

О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы **Соколова Дениса Николаевича**
«ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССАХ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ:
ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности *01.04.07 – физика конденсированного состояния*

В диссертации Соколова Д.Н. разработана оригинальная компьютерная программа, позволившая методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта изучить термодинамические и структурные характеристики свободных металлических наночастиц с ГЦК структурой (золота, меди, алюминия и кобальта). Автором разработаны алгоритмы и программы для визуализации и анализа наночастиц на присутствие других структур, кроме исходной – ГЦК структуры, включая методику исследования изменения формы и структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе кристалл – жидкость. На основе разработанной методики диссертантом получены размерные зависимости температур плавления и кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии для наночастиц металлов, а также проделана работа по распространению термодинамического подхода к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок. Автором проведено также исследование влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц металлов при фазовом переходе плавление – кристаллизация.

В целом, цель и задачи диссертации четко сформулированы, сделанные выводы надежно обоснованы и логически вытекают из полученных результатов, разработанные алгоритмы апробированы при сравнении расчетов с экспериментом. Как ясно из списка публикаций, Соколов Д.Н. принимал ключевое участие на всех этапах выполнения работы: в разработке алгоритмов и проведении расчетов, в разработке теоретических моделей и интерпретации полученных результатов, в написании статей и тезисов конференций. Научная новизна и достоверность результатов подтверждены публикациями Соколова Д.Н. в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Вместе с тем, имеются также и некоторые критические замечания по автореферату.

1. На стр. 5, 7 и 19 сказано: «Для полученных размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации установлено наличие точки пересечения в области размеров до 0,7 – 0,8 нм». Не ясно – это справедливо для всех металлов с ГЦК структурой или только для золота, меди, алюминия и кобальта? И как эта область изменяется при введении вакансий?

2. Также на стр. 5 автореферата сказано что, «для нанокластера меди, состоящего из 1505 атомов (радиус порядка 2 нм), впервые с использованием метода Монте-Карло обнаружена вторая точка пересечения размерных зависимостей». Почему именно для меди есть две точки пересечения, а для таких же ГЦК металлов золота, алюминия и кобальта только одна? Может это дефект данного варианта метода Монте-Карло для параметров потенциала Гупта для меди?

3. Отмечу, что в моих работах [А-С] было показано, что существует определенный размер (N_0) при котором фазовый переход кристалл-жидкость (ФПК-Ж) уже невозможен. В наночастице такого (N_0) размера исчезает S-петля ФПК-Ж на изотерме уравнения состояния, исчезает скачок удельного объема ФПК-Ж: $\Delta v_m(N_0) = 0$, исчезает гистерезис ФПК-Ж: $T_c(N_0) = T_m(N_0) > 0$ К, и достигается равенство удельных (на единицу площади) поверхностных энергий твердой и жидкой фазы: $\Delta \sigma_m(N_0) = \sigma(s) - \sigma(l) = 0$. При $N \leq N_0$ различие фаз исчезает и ФПК-Ж в таком кластере уже невозможен. Раз уж в диссертации обсуждаются аналогичные результаты, то почему диссертант не высказал своего мнения, как о моих работах, так и о физической природе точки пересечения размерных зависимостей $T_m(N)$ – температуры плавления и $T_c(N)$ – температуры начала кристаллизации?

А. Магомедов М.Н. О размерной зависимости спинодалей фазового перехода кристалл-жидкость // Теплофизика Высоких Температур. 1992. Т. 30. № 3. С. 470 – 476.

В. Магомедов М.Н. Теплота плавления для наночастицы // Журнал Технической Физики. 2011. Т. 81. № 9. С. 57 – 62.

С. Магомедов М.Н. О вычислении размерных зависимостей параметров фазового перехода кристалл-жидкость // Журнал Технической Физики. 2014. Т. 84. № 5. С. 46 – 51.

4. На стр. 6, 7, 11, 17 и 20 автореферата сказано, что нанокластер вблизи температур T_m или T_c обладает поверхностным слоем – «жидкой шубой» или «скин-слоем» толщиной 1-2 нм. Возникает вопрос: почему же тогда параметры поверхностных свойств нанокристалла не совпадают с параметрами поверхностных свойств жидкой фазы наносистемы? И как объяснить, что полученная толщина «скин-слоя» оказалась больше точки пересечения T_m и T_c (0,7–0,8 нм)?

5. Неясно – почему на рис. 5 (стр. 13) и в п. 2 на стр. 19 температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии названы «калорические зависимости»?

6. На стр. 15 сказано: «В процессе плавления происходит разрушение кристаллической ГЦК-решетки, при охлаждении всех исследованных нами систем наблюдается появление различных структур (ГПУ, ОЦК, икосаэдрическая решетка). При этом для нанокластеров золота наблюдается практически равное соотношение ГПУ и ГЦК структур на уровне 25% от общего числа атомов, для нанокластеров меди – ГЦК (~33%) и ГПУ (~30%), для нанокластеров алюминия – ГЦК (~25%) и ГПУ (~40%), для нанокластеров кобальта – ГЦК (~30%) и ГПУ (~30%) соответственно». Неясно – если 50-60% это атомы с ГЦК или ГПУ координацией, то остальные 40-50% с какой координацией? ГЦК и ГПУ решетки близки по энергетическим параметрам и их сосуществование можно понять. Но откуда для Cu_{1157} (рис. 11 и 12)

появляются (с долей 40-50%) зародыши ОЦК и икосаэдрической решеток? Может это результат флуктуаций? И почему таких зародышей нет в случае Au_{1055} (рис. 3 и 4)?

7. Из соотношения (7) на стр. 17 следует, что при пересечении размерных зависимостей температуры плавления и температуры кристаллизации величина $H(r)$ должна быть равна нулю. Это означает, что в этой точке теплота плавления исчезает. Следовательно, здесь энтропии нанокристалла и нанокапли сравниваются, и при более меньшем размере кластера фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж) быть не должно. Однако, как видно из рис. 7 (стр. 14) методом Монте-Карло ФПК-Ж получился даже после точки пересечения. Почему данным вариантом метода Монте-Карло получается ФПК-Ж при размерах меньшем точки пересечения $T_m(N)$ и $T_c(N)$? Может здесь метод Монте-Карло захдит за границы своей применимости?

8. Как следует из рис. 14 (стр. 18) рассчитанная для золота скрытая теплота ФПК-Ж в случае плавления $H(N)_m$ и в случае кристаллизации $H(N)_c$ различны. Причем при больших размерах $H(N)_c > H(N)_m$, а при малых наоборот: $H(N)_c < H(N)_m$. Не кажется ли автору, что эти неравенства есть следствие приближения (8), где не учитывается кинетическая энергия делокализующихся при плавлении и локализующихся при кристаллизации атомов?

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

Диссертация соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Соколов Дмитрий Николаевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

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 Махач Насрутдинович

(звание: старший научный сотрудник)

Электронная почта: mahmag4@mail.ru

Подпись Магомедова М.Н. заверяю.

Ученый секретарь ИПГ ДНЦ РАН,

кандидат физико-математических наук

Ниналалов С.А.