

## 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 С.А. посвящена атомистическому молекулярно-динамическому моделированию процессов плавления и кристаллизации, а также других структурных превращений в наночастицах металлов подгруппы меди, изучению влияния начальной формы нанообъектов на механизмы плавления. Несмотря на высокий уровень современных экспериментальных исследований, остается ряд открытых вопросов, связанных с паттернами поведения наночастиц вблизи температуры плавления, которые целесообразно исследовать с использованием компьютерного эксперимента.

Переход от объемной фазы к нанообъектам кардинальным образом меняет методы и подходы, применяемые при исследовании термодинамических и иных характеристик материалов. Помимо таких эффектов, как уменьшение температуры плавления с уменьшением размера наночастиц, могут наблюдаться и более существенные изменения закономерностей и механизмов процессов плавления и кристаллизации по сравнению с аналогичными процессами в объемных фазах. Так, при нагреве и охлаждении наночастиц металлов наблюдается гистерезис плавления-кристаллизации, в рамках которого разница между температурами плавления и кристаллизации может достигать сотни кельвин. Да и сам термин кристаллизация может применяться к наночастицам весьма условно, корректнее говорить о затвердевании нанокapelь, поскольку образование кристаллической структуры может носить вероятностный характер.

Помимо научного интереса, проблема размерной зависимости температуры структурных превращений наночастиц имеет и прикладной аспект. Процессы порошковой металлургии и аддитивных технологий на наномасштабах происходят при температурах, близких к температурам плавления и предплавления, обеспечивающим протекание процесса спекания наночастиц. Эти же температуры, как правило, являются предельными для эксплуатации устройств с наноразмерными рабочими элементами и наноструктурированных материалов. Таким образом, тема диссертационной работы представляется актуальной как с научной, так и с прикладной точки зрения.

Изучение температур плавления и кристаллизации наночастиц в рамках прямых лабораторных экспериментов является достаточно сложным и затратным. При этом в настоящее время методы компьютерного моделирования различных нанообъектов являются хорошо апробированными, и они активно используются при проведении современных исследований. В связи с этим можно утверждать, что 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, содержит 8 таблиц и 31 рисунок.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулирована ее цель и поставлены задачи исследования, обоснованы научная новизна, научная и практическая значимость результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования, описаны как сами исследуемые объекты, так и имеющиеся экспериментальные и теоретические данные по температуре плавления металлических наночастиц подгруппы меди. Кроме того, проанализированы различные модели механизмов плавления, в том числе поверхностного плавления. В конце главы обосновываются поставленные задачи исследования.

Во второй главе рассмотрены метод молекулярной динамики и два различных типа многочастичных потенциалов: потенциала сильной связи и метода погруженного атома,



которые затем используются автором для молекулярно-динамического моделирования. В этой же главе описаны программы для молекулярно-динамического моделирования, использующиеся в данной работе. Обсуждаются также подходы к обработке результатов молекулярно-динамических экспериментов. Особое внимание уделено методам определения локальной структуры наночастиц.

В третьей главе представлены основные полученные автором результаты атомистического и термодинамического моделирования наночастиц металлов подгруппы меди, которые сравниваются с экспериментальными и теоретическими данными других авторов. Центральное место в этой главе занимает проблема поверхностного плавления наночастиц, но достаточно много внимания уделено и распространению термодинамической теории подобия на нанообъекты.

В четвертой главе рассматриваются результаты, связанные с влиянием исходной структуры и начальной формы на температуру плавления нанообъектов. В частности, сравниваются результаты для сферических наночастиц и нанопроволок.

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

Достоверность результатов обеспечивается применением различных компьютерных программ, в том числе известного программного пакета LAMMPS, а также согласием полученных результатов с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные результаты могут быть использованы для получения и последующего применения металлических наночастиц в порошковой металлургии, аддитивных технологиях и других технологических процессах с использованием наночастиц металлов.

Результаты диссертационной работы Васильева Сергея Александровича достоверны и имеют научную и практическую ценность. Положения, выносимые на защиту, отражены в выводах диссертации. Работа достаточно хорошо апробирована, представленные в диссертации результаты 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:

1. В п. 3.2 приводятся графики размерной зависимости температуры плавления наночастиц металлов подгруппы меди, однако графически они сопоставляются только с результатами прямых экспериментов. Следовало бы добавить графики с данными моделирования других авторов, тем более что в первой главе график с такими данными для наночастиц Au представлен.
2. Хотя нанопроволоки металлов и не являлись основным объектом исследования в рамках данной диссертации, следовало бы уделить им больше внимания в рамках п. 4.2, в частности, исследованию рекристаллизации глобулярных наночастиц, получаемых в результате разрушения нанопроволоки при нагревании.
3. На рис. 15 приведены два сечения наночастицы Au, демонстрирующие различное отнесение атомов частицы к определенной кристаллической решетке, полученное с помощью двух вариантов метода анализа локального окружения (Common Neighbor Analysis). При этом отсутствует как обсуждение наблюдаемых различий, так и сравнение самих использованных подходов.



4. На стр. 65 при обсуждении структуры наночастицы золота, полученной после оптимизации геометрии, автор отмечает: «Поскольку ... атомы оболочки идентифицируются как не имеющие кристаллического окружения независимо от степени оптимизации, такую оболочку следует интерпретировать как жидкоподобную». Данное утверждение представляется необоснованным, поскольку, как указано ранее на стр. 59, наблюдаемый эффект является артефактом использованного метода: «...при использовании автоматических программных средств они [поверхностные атомы] определяются как не имеющие кристаллическую структуру даже если частица является сегментом идеальной кристаллической решетки, вырезанной из объемной фазы».
5. В целом диссертация хорошо структурирована и написана грамотным научным языком, однако она содержит значительное количество опечаток, в том числе даже в названии глав. С точки зрения стиля изложения тоже можно было улучшить текст работы.

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы. В соответствии с пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» диссертацию Васильева Сергея Александровича можно считать завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение поставленных задач исследования, полученное с использованием методов компьютерного моделирования процесса плавления металлических наночастиц и других термоиндуцированных структурных превращений, что вносит вклад в соответствующее направление 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 ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Кандидат физико-математических наук,  
Ведущий научный сотрудник Лаборатории химии низких температур  
Кафедры химической кинетики химического факультета  
Московского государственного университета  
имени М.В.Ломоносова  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы,  
д. 1, стр. 3, химический факультет  
e-mail: boch@kinet.chem.msu.ru  
тел.: 8-495-939-5442

Боченков Владимир Евгеньевич  
24.11.2021

Декан химического факультета,  
Московского государственного  
университета имени М.В.Ломоносова,  
член-корр. РАН, профессор

Калмыков Степан Николаевич