

«Утверждаю»

Директор ФИЦ ХФ РАН

д.х.н. профессор Надточено В.А.



« 16 » / 11 / 2022 г.

**Отзыв ведущей организации о диссертации
РОМАНОВА Александра Андреевича
на тему: «Термоиндуцированные структурные превращения в
наночастицах Pt, Pd и Pt-Pd: молекулярно-динамическое моделирование»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного
состояния**

Перед современной химической промышленностью стоит задача перехода на ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии, что, в свою очередь, требует разработки новых катализаторов, адсорбентов и других подобных материалов. Одним из перспективных путей совершенствования технологий в химической промышленности является использование наночастиц в качестве катализаторов. Однако это направление сталкивается с определенными сложностями, связанными с тем, что физико-химические свойства наночастиц сильно отличаются от свойств макроскопических частиц того же элементного состава. Особенно ярко эти отличия проявляются в биметаллических наночастицах, структура которых определяет их уникальные физико-химические и каталитические свойства, но во многих случаях остается не установленной точно. Задачи по определению как структуры наночастиц определенного элементного состава, так и связи между особенностями строения с химической активностью частиц в тех или иных процессах решаются во многих фундаментальных и прикладных научных исследованиях.

Диссертационная работа Романова Александра Андреевича посвящена исследованию структурных превращений моно- и биметаллических наночастиц,

образованных платиной и палладием, связанных с их температурной трансформацией. Платина и палладий являются одними из наиболее широко используемых на практике катализаторов. Однако современные экспериментальные методики практически не позволяют детально изучать структуру наночастиц, состоящих из этих элементов, и решающее слово остается за численным моделированием. В диссертации методами молекулярно-динамического моделирования изучалась структура и динамика перестройки моно- и биметаллических наночастиц, состоящих из сотен и тысяч атомов платины и палладия. Выявлялись критерии определения значений температур плавления и затвердевания, а также их зависимость от числа атомов в наночастице. Рассмотрены биметаллические наночастицы как с равномерным распределением атомов по объему, так и наночастицы типа ядро-оболочка.

Основные результаты, полученные в диссертации, Романова А.А.:

1. Установлены структурные характеристики моно- и биметаллических наночастиц на основе платины и палладия, содержащих $5 \times 10^2 - 1 \times 10^5$ атомов, а также зависимость их строения от температуры.

2. Предложены критерии определения температур плавления и затвердевания для частиц указанных выше размеров. Показано, что температура плавления линейно уменьшается с уменьшением размера наночастиц.

3. Установлено, что значения энтальпий плавления и затвердевания для описанных выше наночастиц линейно уменьшаются с ростом обратного радиуса частиц.

4. Продемонстрированы эффекты сегрегации биметаллических платиново-палладиевых наночастиц при нагреве, приводящие к росту концентрации палладия на поверхности. Определена структура устойчивых к нагреванию биметаллических наночастиц типа ядро-оболочка.

Полученные результаты являются новыми и актуальными, поскольку проведенное исследование вносит существенный вклад в понимание структуры наночастиц и открывает возможность их более широкого и целенаправленного применения на практике. Диссертация А.А.Романова имеет также важное

методическое значение, поскольку в ней впервые методы молекулярной динамики адаптированы к частицам, образованным тяжелыми атомами.

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, раздела, в котором сформулированы основные результаты и выводы, приложения, содержащего таблицы значений использованных в расчетах коэффициентов, перечня публикаций автора и списка цитируемой литературы из 195 источников. Диссертация изложена на 171 странице и включает в себя 57 рисунков и 9 таблиц.

Во **введении** убедительно аргументирована актуальность выбранной темы исследования, а также достоверность полученных результатов; сформулированы цель и задачи работы; отмечены ее новизна, научная и практическая значимость. Здесь же кратко описаны методы исследования и результаты, выносимые на защиту; представлены данные по апробации результатов на российских и международных конференциях; отмечены непосредственный вклад автора и соответствие диссертационной работы паспорту специальности.

В **первой главе** дан подробный обзор публикаций по теме диссертации. В частности приведены литературные данные о физико-химических характеристиках наночастиц из металлов группы платины, а также об их практической значимости. Далее более детально охарактеризованы частицы на основе платины и палладия, включая наночастицы смешанного состава, и показана их роль в различных химических реакциях. Кроме того, в этой главе рассмотрены различные аспекты моделирования наночастиц на основе платины и палладия.

Вторая глава – методическая. В ней приведены физические принципы и алгоритмы молекулярной динамики, используемые в дальнейшей работе. Дано обоснование выбору потенциалов межчастичного взаимодействия, примененных в расчетах. Описаны особенности программы А.Г.Бембея и свободно распространяемого пакета LAMMPS, используемых при молекулярно-динамическом моделировании моно- и биметаллических наночастиц, а также обосновано их применение. Также в этой главе представлены значения

основных параметров наночастиц на основе платины и палладия, полученные в ходе тестовых расчетов, и указано на их соответствие литературным данным, что позволило сделать вывод о правильности выбранных методов и достоверности результатов моделирования.

Третья глава посвящена описанию результатов атомистического моделирования монометаллических наночастиц платины и палладия, содержащих от 5×10^2 до 1×10^5 атомов. Показано, что для наночастиц платины и палладия таких размеров ярко выражен эффект поверхностного плавления, приводивший к появлению на границе наночастиц слоя разупорядоченных атомов. Кроме того, введен критерий определения температуры плавления частиц и установлено, что температура плавления линейно уменьшается с ростом обратного радиуса изучаемых объектов. Аналогичные результаты получены и для температуры затвердевания наночастиц. Полученные данные позволили выявить зависимости значений энтальпии плавления и кристаллизации от размера наночастицы: эти значения линейно уменьшаются с уменьшением обратного радиуса частицы.

Результаты молекулярно-динамического моделирования процессов плавления-затвердевания биметаллических наночастиц, состоящих из атомов платины и палладия, представлены в **четвертой главе**. Установлено, что при нагреве исходной наночастицы, в которой атомы платины и палладия распределены по объему достаточно равномерно, образуется частица, поверхность которой обогащена атомами палладия, т.е. происходит «поверхностная сегрегация». В случае наночастиц типа «ядро-оболочка» более устойчивыми при нагреве являются структуры, в которых внешние слои образованы атомами палладия.

Полученные результаты полностью отражены в 5 работах, опубликованных в российских и международных научных журналах, входящих в перечень ВАК. Результаты, представленные в диссертации, прошли апробацию на всероссийских и международных научных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа выполнена автором самостоятельно с применением современных методов и подходов. Полученные результаты надежно обоснованы. В диссертации достаточно подробно представлены теоретические основы использованных автором численных методик и алгоритмы вычислений.

По тексту диссертации имеются несколько вопросов и замечаний:

1. Для многоатомных кластеров можно допустить существование большого количества изомеров, которые возникают при релаксации исходной кристаллической решетки. К какому или каким изомерам относятся значения параметров, приведенные в таблицах 4-6 и далее? Не стоило ли указать разброс значений этих параметров?

2. При описании метода погруженного атома отсутствуют какие-либо пояснения относительно вида функции $F(\rho)$ и способа ее расчета.

3. Для вычисления одноэлектронной плотности используется метод Хартри-Фока-Рутана, в котором гамильтониан системы не содержит релятивистских слагаемых. Последнее приводит делокализации (размазыванию в пространстве) электронной плотности. Кроме того, для палладия основным предполагается состояние 3D (конфигурация $4d^95s^1$ в таблица 2), в то время как в базе данных NIST указано основное состояние 1S ($4d^{10}$). В совокупности два последних приближения могут приводить к ошибкам в МД моделировании.

4. Какова воспроизводимость результатов моделирования платино-палладиевых наночастиц, в том числе результатов плавления и затвердевания, и процессов поверхностной сегрегации? Какие величины энергии сегрегации Pt и Pd получаются в различных потенциалах? Согласно [Ruban, A. V., Skriver, H. L., & Nørskov, J. K. (1999). *Surface segregation energies in transition-metal alloys. Physical Review B*, 59(24), 15990–16000.] энергия сегрегации Pd в Pt (111) составляет 0.19 эВ, а в цитированной автором работе [190] энергия сегрегации Pt в фазе Pd составляет всего 1 кДж/моль ≈ 0.01 эВ.

5. Имеется ряд досадных опечаток. Например:

в выражении 2.2 сомножитель m^{-1} превратился в индекс;

на стр. 14. пункт 3 обозначен как пункт 5;

на стр. 36 ”Иными словами, секретировать к ...”.

Отмеченные недостатки не снижают теоретической и практической ценности представленной работы. Доклад Романова А.А. был заслушан и одобрен, а данный отзыв был обсужден и одобрен на расширенном семинаре лаборатории «Химической физики наноструктур» ФИЦ ХФ РАН (протокол № 12 от 22.10.2022 г.). Присутствовали на семинаре 18 человек. Результаты голосования: «за» - 18, против - 0, воздержались - 0.

Диссертация является научно-квалифицированной работой, в которой с использованием атомистического и термодинамического моделирования установлены закономерности и механизмы структурных превращений в наночастицах Pt, Pd и Pt-Pd и которая соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в текущей редакции). Автор диссертации Романов Александр Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Ведущий научный сотрудник лаборатории
«Химической физики наноструктур»
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра химической физики имени
Н.Н.Семенова Российской академии наук
д.ф.-м.н. (специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества)

М.В.Гришин

22 октября 2022 года

Адрес: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.4

телефон: 8 (499) 137-61-30

E-mail: grishin@chph.ras.ru