

**«Утверждаю»**

Проректор по научно-исследовательской работе и международным связям федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова»  
доктор физико-математических наук,  
профессор

А.П. Савинцев

« 6 » мая 2016 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова» о диссертационной работе Соколова Дениса Николаевича «Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Д.Н. Соколова посвящена моделированию методом Монте-Карло термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации, а также теоретическому рассмотрению размерных зависимостей термодинамических характеристик наночастиц (температура плавления, температура кристаллизации, теплота плавления, удельная свободная поверхностная энергия). В качестве объектов моделирования рассматривались свободные металлические ГЦК нанокластеры золота, меди, алюминия и кобальта, описываемые потенциалом сильной связи – потенциалом Гупта. Для нанокластеров алюминия проведена оценка степени влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики.

Теоретическое описание размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, а также расчет минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции были проведены для свободных металлических кластеров меди, олова и алюминия. На примере нанок капель алюминия исследована удельная свободная поверхностная энергия нанок капель алюминия для различных потенциалов. В качестве модельных объектов рассматривались также наноразмерные по толщине металлические пленки (олово, медь) на твердой подложке (в том числе тугоплавкий металл и углерод).

К настоящему времени общепризнано, что металлические наночастицы перспективны для применения в различных областях нанотехнологии. Таким образом, актуальность темы диссертации обуславливается необходимостью разработки методов прогнозирования структуры и свойств наночастиц и наносистем с целью их последующего применения в нанотехнологии. Последняя является одной из более трудоемких и наукоемких отраслей промышленности. Соответственно, ее развитие на современном уровне невозможно без предварительных фундаментальных и экспериментальных исследований, а также использования теоретических оценок свойств наносистем, включая размерные зависимости, разработки теоретических моделей процессов их получения и дальнейшего штатного функционирования. Интерес к металлическим нанокластерам резко возрос в связи новыми перспективами их применения в нанотехнологии. Металлические кластеры проявляют фундаментальные физические свойства, такие, как квантование проводимости и «магические числа», отражающие структурные особенности наносистем.

Для моделирования наноразмерных систем уже давно широко применяется метод молекулярной динамики, при этом метод Монте-Карло также позволяет находить термодинамические и структурные характеристики наночастиц, в частности в процессах плавления и кристаллизации. Однако, число работ, использующих метод Монте-Карло, на

порядок меньше, чем работ по молекулярно-динамическому моделированию. В связи с этим особая ценность диссертационной работы заключается в использовании альтернативного метода моделирования с целью получения новых результатов, а также подтверждения результатов и концепций, полученных другими авторами при использовании метода Монте-Карло. Это повышает достоверность результатов. Оригинальность такого подхода к атомистическому моделированию обуславливается также использованием собственных, тщательно разработанных и апробированных, компьютерных программ. С автором данной диссертации можно согласиться в том, что к настоящему времени наметилась негативная тенденция, связанная с использованием случайным образом полученных (исполняемых) файлов без знания специфических особенностей, а также недостатков этих программ, в том числе без возможности их уточнения.

В диссертационной работе Д.Н. Соколова разработан комплекс методик для получения в результате моделирования методом Монте-Карло термодинамических и структурных характеристик металлических наночастиц которые в дальнейшем использовались для исследования соответствующих размерных зависимостей. По отдельным термодинамическим характеристикам проведено комплексное сравнение результатов как с результатами компьютерных экспериментов методами молекулярной динамики и DL-POLY, так и с экспериментальными данными. В дальнейшем автор провел термодинамическое рассмотрение плавления тонких пленок, на твердых поверхностях различной природы.

Во введении показана актуальность темы диссертации и приведен краткий обзор статей, описывающий как современное состояние исследуемой области, так и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Сформулированы цель и задачи диссертации, перечислены полученные результаты, продемонстрирована их научно-практическая ценность, а также показаны их обоснованность и достоверность. Приведены

положения, выносимые на защиту, кратко описано содержание разделов диссертации.

В первой главе представлен в наиболее общем плане обзор основных вычислительных и экспериментальных методов, используемых при моделировании конденсированных сред и наносистем. Приведены отдельные результаты рассмотрения поведения наночастиц при фазовом переходе 1 рода, полученные классическими методами моделирования. Описаны основные соотношения теоретического рассмотрения размерной зависимости температуры плавления, а также экспериментальные исследования плавления и кристаллизации наночастиц.

Во второй главе излагается методика проведения компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик нанокластеров ГЦК металлов методом Монте-Карло. Подробно изложен алгоритм компьютерной программной оболочки X-Shell для моделирования термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для ГЦК нанокластеров металлов. Автором рассмотрены важные в методическом плане вопросы по исследованию изменения формы и структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе кристалл – жидкость, подробно описаны методы идентификации фазового перехода первого рода в нанокластерах металлов. При этом отметим, что к настоящему времени большинство авторов для идентификации соответствующих структурных превращений (процессов плавления и кристаллизации) наночастиц, как правило, исходят из обычной классификации фазовых переходов, предложенной еще в 30-х гг П. Эренфестом. В соответствии с этой классификацией, к фазовым переходам относятся такие фазовые переходы, которые характеризуются скачками первых производных от химического потенциала, т.е. скачками объема и энтропии. Применительно к нанообъектам, исследуемым на основе метода Монте-Карло, автор использовал два основных метода: 1) путем изучения поведения термодинамических характеристик (калорические кривые

потенциальной части внутренней энергии, теплоемкость); 2) путем изучения поведения структурных характеристик (первое координационное число, доля атомов, отвечающая определенной кристаллической структуре – ГЦК, ГПУ и т.д.). На наш взгляд удачным является тот факт, что автор уделил особое внимание практическим аспектам моделирования фазовых переходов первого рода в нанокластерах металлов.

Третья глава занимает в данной работе центральное место. Она посвящена непосредственному описанию результатов компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для нанокластеров ГЦК металлов методом Монте-Карло. Автором проведены расчеты размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта, размерных зависимостей теплоемкости и удельной избыточной поверхностной энергии металлических нанокластеров. Обобщение полученных результатов позволило сделать вывод о наличии гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц, а также о том, что фазовые переходы плавления и кристаллизации происходят не при строго фиксированной температуре, а в некотором температурном интервале. Вывод о наличии гистерезиса согласуется с теоретическими предсказаниями В.П. Скрипова и В.П. Коверды, сделанными еще в 80-х годах XX века. Установлены температурные границы гистерезиса при плавлении и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. С увеличением размера кластера ширина области гистерезиса растет и при некотором критическом размере нанокластера резко уменьшается, что должно соответствовать переходу от нанофазы к макроскопическому состоянию. На наш взгляд, важным результатом является тот факт, что для полученных размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации установлено наличие точки пересечения в области размеров до 0,7 – 0,8 нм. При этом для нанокластера меди, состоящего из 1505 атомов (радиус порядка 2 нм), впервые с использованием метода Монте-Карло

обнаружена вторая точка пересечения размерных зависимостей. Отметим, что данный результат, по нашему мнению, является дискуссионным и требует отдельного обсуждения. В целом размерные зависимости температур плавления и кристаллизации с достаточно хорошей точностью предсказывают макроскопическую температуру плавления для металлических частиц в исследуемом диапазоне размеров. Автором на основе сравнения приведенной плотности для массивной фазы и приведенной локальной плотности нанокластера установлено, что вблизи точки плавления нанокластеров существует область предплавления, характеризующаяся наличием поверхностного слоя – «жидкой шубы». Толщина этого поверхностного слоя служит своего рода управляющим параметром при теоретическом рассмотрении взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов, а также исследования размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов.

Во второй части главы приведены результаты расчетов структурных характеристик в металлических нанокластерах при фазовом переходе плавление – кристаллизация, а также описаны структурные превращения в металлических кластерах в процессах плавления и последующей кристаллизации. В последнем случае автор отмечает возникновение как ГЦК структур, так и иных структур. Для исследованных систем установлена возможность формирования отдельных зон – полосовых структур, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов. Данная концепция может найти дальнейшее применение с учетом необходимости создания и технологического использования методик по выращиванию наночастиц с заданной структурой. Автором также проведено рассмотрение влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении.

В четвертой главе излагается термодинамический подход к исследованию размерных зависимостей температур плавления и

кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии наночастиц металлов. Автором проведено исследование размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии нанокпель алюминия с использованием различных потенциалов. Рассмотрен вопрос апробации подхода, описывающего взаимосвязь размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов. Установлено существование точки пересечения кривой плавления и кривой кристаллизации в области малых размеров (по оценке автора, точка пересечения лежит в диапазоне размеров 0,5 – 0,6 нм). При этом автор лишь на качественном уровне выявляет тенденцию к слиянию кривых плавления и кристаллизации в области больших размеров частиц. Утверждается, что для описания размерных зависимостей теплоты плавления и кристаллизации необходим учет в качестве параметров модели величины скин-слоя, размерной зависимости энтропии плавления, характерной размерности системы, а также колебательных свойств нанокластеров в области плавления и кристаллизации. Мы согласны с автором, что качественное поведение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации должно совпадать, хотя для каждого размера металлических нанокластеров соотношения величин теплоты плавления и теплоты кристаллизации будет определяться в первую очередь соотношением между долей атомов, отвечающих локальной ГЦК-структуре, в восстановленной структуре и долей атомов иных структур, реально наблюдаемых в процессах кристаллизации наночастиц. При этом автором была показана, что при малых размерах нанокластеров значение теплоты плавления выше соответствующего значения теплоты кристаллизации, но с ростом числа атомов данное соотношение меняется, и, таким образом, существует некоторый размер нанокластера, для которого эти значения совпадают. Установлено также, что асимптотика размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации в области больших размеров имеет некоторые различия. В конце четвертой главы описаны результаты исследования размерной зависимости

температуры плавления наноразмерных по толщине металлических пленок (олово, медь) на твердой подложке, включая другой тугоплавкий металл и углерод. Установлена возможность качественного различия вида размерных зависимостей температуры плавления пленок нанометрового диапазона размеров, которые могут отвечать как уменьшению, так и росту температуры плавления с уменьшением толщины пленки. Данные результаты могут найти свое применение при рассмотрении процессов нанокапсулирования.

Таким образом, автором данной диссертации Д.Н. Соколовым проведено серьезное и обширное исследование, которое можно считать вполне законченным. Вместе с тем, по данной диссертации у нас имеется ряд замечаний и пожеланий, которые приведены ниже.

1. В первой главе много интересной информации, но по объему обзор явно перегружен. Вместе с тем, ряд отечественных работ, выполненных в последние годы по размерной зависимости температуры плавления и поверхностного натяжения в рамках термодинамики поверхностных явлений, не нашли отражения (см. например Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009, №11, №12; Известия РАН, сер. Физическая 2012, №7 и др.).
2. При рассмотрении вычислительных методов следовало бы подразделить методы моделирования на различные уровни, включая первопринципное моделирование и атомистическое, а затем уже рассматривать особенности конкретных подходов.
3. Несмотря на законченный характер работы, следует отметить, что ряд аспектов рассматриваемых в данной диссертационной работе должны быть дополнительно изучены, в частности в третьей главе рассмотрен вопрос влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении. Считаем, что такой подход должен быть распространен и на другие металлы с целью выявления возможных



специфических особенностей в поведении термодинамических и структурных характеристик. Данное замечание также может относиться к изучению проблемы размерной зависимости температуры плавления тонких пленок.

4. Соглашаясь с утверждением, что нелинейность и многочастичность потенциала Гупта приводят к тому, что для получения результатов требуются значительные затраты машинного времени, необходимо отметить, что автору следовало бы апробировать изложенные методики при моделировании наночастиц, содержащих свыше 5000 атомов, и отметить это в тексте диссертации.
5. В главе 3 автор делает вывод о том, что наличие дефектов существенно влияет на поведение когезионной энергии нанокластеров, хотя судя по представленным в этой главе рисункам, это влияние не является существенным.
6. В главе 4 приведены размерные зависимости температуры плавления и кристаллизации, полученные с использованием термодинамического подхода. Для наночастиц меди эти зависимости следовало бы сравнить с результатами, полученными с использованием компьютерного моделирования.

Сделанные замечания не умаляют достоинств данной работы и в значительной степени носят характер пожеланий. Следует также отметить, что ряд открытых вопросов обуславливается почти полным отсутствием достоверных и воспроизводимых экспериментальных данных по размерным зависимостям термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов.

Учитывая актуальность темы диссертации, новизну и практическую значимость ее результатов, а также наличие 22 публикаций в центральных журналах, представленных в перечне ВАК, считаем, что диссертационная работа «Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и

компьютерное моделирование» в полной мере отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК Министерства Образования и науки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям по физико-математическим наукам, а ее автор Соколов Денис Николаевич вполне заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук, (01.04.07- физика конденсированного состояния), заведующим кафедрой физических основ микро- и наноэлектроники, доктором физико-математических наук, профессором Шебзуховым Азмет-гери Аюбовичем (360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, тел. 8 9287085425) и доктором физико-математических наук (01.04.14 – молекулярная физика и теоретическая теплотехника), профессором кафедры электроники и информационных технологий Кармоковым Ахмедом Мацевичем (360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, тел. 8 9287218818).

Отзыв заслушан и одобрен на объединенном научном семинаре кафедр физических основ микро- и наноэлектроники и электроники и информационных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (протокол № 1 от 28.04.).

Зав. кафедрой физических основ  
микро- и наноэлектроники Каб.-Балк. госуниверситета,  
д. ф.-м. наук, профессор

А.А. Шебзухов

Д. ф.-м. наук, профессор кафедры  
электроники и информационных технологий  
Каб.-Балк. госуниверситета

А.М. Кармоков