

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Сдобнякова Николая Юрьевича «Моделирование структурных превращений в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Наночастицы находят все более широкие области практического применения в качестве нанокатализаторов, сенсоров, элементов наноэлектроники и оптических систем, а также структурных единиц современных функциональных материалов. К настоящему времени большой интерес вызывают металлические наночастицы, поскольку в наноразмерном состоянии они демонстрируют свойства, не характерные для соответствующих объемных фаз. Это открывает новые возможности для их применения в различных областях нанотехнологий.

Для наноматериалов, особенно многокомпонентных, характерна большая вариативность свойств. В связи с этим, очевидно, экспериментальные исследования нанообъектов необходимо дополнять теоретическим подходом, а также компьютерным моделированием.

В данной диссертационной работе разработан комплексный подход, основанный на применении двух альтернативных методов атомистического моделирования: молекулярной динамики и Монте-Карло, дополненных использованием термодинамики для прогнозирования термодинамических характеристик однокомпонентных металлических наночастиц, их размерных зависимостей и стабильности. Необходимость развития и применения методов моделирования наносистем обуславливается еще и тем, что, несмотря на прогресс экспериментальных методов исследования, эксперименты на наночастицах в ряде случаев затруднительны.

Таким образом, тема данной диссертационной работы актуальна как с научной точки зрения, так и с точки зрения практической значимости полученных результатов.

Содержание работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка собственных публикаций, а также списка цитируемой литературы, включающего 570 наименований. Объем работы составляет 402 страницы.

В первой главе описаны основные методы получения металлических моно- и многокомпонентных наночастиц и методы изучения их структуры, а также области их практического применения. Описаны подходы к классификации и теоретической интерпретации стабильности наночастиц и наноструктурированных материалов. Приведены отдельные результаты атомистического моделирования однокомпонентных металлических

наночастиц, бинарных и многокомпонентных наносплавов. Обоснована целесообразность развития и применения комплексного подхода к изучению наносплавов, сочетающего альтернативные методы компьютерного эксперимента в дополнение к использованию термодинамических подходов и экспериментальных методов

Во второй главе рассмотрены термодинамические подходы к прогнозированию свойств однокомпонентных металлических наночастиц и их стабильности/нестабильности.

Третья глава подробно описывает используемые методы и подходы к атомистическому моделированию металлических наночастиц. Описаны достоинства и недостатки используемых альтернативных методов атомистического моделирования: метода молекулярной динамики (МД, в основе метода лежит решение уравнений движения Ньютона в режиме реального времени) и метода Монте-Карло (МК, метод отвечает статистическому моделированию, в данной диссертации реализована схема Метрополиса). Показана целесообразность применения комплексного подхода к атомистическому моделированию металлических наночастиц, сочетающего применение методов МД и МК.

Четвертая глава занимает одно из центральных мест в диссертационной работе и посвящена изучению размерных зависимостей термодинамических характеристик и закономерностей структурных превращений в однокомпонентных металлических наночастицах с использованием методов атомистического моделирования.

В пятой главе приведены результаты, полученные с помощью комплексного подхода к атомистическому моделированию структурных превращений в бинарных и многокомпонентных металлических наночастицах.

Новизна исследования и полученных результатов диссертации

Реализована концепция диссертационной работы по разработке комплексного подхода, сочетающего применение двух альтернативных методов атомистического моделирования (молекулярная динамика и Монте-Карло), а также термодинамического моделирования. С использованием данной методологии установлены закономерности и механизмы термоиндуцированных структурных превращений в однокомпонентных, бинарных и многокомпонентных металлических наночастицах.

С использованием комплексного подхода к атомистическому моделированию металлических наночастиц, сочетающего применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло, найдены и проанализированы размерные зависимости термодинамических характеристик металлических наночастиц: температур плавления и кристаллизации, теплот (энтальпий) указанных фазовых переходов, энтропий фазовых переходов. Результаты, полученные с использованием альтернативных методов компьютерного моделирования и альтернативных

силовых полей (потенциала сильной связи и метода погруженного атома), по крайней мере, качественно согласуются друг с другом.

Изучено влияние размерного несоответствия атомов на сценарии структурообразования в бинарных металлических наночастицах. Показано, что в системах с малым размерным несоответствием атомов пространственная сегрегация зависит от соотношения долей атомов того или иного сорта в исходной наночастице, а в системах со значительным размерным несоответствием атомов наблюдается сегрегация одного из компонентов вне зависимости от их исходной концентрации.

Значимость для науки и практики полученных результатов

Полученные в диссертации результаты вносят вклад в развитие нанотермодинамики и создают основу для последующего критического анализа имеющихся экспериментальных и теоретических результатов по размерным зависимостям термодинамических характеристик, а также уточнения границ применимости термодинамического подхода.

С практической точки зрения значимость полученных результатов обуславливается тем, что экспериментальные исследования наночастиц и наносистем, как правило, затруднительны и часто относятся лишь к отдельным размерам и составам наночастиц, а также к узким температурным интервалам. Показано, что атомистическое моделирование - удобный инструмент изучения наночастиц, позволяющий наблюдать структурные превращения на уровне отдельных групп атомов.

Обоснованность и достоверность основных положений, результатов и выводов диссертации

Обоснованность и достоверность основных положений, результатов и выводов диссертации обуславливается как корректностью постановки задач исследования, так и апробированным потенциалом межатомных взаимодействий, адекватно воспроизводящего свойства металлических наносистем - потенциалом сильной связи, а также сравнением с результатами, полученными с использованием другого силового поля: потенциала погруженного атома. Кроме того, для решения поставленных задач исследования использовались независимо разработанные компьютерные программы, основанные на применении метода изотермической молекулярной динамики и метода Монте-Карло. Полученные результаты проходили комплексный анализ с использованием собственных зарегистрированных компьютерных программ, а также использовалась свободно распространяемая программа OVITO (для анализа внутренней структуры наночастиц).

Оценка содержания диссертации, ее завершенности в целом, замечания

Диссертация представляет собой целостное, завершенное исследование на заданную тему.

Как, очевидно, и к любой достаточно широкомасштабной работе, к рассматриваемой имеются некоторые вопросы (или замечания), которые носят, как минимум, дискуссионный характер:

1). Применительно к наноразмерным объектам понятия кристаллизации и температуры кристаллизации следует использовать с большой осторожностью. Все-таки кристаллы обладают дальним порядком, и поэтому им присуща определенная температура плавления $T_{пл}$. Совершенно очевидно, когда мы видим в результатах моделирования или прямых экспериментов уменьшение $T_{пл}$ с уменьшением размеров изучаемого объекта, это как раз и указывает на то, что теряется этот дальний порядок, и мы имеем дело с частицами, обладающими ближним порядком. Поэтому такие нанобъекты близки по своим свойствам к аморфным твердым телам, у которых нет четкой температуры плавления, а имеется некоторая область температур, в которой твердое тело постепенно превращается в жидкость. Кстати, например, в работе научного консультанта диссертанта В.М. Самсонова [Самсонов В.М. и др. //Вестник ТвГУ. Серия «Физика»ю- 2011.-Вып.13.-С.82-93] подобные вопросы уже поднимались. К нанобъектам следует относиться как к особому типу вещества, не похожему по своим свойствам ни на жидкости, ни на твердые тела, а обладающими особыми уникальными свойствами. В данной диссертации совершенно справедливо упоминается знаменитая работа Ричарда Фейнмана [Feynman, R.P. There is plenty of room at the bottom /R.P. Feynman. Engineering and Science.-1960.-V.23.-I.5.-P.22-36], в которой было отмечено, что для элементов, содержащих лишь 100 атомов, вероятность того, что одна из структур будет точной копией другой, составляет лишь 0,5 %.

2). Представляется, что в концепции используемого подхода есть противоречие. При изучении нанобъектов, особенно самых малых размеров, все более проявляются квантовые свойства, возрастает роль флуктуаций, в том числе флуктуаций объема. Однако, квантовые эффекты в работе не учитывались. Наоборот, например, в методе молекулярной динамики используются подходы классической механики, частицы рассматриваются как материальные точки, взаимодействующие через силовые поля, которые, в свою очередь, определяются потенциалами взаимодействия (а они являются эмпирическими). Использование же термодинамического подхода к изучению нанобъектов вообще требует отдельного рассмотрения.

3). Процесс компьютерного моделирования должен носить не абстрактный характер, а точно соответствовать условиям практического получения наноразмерных частиц. А, как известно, приемы получения таких частиц получили название «снизу-вверх» и «сверху-вниз». Когда целевой продукт – наночастица – постепенно формируется, начиная от молекулярного зародыша новой фазы, технологический прием относят к разновидности «снизу-вверх». Этим термином обозначают конденсационный способ получения наноразмерных частиц вещества. Способ основан на принципе физической или химической конденсации новой фазы. Термином «сверху-вниз» обозначают процесс получения дисперсных частиц путем

измельчения исходного вещества. Например, в методе испарения и конденсации («снизу-вверх») изолированные наночастицы получают испарением металла или сплава при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления или в вакууме с последующей конденсацией пара вблизи холодной поверхности или на ней. Конденсация происходит не сразу, а при определенном давлении или концентрации паровой фазы. На начальном этапе атомы металла стараются занять как можно большую поверхность охлаждения, не взаимодействуя между собой. Здесь энтропийный фактор намного превышает энергетический. И лишь потом начинает играть существенную роль взаимодействие атомов. Именно так ведет себя химический потенциал вещества в подобных процессах. Это давно и хорошо известно из трудов по термодинамике самопроизвольных процессов. А вот роль энтропийного фактора в данной диссертационной работе не указана.

4). Следует отметить заметные расхождения между результатами компьютерного моделирования методами МК и МД по размерной зависимости температур плавления различных нанокластеров (меди, золота), представленных, например, на рис. 188-191. Приведенные данные прямых экспериментов также не соответствуют данным компьютерного моделирования. Думается, следовало бы подробно провести физический анализ таких расхождений.

5). Данная диссертационная работа существенно бы выиграла, если бы все компьютерные эксперименты подкреплялись своими прямыми экспериментальными данными. Эти эксперименты можно было бы провести с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии, сканирующей зондовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для нанотехнологии метод ПЭМ позволяет проводить диагностику структуры, химический анализ (элементный состав образца), определять температуру плавления наночастиц и исследовать кинетику их испарения, оценить характеристики фазовых переходов (в частности, теплоту плавления).

**Соответствие содержания автореферата основным положениям
диссертации. Подтверждение опубликования основных результатов
диссертации в научной печати**

Несмотря на указанные замечания, в целом диссертация производит очень хорошее впечатление. Тема диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертационной работы. Все основные результаты своевременно опубликованы в 96 статьях, входящих в перечень ВАК и/или индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты диссертации прошли достаточную апробацию и были доложены на многих научных конференциях.

Заключение

Диссертация Сдобнякова Н.Ю. на тему «Моделирование структурных превращений в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах» является научно-квалифицированной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в развитии методов и подходов к атомистическому моделированию металлических наносистем, что имеет важное научно-практическое значение для специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

По своей актуальности, новизне, научно-практической значимости диссертация Сдобнякова Н.Ю. на тему «Моделирование структурных превращений в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук согласно пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 N 335, от 02.08.2016 N 748, от 29.05.2017 N 650, от 28.08.2017 N 1024, от 01.10.2018 N 1168, от 20.03.2021 N 426, от 11.09.2021 N 1539, от 26.09.2022 N 1690, от 26.01.2023 N 101, от 26.10.2023 N 1786, с изм., внесёнными Постановлением Правительства РФ от 26.05.2020 N 751), а ее автор Сдобняков Н.Ю. достоин присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

И. о. ректора ФГБОУ ВО
«Тверской государственной технической университет»
д.физ.-мат.наук, профессор

А.В. Твардовский

26.04.24

Ученый секретарь Ученого совета ФГБОУ ВО
«Тверской государственной технической университет»
д.т.н., профессор

А.Н. Болотов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственной технической университет»:

170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, 22,
Тел.: 8(4822)526335, e-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru
www.tstu.tver.ru