

## ОТЗЫВ

официального оппонента, ведущего научного сотрудника Полухина Валерия  
Анатольевича  
о диссертации Талызина Игоря Владимировича  
«Молекулярно-динамическое исследование термодинамических и кинетических  
аспектов плавления и кристаллизации металлических наночастиц»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических  
наук по специальности  
02.00.04 – «Физическая химия»

Тема диссертационной работы И.В. Талызина безусловно является актуальной, поскольку изучение свойств металлических наночастиц представляет интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения. В ряде случаев достаточно адекватна даже модель свободной металлической наночастицы. Вместе с тем, изучение термодинамических характеристик свободных металлических наночастиц и протекающих в них структурных превращений можно рассматривать как первый шаг в изучении ряда явлений в наносистемах и наноструктурированных материалах. Судя по диссертации, И.В. Талызин подошел к изучению фазовых превращений в металлических наночастицах именно с этой точки зрения: в завершающей главе диссертации проанализирована роль температуры плавления и ее размерной зависимости в некоторых явлениях, протекающих в наносистемах, включая систему из двух взаимодействующих наночастиц и систему “сферическая наночастица – твердая поверхность”. Можно согласиться с автором диссертации в том, что, как правило, лабораторные эксперименты на наночастицах затруднительны, а их результаты далеко не всегда являются более достоверными, чем результаты компьютерных экспериментов. Разумеется, грамотное проведение компьютерных экспериментов – задача далеко не тривиальная. Тем не менее, они не столь дороги и трудо-затратны, как лабораторные эксперименты, а наночастицы являются даже более удобным для атомистического моделирования объектом исследования, чем объемные фазы. Их моделирование с использованием периодических граничных условий связано с решением ряда специфических проблем, не возникающих при моделировании свободной наночастицы. При выполнении расчетов И.В. Талызин использовал, в частности, программу LAMMPS и вычисления на видеокартах, что позволило существенно расширить область размеров моделируемых наночастиц вплоть до частиц, содержащих 200-500 тысяч атомов. Наночастицы такого размера в работах других авторов, выполненных 10-15 лет назад, как правило, не рассматривались.

Молекулярно-динамическим (МД) моделированием плавления наночастиц занимался ряд российских и зарубежных исследователей, включая коллектив, возглавляемый Ю.Я. Гафнером. Примечательно, что именно металлические наночастицы являются основным объектом исследования как в компьютерных, так и в лабораторных экспериментах,

связанных с нахождением и анализом размерной зависимости температуры плавления. Однако именно руководителем соискателя впервые была поставлена и осуществлена (в соавторстве с Ю.Я. Гафнером) задача согласованного МД моделирования как плавления, так и кристаллизации металлических наночастиц, т.е. нахождения размерных зависимостей и температуры плавления, и температуры кристаллизации. Вместе с тем, следует отметить, что все имеющиеся экспериментальные данные относятся к размерной зависимости температуры плавления наночастиц легкоплавких металлов (In, Sn, Pb) и к наночастицам металлов с относительно низкой температурой плавления объемной фазы (Al, Au, Ag). Для наночастиц Ni и, тем более, наночастиц тугоплавких металлов (Pt, Pd, W) экспериментальные данные, очевидно, отсутствуют. Это делает еще более актуальным изучение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации этих металлов в компьютерных экспериментах.

Исследования И.В. Талызина внесли заметный вклад в дальнейшее развитие научного направления, связанного с согласованным атомистическим моделированием плавления и кристаллизации металлических наночастиц. Было впервые изучено влияние скорости изменения температуры на температуры плавления и кристаллизации металлических наночастиц, регистрируемые в МД экспериментах. В течение долгого времени исследователи не обращали должного внимания на то, что при нахождении размерной зависимости температуры плавления они использовали очень высокие скорости изменения температуры порядка 1 ТК/с даже в том случае, когда температура изменялась ступенчато, т.е. обеспечивалась некоторая релаксация моделируемых объектов. С одной стороны, для корректного нахождения температуры плавления, которую можно интерпретировать как квазиравновесную, эту скорость следует уменьшать, и автором было показано, что уменьшением скорости изменения температуры гистерезис плавления-кристаллизации можно существенно уменьшить. С другой стороны, скорость изменения температуры может рассматриваться как важный управляющий параметр, определяющий структуру и свойства наночастиц. При очень высокой скорости изменения температуры охлаждение должно приводить к формированию аморфных наночастиц, а промежуточная ситуация должна отвечать влиянию скорости изменения температуры на размерные зависимости температур плавления и кристаллизации. К настоящему времени даже в прямых экспериментах по получению аморфных материалов достигнута скорость охлаждения порядка 1 миллиона К/с, и уже вполне реальной становится задача достижения одинаковых скоростей изменения температуры в лабораторных и компьютерных экспериментах с последующим сравнением результатов этих экспериментов. Таким образом, автором диссертации и его научным руководителем заложено интересное, на мой взгляд, направление атомистического моделирования наночастиц.

Несмотря на то, что гистерезис плавления-кристаллизации наночастиц был экспериментально открыт Г.С. Ждановым еще в 70-х гг., его

закономерности и механизмы к настоящему времени в полной мере не изучены. В частности, не ясно, в какой степени гистерезис плавления-кристаллизации может быть уменьшен или полностью устранен. На основании результатов проведенных исследований в диссертации сделан вывод о том, что уменьшением скорости изменения температуры от 1 ТК/с до 0,1 ТК/с величина гистерезиса плавления-кристаллизации, т.е. разности между температурами плавления и кристаллизации, может быть уменьшена от нескольких сотен К до 10 К. Вместе с тем, по мнению автора диссертации, гистерезис плавления-кристаллизации не может быть полностью устранен, что согласуется с теоретическими представлениями для объемных фаз.

На мой взгляд, особый интерес представляет заложенная в диссертации и отчасти подтвержденная в МД экспериментах концепция прекурсора зародыша кристаллической фазы в наночастице. Автором было показано, что размещение в металлическую наночастицу очень малого кластера, к примеру, с икосаэдрической структурой или как фрагмент кристаллической структуры данного металла, с числом атомов в таком кластере от 13 до 55 атомов, существенно уменьшает величину гистерезиса плавления-кристаллизации. Этот результат согласуется с нашими представлениями о том, что роль координационных многогранников и их фрагментов отнюдь не сводится только к методу анализа некристаллических структур. Иными словами, такого рода фрагменты должны играть важную роль в механизмах кристаллизации и перехода от переохлажденной жидкости к аморфному состоянию. (Полухин В.А, Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Екатеринбург: УрО РАН, 2011).

Вполне адекватным представляется и результат автора, связанный с возможностью реализации в наночастицах состояний с отрицательной теплоемкостью. Возможность отрицательных значений теплоемкости отмечалась уже давно. В частности, такая ситуация характерна для насыщенного пара воды в высокотемпературной области (Базаров И.П. Термодинамика: Учебник. 5 е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2010). Применительно к наночастицам такой эффект был экспериментально обнаружен для нанокластеров Na, а в МД экспериментах – для для малых нанокластеров Ag, содержащих 856 атомов (Cui J., Yang L., Wang Y. Molecular Dynamic Simulation Study of the Melting of Silver Nanoparticles // Integrated Ferroelectrics. 2013, V. 145, P. 1-9). Талызин И.В. подтвердил и уточнил результаты этой работы моделированием наночастиц Ag в широком интервале размеров, содержащих от 1055 до 50141 атомов.

Выше анализировалось содержание второй главы диссертации, самой большой как объему, так и по числу представленных в нее результатов. Вполне резонно, что в третьей главе автор перешел от термодинамического подхода к регистрации температуры плавления наночастиц в компьютерных экспериментах к кинетическому подходу, связанному с нахождением и анализом температурной зависимости коэффициента самодиффузии. Ранее мы также оценивали коэффициент самодиффузии в ГЦК-кластерах Ni, содержащих 309 атомов, и результаты этих оценок представлены как в

указанной выше монографии, так и в нашем обзоре (Полухин В.А., Ватолин Н.А. Стабильность и термическая эволюция кластеров переходных металлов и кремния.// Успехи химии. 2015, Т. 84(5), С. 498-539). Примечательно, что результаты нашей оценки коэффициента самодиффузии удовлетворительно согласуются с оценкой Талызина И.В. для наночастиц Ni, содержащих 500 атомов. Вместе с тем, в рассматриваемой диссертации коэффициент самодиффузии оценивался для наночастиц различного размера, содержащих от 500 до 9000 атомов. Оценки проводились с использованием формулы Эйнштейна. По известной же температурной зависимости коэффициента самодиффузии были найдены температуры плавления и установлено, что полученные значения хорошо согласуются с результатами термодинамического подхода, связанного с анализом температурной зависимости когезионной (потенциальной) части внутренней энергии.

Завершающая глава диссертации Талызина И.В. иллюстрирует роль температуры плавления и ее размерной зависимости в некоторых явлениях, протекающих в модельных наносистемах, включая систему из двух наночастиц и систему, представленную наночастицей, взаимодействующей с твердой поверхностью. В частности, было предложено рассматривать температуру плавления взаимодействующих наночастиц, найденную с учетом размерного эффекта, как температурную границу между спеканием твердых наночастиц и коалесценцией наночапель. Кроме того, на основе МД экспериментов обосновано возможное влияние подложки (опоры) на экспериментально регистрируемые температуры плавления наночастиц, а также роль явления смачивания в твердом состоянии на деградацию (оплывание) наноразмерных элементов рельефа твердой металлической поверхности. Разумеется, все отмеченные выше явления заслуживают более детального изучения и анализа, которые не входили в задачи данной диссертационной работы.

Из отмеченного выше следует, что диссертационная работа Талызина И.В. отражает результаты вполне законченного исследования, представляющего интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения: знание закономерностей плавления и кристаллизации наночастиц, необходимо как для разработки научно обоснованных подходов нанотехнологии, так и для прогноза поведения, в том числе стабильности наночастиц, наноструктур и наноструктурированных материалов.

По данной диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Для МД моделирования металлических систем автор использовал потенциал сильной связи (ПСС) и метод погруженного атома (МПА). Отмечены и некоторые преимущества ПСС. Однако были предложены и другие многочастичные потенциалы для описания многоатомного взаимодействия в металлах. Соответственно, следовало бы более детально обсудить выбор потенциалов межатомного взаимодействия, а также оценить их адекватность в применении в МД- моделях малых объектов;
2. Автором проведены достаточно детальные исследования влияния скорости изменения температуры на плавление и кристаллизацию металлических

