

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу А.А.Романова **«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

Диссертация А.А.Романова – весьма оригинальное исследование, посвященное, в основном, молекулярно-динамическому (МД) моделированию наночастиц Pt, Pd, Pt-Pd и исследованию термоиндуцированных структурных превращений, происходящих при плавлении и затвердевании наночастиц. Кроме того, проведено термодинамическое моделирование разделения Pt и Pd в бинарных наночастицах. Работ по МД моделированию свойств наночастиц достаточно много, можно сказать, что в последние годы они становятся «почти рутинными». Актуальность выбранной темы определяется важностью разработки теоретических моделей структуры наночастиц для прогноза свойств, например, нанопористых материалов в катализе. Выбор диссертантом темы исследования говорит о его научной зрелости и понимании ключевой роли этого направления в физике конденсированного состояния.

Диссертация построена вполне традиционно: она состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 171 страницы основного текста, 57 рисунков, 9 таблиц, одно приложение, список литературы из 195 наименований.

В главе 1 (Анализ литературы) диссертант подробно рассмотрел экспериментальные и теоретические работы, в которых исследованы различные аспекты свойств наночастиц платиновых металлов (Pt, Pd), их структуры, поведение биметаллических наночастиц. На мой взгляд, подраздел «1.2. Области применения наночастиц Pt, Pd и других платиновых металлов» излишне подробен, лучше было бы расширить обзор структурных методов и подходов, встречающихся в литературе, при анализе строения наночастиц. Диссертант отметил достижения и упущения своих предшественников и на этом основании выбрал основные направления поиска необходимые для разрешения конкретной задачи МД и термодинамического моделирования термоиндуцированных структурных превращений в наночастицах Pt, Pd и Pt-Pd.

Следует отметить, что представление о том, какому физическому критерию должно удовлетворять определение наночастицы, по-прежнему, живо обсуждается в литературе. Диссертант в качестве базового определения наночастицы выбрал рекомендацию IUPAC, согласно которой наночастицей считается частица любой формы, чей эквивалентный

диаметр примерно равен 1 – 100 нм. Это, по-видимому, предопределило выбор формы исходных наночастиц, «вырезанных» из кристаллической решетки соответствующего металла и используемых диссертантом в работе при моделировании процессов плавления/затвердевания наночастиц. Тем не менее, следует отметить, что когда впервые экспериментально были зарегистрированы (масс-спектрометрия) наночастицы, например, ГЦК – металлов, стабильным наночастицам отвечали «магические» числа атомов: 13, 55, 147, 309, 561, 923 .... В дальнейших исследованиях было показано, что причину стабильности можно связать с заполнением атомами очередного слоя наночастицы. При этом ядро наночастицы из 13 атомов соответствует морфологии некоторого многогранника (кубооктаэдр, икосаэдр).

В представленной работе хочу отметить, прежде всего, синтетический подход, использующий как традиционные, так и современные методы физики – термодинамику, молекулярную динамику с эффективными потенциалами (модель погруженного атома). Следует отметить, что применение термодинамики предполагает наличие, прежде всего, непрерывных сред, когда же мы спускаемся на уровень наноразмерных объектов границы ее применимости необходимо проверять и обсуждать.

В главе 2 рассматриваются общие вопросы методологии МД расчетов – алгоритмы, компьютерные программы и силовые поля, используемые при молекулярно-динамическом моделировании наночастиц Pt, Pd и Pt-Pd. Разностные аппроксимации уравнений движения атомов, используемые диссертантом в расчетах, апробированы разными авторами многолетним применением для широкого класса задач физики конденсированного состояния, а вот выбор потенциальных функций для описания межатомного взаимодействия атомов наночастиц всегда отдельная проблема. Основной вопрос – насколько переносимы параметры потенциалов, полученные с учетом физико-химических свойств непрерывной фазы (твердое тело, расплав), при моделировании разных процессов (массоперенос, плавление/затвердевание) в наночастицах. Заслуживает особого упоминания тот факт, что диссертант отнесся к выбору потенциальных функций не формально – просто используя в расчетах уже известные функции – он рассчитал ряд физических параметров для Pt и Pd. Поскольку в предварительных расчетах общепринятые параметры приводили к противоречивым данным, он заново рассчитал функции «погружения» для этих металлов. Это указывает на способность диссертанта к критическому анализу работ других исследователей и отстаиванию собственных результатов расчетов, хотя расхождения, приводимые в таблице 4, для температур плавления и энтальпий плавления объемных фаз Pt и Pd, достаточно заметны (для температуры), а для энтальпии согласуются только по порядку величины. Кроме того, рассчитаны плотности объемных фаз Pt и Pd в твердом

( $T=300\text{K}$ ) и жидком состояниях, найденные в МД экспериментах, а также изотермические объемные модули упругости. В целом, полученные результаты, позволили использовать скорректированные потенциальные функции при МД моделировании наночастиц выбранных металлов.

В главе 3 обсуждаются вопросы нахождения температуры/теплоты плавления и кристаллизации в случае наночастиц Pt и Pd. Диссертант приводит ряд своих расчетов и других авторов, из которых следует, например, что плавление наночастицы начинается с расплавления поверхностного слоя с дальнейшим развитием фронта к центру наночастицы. Вполне разумное физическое соображение, подтверждаемое МД расчетами. При этом следует отметить, что результаты МД расчетов как для массивного твердого тела, так и для его фрагмента (наночастица, «вырезанная» из кристалла) ничем не выделяют специфики «наносостояния» материи. А эта специфика, на мой взгляд, есть. Она заключается в том, что вещество можно «перевести в наносостояние», по-видимому, только в неравновесных условиях. Отсюда и возникают магические числа атомов в стабильных кластерах металлов, формирующиеся, например, при конденсации паров металлов в ударных волнах в аргоне. При этом структура наночастиц отлична как от кристаллического, так и от аморфного строения металла, а их плотность примерно соответствует плотности расплава.

Диссертантом с использованием программы Ovito проведено структурное исследование процесса плавления/затвердевания наночастиц. Интересно наличие гистерезиса, обнаруженного в МД расчетах при плавлении/затвердевании наночастиц. С использованием этих данных диссертант получил простую оценку энтальпии плавления и кристаллизации наночастиц. Следует упомянуть, о заблуждении, которое иногда встречаются в статьях, когда с плавлением связывают резкое уменьшение (спад) значения первого координационного числа. Однако, объём икосаэдра больше объёма кубооктаэдра, а координационное число у них одно – 12. Поэтому для начальных стадий плавления, по-видимому, следует ожидать локальную перестройку атомов из конфигурации кубооктаэдра в конфигурацию икосаэдра, что сопровождается увеличением объёма всей системы, то есть началу плавления. Например, Дж.Бернал рассматривал структуру расплава как случайную упаковку равновеликих шаров, причем на локальном уровне он различал пять канонических многогранников (встречающихся с определенным статистическим весом).

Диссертантом установлено, что линейные зависимости  $T_m(N^{-1/3})$  и  $T_f(N^{-1/3})$  пересекаются при некотором характерном малом числе атомов в наночастице в интервале 250 – 500. Рассмотрим магический ряд кластеров ГЦК металлов с числами атомов 13, 55, 147, 309, 561.... Сосчитаем отношение числа атомов в объеме и на поверхности наночастицы. Для 309-и атомной наночастицы оно составит  $147/162 \approx 0.91$ , а для 561-и атомного кластера

$252/309 \approx 1.2$ . Другими словами в этой окрестности (250 – 500) число атомов в объеме начинает превышать число атомов на поверхности наночастицы, что, по-видимому, и маркируется пересечением соответствующих линейных зависимостей.

В главе 4 рассмотрены физико-химические процессы при МД моделировании бинарных наночастиц Pt-Pd. Эта глава интересна тем, что диссертант связал воедино методы МД и термодинамического моделирования бинарных наночастиц Pt-Pd. Здесь уместно вспомнить работы, в которых применение метода EXAFS спектроскопии (см., например, Shibata T. et al. XAFS studies of gold and silver-gold nanoparticles in aqueous solutions // J.Synchrotron Rad. 2001, 8, pp.545-547), позволило обнаружить «слоевое» строение ряда бинарных наночастиц. Результаты МД экспериментов с Pt-Pd наночастицами, наводят на соображение, что в основе процесса «сегрегации» атомов разных сортов лежит простой физический принцип «закон Архимеда» на масштабе атомного размера. Действительно плотность Pt = 21450 кг/м<sup>3</sup>, а плотность Pd = 12020 кг/м<sup>3</sup>, при этом атомы этих металлов имеют примерно один радиус 138 пм. Поэтому естественно, что атомы Pd как бы «всплывают» в поле потенциала погруженного атома и оказываются на поверхности бинарной наночастицы Pt-Pd. По-видимому, аналогичный процесс в наночастицах Ag-Au приводит к такому же результату, когда атомы серебра оказываются на внешней оболочке бинарных наночастиц. Молекулярно-динамическое моделирование бинарных наночастиц Pt-Pd, позволило диссертанту исследовать детали процесса сегрегации атомов Pt и Pd на атомном уровне и получить ряд важных функциональных зависимостей. Кроме того, он не только убедительно продемонстрировал возможности двух методов моделирования, но и доказал, что термодинамическое и МД моделирование дают качественно одинаковые непротиворечивые результаты в случае бинарных наночастиц Pt-Pd.

#### Общие замечания по диссертационной работе.

1. Несомненным упущением является отсутствие в литературном обзоре упоминания о теоретическом подходе, развиваемом новосибирской структурной школой (Ю.И.Наберухин, Н.Н.Медведев, В.П.Волошин), при анализе строения наночастиц в расплавленном и твердом состоянии с помощью расчета индексов тетраэдричности и октаэдричности. Этот подход чрезвычайно эффективен и основан на разбиениях Г.Ф.Вороного, Б.Н.Делоне, И.Дирихле.

2. Слишком формальное изложение диссертантом структурного метода (пакет Ovito), используемого в качестве основного метода для идентификации структурных превращений в наночастицах, не позволяет читателю сравнить его с другими методами, а, следовательно, обсудить преимущества/недостатки.

3. В диссертации существенную роль играет подход Батлера (первое упоминание на стр.7, и ещё несколько раз, прежде чем, на стр.118 появляется ссылка на его работу).

4. Встречаются жаргонизмы, например, такие «... гипотезу о более высокой стабильности наноструктуры, оболочка которой отвечает компоненту спонтанно сегрегирующему к поверхности бинарных наночастиц с исходным однородным распределением компонентов (стр.13)».

5. Диссертант пишет: «Существуют два базовых варианта метода молекулярной динамики: адиабатическая МД и изотермическая МД (стр.46)». Почему они базовые? На мой взгляд, уместнее говорить о том, какого типа статистический ансамбль моделируется в каждом конкретном случае – микроканонический, канонический или большой канонический ансамбли (обычны для МД моделирования систем).

6. Не понятно, что диссертант имеет в виду, когда пишет: «Соответственно, проблема выбора термостата сводится к сочетанию двух требований: 1) поддержание постоянства температуры с достаточно высокой степенью точности; 2) минимальное искажение фазовой траектории системы. К настоящему времени разработано множество методов термостатирования [139-141] (стр.46)». Что это за минимальное искажение фазовой траектории системы? Замена дифференциальных уравнений движения разностной аппроксимацией всегда приводит к отклонению «вычисленной» МД–траектории системы в фазовом пространстве от «идеальной» траектории. Одно время это даже обусловило дискуссию «теоретиков» и «вычислителей» о том, являются ли результаты МД моделирования «достоверными».

7. На рис. 11 «Кривая 1 соответствует нагреву, кривая 2 – охлаждению наночастиц» нет обозначения кривых.

8. На рис.14 и 15 нет обозначения синего атома, из дальнейших рисунков (рис.25) следует, что это ОЦК структура.

9. На рис.25 стр.92 «...прекурсоры зародышей кристаллической фазы». На мой взгляд, это неудачный термин.

10. Не избежал диссертант некоторых профессиональных жаргонизмов (например, как упомянуто выше), досадных опечаток в названии методов и потенциалов.

Отмеченные замечания и недостатки не влияют на главные теоретические результаты диссертации.

Проведенные исследования демонстрируют высокий научный потенциал соискателя. В целом работа написана ясным языком и легко читается. Диссертация охватывает основные вопросы, имеющие ключевое значение для решения поставленной задачи: выяснение закономерностей и механизмов структурных превращений в однокомпонентных наночастицах Pt и Pd, а также в бинарных наночастицах Pt-Pd с использованием атомистического МД моделирования. Применительно к однокомпонентным наночастицам

имеются в виду процессы плавления и затвердевания наночастиц, а применительно к бинарным наночастицам Pt-Pd – процессы сегрегации их компонентов. МД моделирование бинарных наночастиц было дополнено применением термодинамическим моделированием, основывающимся на решении уравнения Батлера.

Материалы диссертации опубликованы в 7 работах, включая 5 статей, опубликованных в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных WoS и Scopus.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Диссертация А.А.Романова на тему «Термоиндуцированные структурные превращения в наночастицах Pt, Pd и Pt-Pd: молекулярно-динамическое моделирование» является научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение актуальной задачи нахождения термоиндуцированных структурных превращений в наночастицах Pt, Pd и Pt-Pd, важных для катализа, что имеет существенное значение для «физики конденсированного состояния».

По своей актуальности, новизне, научно-практической значимости диссертация А.А.Романова на тему «Термоиндуцированные структурные превращения в наночастицах Pt, Pd и Pt-Pd: молекулярно-динамическое моделирование» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно пп. 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в редакции Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 01.10.2018 № 1168), а её автор А.А.Романов заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории физикохимии коллоидных систем  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки  
Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина  
Российской академии наук,  
доктор физико-математических наук

Тытик Дмитрий Леонидович

1 декабря 2022

Подпись Д.Л.Тытика заверяю  
ученый секретарь ИФХЭ РАН  
кандидат химических наук

Е.А.Шапагина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119991 Москва, Ленинский просп. 31  
Тел.: 8-926-184-97-04, e-mail: dtytik@yandex.ru

