме Au-Cu-Pd-Pt. В заключительной части данной главы приведено описание перспектив моделирования пятикомпонентных наночастиц на примере наносистемы Ag-Au-Cu-Pd-Pt. Данный раздел во многом носит поисковый характер.

Завершается работа **списком собственных публикаций Сдобнякова Н.Ю.**, а также основными результатами и выводами.

3. Новизна исследований и полученных результатов

Диссертационную работу Сдобнякова Н.Ю. отличает высокая степень новизны исследований и полученных результатов. Это связано прежде всего с тем, что 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;
- проанализировано влияние внешнего давления на стабильность металлических наночастиц и показано, что стабильность малых объектов должна возрастать с ростом внешнего давления;
- проведена оценка размерных зависимостей температуры

кристаллизации с использованием термодинамического соотношения, описывающего размерную зависимость температуры плавления наночастиц и полученного в рамках модели плавления с жидкой оболочкой с учетом температурных и размерных зависимостей поверхностных натяжений и межфазного натяжения на границе между твердым телом и расплавом;

- проанализирована в рамках термодинамического подхода 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 ;

- предложен комплексный подход к атомистическому моделированию металлических наночастиц, сочетающий применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло для нахождения размерных зависимостей термодинамических характеристик металлических наночастиц;

- введено в рассмотрение и проанализировано понятие структурной сегрегации в монометаллических наночастицах, которая отвечает формированию областей (зон или полосовых структур), в которых формируется и идентифицируется лишь одна определенная локальная структура;

- на примере четырехкомпонентных наночастиц Au-Cu-Pd-Pt размером до 4-5 нм выявлен стехиометрический состав, отвечающий формированию локальных кристаллических фаз в процессе охлаждения;

- на примере пятикомпонентных наночастиц Ag-Au-Cu-Pd-Pt с исходным равномерным распределением компонентов установлено, что вариативность конечной структуры наночастиц может определяться величиной температурного интервала ΔT_c , в котором происходит процесс кристаллизации;

- высказана и подтверждена гипотеза о том, что, в отличие от бинарных и тернарных наночастиц, в четырех- и пятикомпонентных наночастицах можно идентифицировать три типа атомов с точки зрения их поведения в сегрегационных процессах: 1) атомы, проявляющие тенденцию к поверхностной сегрегации; 2) атомы, формирующие ядро наночастицы, а также ее периферийные области; 3) атомы, индифферентные к процессам сегрегации.

4. Теоретическая и практическая значимость

В диссертационной работе показано, что теоретические результаты и результаты атомистического моделирования подтверждают возможность распространения методов и подходов термодинамики на наноразмерные объекты. В частности, апробированы концепции материнской фазы и фазы сравнения, по отношению к которым определяются избытки экстенсивных величин, относимые к гиббсовской разделяющей поверхности. Показано также, что характер размерной зависимости температуры кристаллизации можно объяснить не только использованием кинетического рассмотрения, но и в рамках термодинамического подхода. Несомненно, что полученные в диссертации результаты вносят вклад в развитие нанотермодинамики. Кроме того, полученные результаты могут быть положены в основу для последующего критического анализа имеющихся экспериментальных и теоретических результатов по размерным зависимостям термодинамических характеристик и уточнения границ применимости термодинамического подхода.

Отметим также, что концепции диссертационной работы вносят вклад в дальнейшее развитие методов и подходов к атомистическому моделированию металлических наносистем. Кроме того, одним из важных аспектов применения атомистического моделирования к прогнозированию свойств наночастиц и наноструктурированных материалов является проблема выбора и апробации потенциалов межатомного взаимодействия. Очевидно, что результаты диссертационной работы позволяют в дальнейшем их использование при выборе или уточнении потенциалов межатомного взаимодействия в металлических системах, а также и их параметризаций.

Как уже отмечалось выше, атомистическое моделирование может быть использовано в качестве удобного инструмента для изучения наночастиц, позволяющего наблюдать структурные превращения на уровне отдельных групп атомов. Таким образом, очевидна значимость полученных результатов с практической точки зрения, так как пока экспериментальные исследования наночастиц и наносистем затруднительны и относятся лишь к отдельным размерам и составам наночастиц, а также к узким температурным интервалам. Безусловно, комплексный подход, сочетающий применение альтернативных методов атомистического моделирования, дополненное применением термодинамического моделирования, позволяет прогнозировать важные с практической точки зрения эффекты и закономерности, характерные

только для наночастиц и наноструктурированных материалов. Затем уже можно осуществить целенаправленный поиск предсказанных закономерностей в прямых экспериментах. Фактически предложенный комплексный подход может быть использован как отдельный этап, предваряющий прямые экспериментальные исследования для прецизионной идентификации специфических свойств наночастиц и наноструктурированных материалов.

5. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Представленные в диссертационной работе Сдобнякова Н.Ю. результаты, являются достоверными, а выводы и основные положения вполне обоснованы с физической точки зрения. Это обеспечено как корректностью постановки задач исследования, так и 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. Все проведенные расчеты в рамках компьютерного эксперимента являются воспроизводимыми, используемые модели применительно к исследуемым задачам адекватны и тщательно апробированы. Кроме того, результаты исследований коррелируют с имеющимися отдельными литературными данными, полученными в рамках атомистического моделирования и/или прямого эксперимента.

6. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертации Сдобнякова Н.Ю. могут быть использованы в учебных и научных учреждениях и технологических центрах, специализирующихся в области разработки методик синтеза металлических нанопорошков, в том числе многокомпонентных, таких как ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук», ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук» и ряде других научных учреждений России, ведущих практические исследования по изучению термодинамических и структурных характеристик металлических наночастиц. Развитые методики моделирования

закономерностей и механизмов структурообразования, в том числе сегрегационных явлений, в многокомпонентных металлических наночастицах (включая так называемые высокоэнтропийные наносплавы) могут найти свое применение в научных группах ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук», ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» и ряде других учреждения, в которых проводятся исследования по близкой тематике.

Полагаем также, что отдельные результаты исследований могут быть включены в учебные курсы, посвященные моделированию наноразмерных систем и методам их синтеза.

7. Замечания и вопросы по диссертации

При изучении диссертационной работы возникают следующие вопросы и замечания

1. При оценке параметра Русанова в таблицах 2.3, 2.4 и 2.5 предполагается постоянство объема наночастиц при разных температурах. Между тем, объем наночастиц заметно изменяется с ростом температуры, особенно в окрестности температуры плавления. Возникает вопрос, какую ошибку вносит данное допущение в результаты оценок?

2. Приведенное в разделе 3.6 обоснование целесообразности использования, развиваемого автором «комплексного подхода» к атомистическому моделированию, сочетающему применение методов молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК), на наш взгляд, дано несколько декларативно и могло бы быть изложено более глубоко. По сути, автор производит перечисление преимуществ и недостатков двух методов и приходит к выводу о их взаимной верификации при отсутствии экспериментальных данных. При этом, как следует из дальнейшего изложения суть «комплексного подхода» этим не ограничивается.

3. Сделанное автором утверждение при сравнении методов МД и МК, что метод МК обладает преимуществом по сравнению с МД в ситуациях, когда надо вывести систему из окрестности локального минимума не совсем корректно. На самом деле в случае эргодических систем оба метода являются равнозначными. При этом вывод систем из

«замороженных» конфигураций при попадании системы в ложное равновесное состояние в окрестности локального энергетического минимума на многомерной потенциальной поверхности выполняется разными способами.

4. На стр. 216 автор пишет, что «... известны случаи, когда наночастицы обладают более высокой прочностью, в том числе более высокими значениями температур плавления и кристаллизации, по сравнению с частицами близких размеров». В данном случае связывать прочность наночастиц с температурой плавления несколько неуместно, в данном случае было бы корректнее писать о температурной устойчивости наночастиц.

5. Автор использует понятие самосборки применительно к явлению коалесценции капель расплавленных наночастиц металлов (см. стр. 246 и 252). Между тем, понятие самосборки применяется к процессам, происходящим в молекулярных системах, и интерпретируется как образование упорядоченных надмолекулярных структур.

6. Из литературы хорошо известно, что в тернарном сплаве Ti6Al4V наблюдаются фазовые переходы между α (ГПУ) и β (ОЦК) структур удельный процент которых может быть весьма значительным. Возникает вопрос почему в моделируемых наночастицах наблюдаются только следы β фазы?

7. При моделировании четырехкомпонентной наночастицы Au-Cu-Pd-Pt автор выявил стехиометрический состав, отвечающий формированию локальных кристаллических фаз в процессе охлаждения. В чем заключается практическая значимость найденной структуры?

8. В разделе 5.5 при описании перспектив моделирования пятикомпонентных наночастиц, выбрана система содержащая смесь атомов входящих в состав системы в одинаковой пропорции. В результате моделирования возникают высокоэнтропийные системы. Возникает вопрос какова практическая значимость такого объекта моделирования? Обычно многокомпонентные сплавы создают для формирования определенных кристаллических упорядочений из доминантной компоненты сплава под влиянием малых добавок.

Кроме того, есть несколько замечаний редакционного характера:

1. В диссертации встречаются рисунки (рис. 1.10, 1.8, 1.9 и 3.10) на которых использованы подписи осей на английском языке.

2. Эффективный диаметр атома « a » впервые описывается на стр. 91, в то время как он присутствует на рисунках 2.1 и 2.2 (стр. 75). Также эта

величина называется расстоянием между ближайшими соседями. Это несколько усложняет прочтение диссертации.

3. На стр. 99 упоминается таблица 5, в которой представлены результаты оценок для алюминия. По всей видимости, это описка и речь идет о таблице 2.7.

8. Заключение

Диссертационная работа Н.Ю. Сдобнякова является оригинальной, самостоятельной и законченной научно-квалификационной работой, выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной и практической ценностью. Работа выполнена на высоком научном уровне и вносит существенный вклад в представления о закономерностях структурных превращений в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах. Результаты, полученные автором, представляются достоверными, а сделанные в работе выводы – обоснованными.

Приведенные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертационной работы и не снижают ее ценность.

Содержание диссертации достаточно полно отражено в опубликованных научных работах. По теме 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. Результаты работы хорошо апробированы, не раз представлялись на конференциях и семинарах разного уровня и знакомы научному сообществу.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и позволяет составить адекватное представление о выполненных исследованиях и полученных результатах.

Таким образом, диссертационная работа Н.Ю. Сдобнякова отвечает требованиям Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (в актуальной редакции), соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния по физико-математическим наукам (пункты 1, 2, 5), а ее автор, Сдобняков Николай Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Н.Ю. Сдобнякова и отзыв на нее

рассмотрены и утверждены на расширенном заседании кафедры физики наносистем и Института физики и математики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет» (протокол № 5 от «27» марта 2024 года).
Присутствовало: 16 человек. Результаты голосования: «За» – единогласно.

И.о. заведующего кафедрой физики наносистем Института физики и математики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
доктор физико-математических наук, доцент

Мадина Азметовна Шебзухова

Адрес: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
Тел. +7-928-721-32-10
E-mail: sh-madina@mail.ru
Веб-сайт: <https://kbsu.ru/employees/shebzuhova-madina-azmetovna/>