

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Васильева Сергея Александровича «Молекулярно-динамическое моделирование термоиндуцированных структурных превращений в наночастицах металлов подгруппы меди», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Васильева Сергея Александровича посвящена компьютерному моделированию процесса плавления наночастиц металлов подгруппы меди в рамках молекулярно-динамического подхода и определению влияния размера и формы данных частиц на их температуру плавления. Различные области современной техники предъявляют особые требования к материалам в отношении их химической стойкости, сопротивляемости износу, стабильности внутреннего строения и ряду других специальных качеств и именно металлы и сплавы по-прежнему остаются основой конструкционных, инструментальных и других материалов.

Хорошо известно, что при переходе от объемных тел к наночастицам значительно изменяются их механические (твердость, пластичность) и магнитные свойства, химическая активность, поляризуемость а так же некоторые другие параметры. Кроме того, переход от массивных кристаллов к нанокластерам сопровождается изменением их температуры плавления (кристаллизации), теплоты плавления и энтропии. При дальнейших исследованиях выяснилось, что особенностью малых частиц является не только понижение их температуры плавления, но и то, что плавление может начаться с поверхности кластера. Эта идея была подтверждена, в частности, компьютерным моделированием плавления частиц, состоящих из нескольких сотен атомов золота.

Стоит отметить, что размерный эффект температуры плавления малых частиц представляет не только чисто научный, но и прикладной интерес. Например, в процессах пайки или спекания порошков их частицы нагреваются до начала коалесценции. Если порошки являются высокодисперсными, то требуется более низкая температура пайки или спекания. Кроме того, понижение температуры плавления важно для микро- и нанoeлектроники, где используются миниатюрные рабочие элементы. Таким образом, температура плавления определяет область нормального функционирования и стабильности соответствующих элементов, и поэтому постановка задачи исследования представляется весьма актуальной. Значительное внимание к этому физическому параметру объясняется необходимостью прогнозирования работоспособности изделий, эксплуатируемых в широком температурном интервале и построенных с использованием металлических наночастиц.

Однако прямое экспериментальное изучение температуры плавления наночастиц все же представляется затруднительным. Одним из возможных способов изучения подобных процессов является компьютерное моделирование, которое является хорошей иллюстрацией при сопоставлении поведения реальных систем и поэтому выбранный соискателем метод исследования является вполне обоснованным.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 124 наименований. Работа изложена на 110 страницах машинописного текста, содержит 8 таблиц и 31 рисунок.

Во **введении** обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель диссертационной работы, описаны научная новизна, научная и практическая ценность, основные защищаемые положения.

Первая глава носит характер литературного обзора. Здесь приводятся экспериментальные и теоретические данные о температурах плавления металлических наночастиц, дается описание различных моделей, созданных для определения температуры плавления. На основе сделанного обзора в конце главы приведена постановка задачи.

Вторая глава посвящена обоснованию выбранного при моделировании метода. Приведено описание вычислительного алгоритма. Дано обсуждение проблемы выбора пара-

метров для осуществления моделирования на примере сравнения двух альтернативных потенциалов ТВ-SMA и EAM.

В **третьей главе** диссертации представлены результаты атомистического и термодинамического моделирования наночастиц металлов подгруппы меди, а также проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными других авторов. Основное внимание в данной главе было уделено выяснению механизмов плавления, в том числе роли поверхностного плавления.

В **четвертой главе** рассматривалось влияние исходной структуры и начальной формы на температуру плавления наночастиц.

Научная новизна полученных в диссертационной работе результатов заключается в том, что впервые проведено систематическое МД исследование плавления и затвердевания наночастиц металлов подгруппы Cu, размером до 200000 атомов с использованием двух принципиально разных типов многочастичных потенциалов: потенциала сильной связи и потенциалов, отвечающих методу погруженного атома. Впервые размерные зависимости температуры плавления наночастиц различных по структуре металлов, включая ГЦК-металлы, проанализированы с позиций термодинамической теории подобия.

Достоверность результатов обеспечивается использованием современной компьютерной техники, апробированных методов исследования, применением тестированной компьютерной программы, сравнением и согласием полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными.

Практическая значимость работы состоит в развитии теоретических представлений о механизмах, ответственных за процессы плавления металлических наночастиц, а также в создании теоретических предпосылок для разработки математических моделей плавления.

Результаты диссертационной работы Васильева Сергея Александровича вполне достоверны и имеют научную и практическую ценность. Защищаемые положения отражены в выводах диссертации. Работа достаточно хорошо апробирована, материалы докладывались на конференциях различного уровня, в том числе и международного. По результатам работы опубликовано 17 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, из которых 15 индексируются в базах данных WoS и Scopus. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы.

К диссертации имеются следующие замечания.

Замечание 1. На странице 4 написано: «Среди металлических наночастиц наночастицам Au посвящено наибольшее число экспериментальных и теоретических исследований, а также работ, связанных с их атомистическим моделированием». Это очень смелое утверждение. Вряд ли соискатель действительно проводил подсчет научных работ по всем металлам. Я такой информацией не обладаю.

Замечание 2. С. 4. Фраза «Очевидно, это связано с большей склонностью к образованию оксида на поверхности Cu.» Данный вывод был сделан в сравнении с наночастицами золота и серебра. Однако атомы серебра обладают более высокой реакционной способностью, что проявляется в относительной легкости их окисления, в результате чего для сохранения химически чистых Ag нанокластеров необходимо использовать стабилизаторы. Быстрое окисление/сульфидирование из окружающей атмосферы резко снижает все преимущества серебра и вызывает сложности с точки зрения практического применения. Например, датчики, содержащие наночастицы Ag, обычно требуют хранения в инертных газах, а время работы таких устройств в окружающей атмосфере довольно ограничено. Про наночастицы меди я такого сказать не могу.

Замечание 3. С.42. «Основными преимуществами метода МД над Монте-Карло являются: моделирование в режиме реального времени, и, соответственно, непосредственный учет теплового движения атомов, которое оказывает значительное влияние на кинетику процессов плавления и кристаллизации; меньшее время счета». С последним утверждением не могу согласиться. МД моделирование процесса конденсации бинарной смеси из газовой среды ($N = 120\ 000$ атомов) у меня продолжалось непрерывно в течение нескольких месяцев при ус-

ловии использовании рабочих станций, а МК моделирование процесса радиационного воздействия на систему из миллиона атомов заняло много меньше времени. При МД методике основное время занимает расчет межатомного взаимодействия, чего нет при МК подходе благодаря использованию генератора случайных чисел.

Замечание 4. С. 52 «Принято говорить, что атом обладает ГЦК-структурой, если его первая координационная сфера соответствует первой координационной сфере ГЦК решетки». А как быть в этом случае с ГПУ структурой? Ведь СНА анализ рассчитывает координационные числа атома в 1-ой, 2-ой и минимум в 3-ей координационной сфере. А в первой сфере число ближайших соседей и у ГЦК и у ГПУ одинаково (12), кстати, во второй тоже (6).

Замечание 5. С. 89 «Для определения влияния начальной структуры на температуру плавления мы выбрали наночастицы Au, поскольку для них такие структуры наименее характерны, и, соответственно, должны оказывать наибольшее влияние на эволюцию системы. На рис. 9 в Главе 2 представлен пример начальной ИК структуры. Однако наши МД результаты (рис. 29) свидетельствуют об отсутствии выраженного влияния начальной структуры на температуру плавления наночастиц одинакового размера». Также не могу согласиться с полученным выводом. Золото нельзя считать удачным примером из-за его особенностей межатомного взаимодействия. В отличие от Ag и Cu в Au нанокластерах вообще трудно получить идеальное икосаэдрическое строение. А если икосаэдр не идеальный, то различия по энергии с ГЦК кластером может и не быть. Однако если взять другой металл, допустим серебро, то ситуация сразу меняется. Так при $T=100$ К различие в энергии связи между ГЦК и ИК структурами Ag нанокластера ($N=147$ атомов) составляет примерно 0,1 эВ/атом и такое различие по энергии приводит к большей температуре плавления у ИК кластеров (до нескольких десятков градусов).

Замечание 6. В оформлении текста диссертации имеется очень много небрежностей и грамматических ошибок. Так, по моему мнению, абзац не должен состоять из целой страницы непрерывного текста. Абзацы на все страницу часто встречаются по тексту, хотя логически он явно требует разделения. Кроме этого практически всегда по тексту между абзацами не выдерживается межстрочный интервал.

Ошибки встречаются даже в названии глав:

Глава 2. Подходы к атомистическому моделированию наночастиц.

Глава 3. Гистерезис плавления кристаллизации в металлических наночастицах подгруппы меди. Должно быть «плавления-кристаллизации».

С. 6 МД моделирование плавления 1D-объектов (металлической нанопроволоки), сравнение с МД результатами для 0D-объектов (глобулярных наночастиц) того же **радиуса**.

Мне очень трудно понять, почему линейный размер нанопроволоки в тексте диссертации можно все время называть ее диаметром.

С.14 Связано это **я рядов** преимуществ...

С.17 Обсуждение проблемы размерной зависимости температуры плавления начнем с рассмотрения теоретических **походов**...

С.20 После формулы 1.4 должна быть точка, а не запятая.

С. 26. но малый размер частиц и использование дифференциального термического анализа **в купе** с термогравиметрией. Термин неудачный.

С.34 в результате которого получили температур плавления равную...

С.65. Поскольку на рис. 6 атомы оболочки... Должно быть на рис. 16.

На рис. 17 представлена размерная зависимость степени кристалличность

С.90 Проблеме размерной зависимости температуры плавления малых сферических частиц (0D-объектов) уделяется **большое**, в то время как размерная зависимость температуры плавления 1D-объектов (нанопроволок, нанонитей) исследовалась в гораздо меньшей степени.

Есть странности в оформлении списка цитируемой литературы. Например, ссылки № 88 и 89, в которых число страниц указано 11 шрифтом.

Указанные замечания не изменяют положительной оценки работы. В соответствии с пп.9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» диссертацию Васильева Сергея Александровича можно считать научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи исследования методом компьютерного моделирования процессов плавления металлических наночастиц, имеющей существенное значение для физики конденсированного состояния.

По актуальности проблемы, уровню и объему выполненных исследований, научной новизне и практической значимости результатов, достоверности выводов работа удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, а её автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой физики и
информационных технологий
Хакасского государственного университета
им. Н.Ф. Катанова
655017 г. Абакан пр. Ленина 90
e-mail: ygafner@khsu.ru
тел.: 8-961-744-3175



Гафнер Юрий Яковлевич