

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Романова Александра Андреевича “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

Диссертационная работа Романова Александра Андреевича посвящена компьютерному моделированию механизмов структурных превращений однокомпонентных наночастиц Pt и Pd, а также бинарных наночастиц Pt-Pd. В этой связи хочу отметить, что одними из типичных наносистем, изучение которых позволяет надеяться на получение достаточно интересных результатов в различных областях знаний, являются наносплавы металлов. Такие наносплавы привлекают повышенное внимание исследователей из-за возможности их активного использования в химической промышленности, микроэлектронике, медицине и т.д. С технической точки зрения интерес могут представлять не только соединенные между собой нанокластеры соответствующих металлов, но и образцы металлических сплавов, размер которых по одному или по всем направлениям составляет от одного до ста нанометров.

Для получения таких систем в изначально чистый кластер в определенной пропорции добавляют атомы других химических элементов с целью создания наночастиц со свойствами, отличными от свойств первоначальных компонентов. При этом и экспериментальные, и теоретические данные демонстрируют значительные изменения в термодинамике нанокластеров даже в случае добавления в них только одного примесного атома. Кроме этого, введение второго металла в металлический нанокластер в значительной степени влияет на его каталитическое поведение.

Большие возможности комбинирования химического состава и строения таких наночастиц делают их широко используемыми при катализе различных химических реакций, при этом с каталитической точки зрения каждый наносплав является совершенно уникальным. Наносплавы на основе Pt занимают здесь особое место из-за своих очень ярко выраженных каталитических свойств. Но для достижения наибольшей каталитической активности таким частицам часто необходимо придать сложное строение, к примеру, ядро-оболочечное, корonoобразное или с наличием многочисленных двойниковых структур. Однако синтез химическими методами кластеров такого сложного строения часто представляет очень трудную задачу, решаемую только для отдельных, единичных случаев.

Кроме этого, катализаторы из чистой платины слишком дороги для непосредственного использования в промышленности, и одной из возможностей снижения цены может стать применение биметаллических катализаторов типа платина-другой металл. Среди множества сплавов на основе платины можно выделить наносплавы Pd-Pt, которые обладают как приемлемой ценой, так и хорошей каталитической активностью и селективностью.

К настоящему времени существует уже множество работ экспериментального и теоретического характера, посвященных изучению различных свойств таких наносистем. Так, к примеру, было показано, что каталитическая активность соединения Pd-Pt в 5-8 раз выше каталитической активности чистой платины в целом ряде химических реакций. Однако вопросы термической стабильности наносплава Pd-Pt и, в частности, определения его температуры плавления оказались практически не исследованными, ограничиваясь лишь системами очень малого размера ($N < 600$ атомов).

Так как активность и селективность каталитических реакций с использованием наночастиц тесно связана с их внутренним строением, то вопросы стабильности структуры наночастиц имеют критически важное значение для катализа. Но получение подобной информации непосредственно из экспериментальных данных все же очень

затруднительно как из-за малости размера исследуемых частиц, так и из-за сложности их строения. 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 195 наименований. Работа изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 9 таблиц и 57 рисунков.

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 структуре, свойствах и применении наночастиц платиновых металлов, проанализированы имеющиеся экспериментальные данные, теоретические результаты и результаты компьютерного моделирования, связанные с размерными зависимостями термодинамических характеристик наночастиц Pt и Pd. 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 параметров для осуществления моделирования на примере сравнения двух альтернативных потенциалов: потенциал сильной связи (ПСС) и метод погруженного атома (МПА).

В **третьей главе** диссертации обсуждаются различные подходы к регистрации температур плавления и затвердевания наночастиц в МД экспериментах. Размерные зависимости температуры плавления изучаются с использованием двух типов потенциалов межатомного взаимодействия (МПА и ПСС) и трех различных МПА параметризаций. Также здесь обсуждается роль размерной зависимости температуры плавления в структурных превращениях, протекающих как в отдельных наночастицах, так и в системах, состоящих из двух и более наночастиц.

В **четвертой главе** рассматриваются различные подходы к моделированию поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd. Подробно описан метод термодинамического моделирования сегрегации в бинарных наночастицах, основывающийся на решении уравнения Батлера. На примере биметаллических наночастиц ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt подтверждена гипотеза о взаимосвязи стабильности одной из двух альтернативных наноструктур A@B и B@A со спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов.

Научная новизна полученных в диссертационной работе результатов заключается в том, что впервые проведено систематическое молекулярно-динамическое (МД) исследование процессов структурообразования, плавления и затвердевания наночастиц металлов Pt и Pd с использованием двух принципиально разных типов многочастичных потенциалов: потенциала сильной связи и потенциалов, отвечающих методу погруженного атома. Впервые МД моделирование сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd дополнено применением термодинамического моделирования, основывающегося на решении уравнения Батлера.

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 и затвердевания металлических наночастиц, в том числе и бинарных.

Результаты диссертационной работы Романова Александра Андреевича вполне достоверны и имеют научную и практическую ценность. Защищаемые положения отражены в выводах диссертации. Работа достаточно хорошо апробирована, материалы докладывались на конференциях, в том числе и международных. По результатам работы опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы.

К диссертации имеются следующие замечания.

Замечание 1. С. 68. Рис. 9. Иными словами, частица изменяет свою структуру постепенно, а не скачком, т.е. плавление происходит постепенно... Здесь явно не хватает «мгновенных» снимков наночастицы, которые бы подтверждали эти слова.

Замечание 2. С.70 При этом была выявлена следующая интересная закономерность: температуры плавления наночастицы, регистрируемые по скачку на кривой $u(T)$, и на зависимости $z(T)$ отвечают несколько различающимся значениям. Причины такого различия остаются не ясными...

Думаю, что это очень упрощенный подход и более правильно было бы учитывать не только первую, но и, как минимум, вторую координационную сферу, а z рассчитывать как сумму чисел первых и вторых соседей. Это бы дало возможность оценки разрушения дальнего порядка (кристаллическое тело), а просто фиксации флуктуации ближнего порядка (жидкое состояние).

Замечание 3. С.71. Для каждого отдельного атома в наночастице либо определяется локальная структура по первой координационной сфере атома, либо делается вывод об ее отсутствии...

Это совсем неправильно. У разных кристаллических структур число атомов в первой координационной сфере может быть одинаковым (ГЦК, ГПУ), а во второй или даже третьей различаться. Поэтому локальная структура должна определяться минимум до третьей координационной сферы включительно. Иначе как вы различите структуру с $z=8$: это идеальная ОЦК или разрушенная ГЦК?

Замечание 4. С.71. Видно, что уменьшение степени кристалличности до нуля и завершение скачка на температурной зависимости потенциальная части удельной внутренней энергии наночастицы происходит при одной и той же температуре $T=T_m=1605\text{ K}$...

Просто у Вас частица очень большая (50141 атомов) и поэтому процент поверхностных атомов мал. Если взять частицу диаметром 2-3 нм, такой результат явно не получится.

Замечание 4. С. 72. В соответствии с рис. 9, температура плавления составляет 1605 К, а температура предплавления – 1100К...

Я, почему, этого не заметила? С таким же успехом можно было взять температуру 1200 К или 1300 К. Что бы определить предплавление нужно хотя бы «мгновенные» снимки кластеров при этих температурах посмотреть. Программа OVITO явно не всемогуща и многое нужно делать самостоятельно. Такой анализ она провести качественно, видимо, не может.

Замечание 5. С.76. в наночастицах отсутствует дальний порядок в обычном смысле, который вкладывает в это понятие классическая кристаллография. Вторая [проблема] состоит в том, в результате тепловых колебаний атомы отклоняются от равновесных положений (центров колебаний). Учитывая первую проблему для

наночастиц обычно анализируется лишь локальная структура, т. е. структура, отвечающая первой координационной сфере. Можно говорить, что атому соответствует ГЦК-структура, если первая координационная сфера атома соответствует первой координационной сфере ГЦК решетки...

Абсолютно неверное утверждение... Это уже обсуждалось выше. Стандартная процедура СНА никогда не проводится только по первой координационной сфере. В нашей научной группе анализ проводится до 5-ой координационной сферы включительно.

Замечание 6. С.78 Рис. 14. Не указано, к какой именно кристаллической структуре относятся атомы синего цвета. Интересно, как Автор различил ГЦК и ГПУ локальные структуры, ведь их координационное число в 1-ой сфере одинаковое ($z = 12$)? Кроме этого, при температуре практически приближенной к температуре плавления рис.а еще может считаться физически корректным, а рис.б вообще не соответствует действительности. Откуда там может быть такое большое кристаллическое ядро? Такую картину я могу ожидать при $T = 300\text{K}$, но никак при $T = 1324\text{K}$.

Те же замечания и по рис. 15.

Замечание 7. С. 79. Так как на рисунках 14 и 15 атомы всей оболочки, т.е. не только наружного монослоя, распознаются как не имеющие кристаллического окружения независимо от оптимизации, это дает основание рассматривать такую оболочку как жидкоподобную...

Вот это вряд ли. Это означает лишь то, что их координационное число в 1-ой сфере $z < 12$.

Замечание 8. С.92. Рис. 25 атомы кластеров (прекурсоры зародышей кристаллической фазы) с ОЦК структурой представлены синими сферами...

ОЦК фаза в нанокластере платины? Это вообще возможно?

Замечание 9. С. 108 (размер наночастиц - 4 нм) к поверхности сегрегируют атомы Pt (рис. 34а), но на следующем цикле нагрева-охлаждения бинарные наночастицы распались на нанокластеры меньшего размера (рис. 34б)...

У нас тоже были опыты по имитации бинарных наночастиц Pt-Pd аналогичного размера на основе потенциала сильной связи, но такого эффекта мы не наблюдали. Я пока не понимаю причину такого разделения с точки зрения физики. Может причина в том, что при расчетах нами использовался модернизированный TB-SMA потенциал с учетом взаимодействия до 5-ой координационной сферы включительно, в то время как классический ТВ потенциал учитывает лишь первые две сферы?

Замечание 10. В оформлении текста диссертации имеются небрежности и грамматические ошибки.

Оглавление: не выровнены номера страниц.

Введение: первый абзац содержит в себе целую страницу текста, хотя логичным было бы его разбиение на несколько. То же самое на с.16.

Основные задачи исследования: в конце каждой задачи стоит точка с запятой, а должна быть только точка. Точки нет даже в конце последней задачи, там тоже точка с запятой.

С.19 Имеются стилистические повторы. Типичным примером... и через 2 строчки снова Типичным примером...

С. 20 Нанокатализаторы на основе МПГ широко используются органической химии,

С. 66 Очень некрасивая висячая строка...

С.103. При этом дефектная ГЦК структура исходных наночастиц-мономеров переходит в более рахлую ОЦК структуру.

С.117 Правый край текста не выровнен по ширине.

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

По актуальности проблемы, уровню и объёму 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
(специализация 01.04.07 – физика
конденсированного состояния), доцент,
профессор кафедры математики, физики и
информационных технологий
Хакасского государственного университета
им. Н.Ф. Катанова
655017 г. Абакан пр. Ленина 90
e-mail: sgafner@rambler.ru
тел.: 8-960-775-9876

Гафнер Светлана Леонидовна