

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Арефьевой** Людмилы Павловны «Межфазные характеристики металлических нанокристаллов и тонких пленок на границах с вакуумом, расплавом и полярной органической жидкостью», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

Теоретическое описание поверхностных свойств металлических кристаллов представляет собой непростую задачу в связи с наличием резкой неоднородности переходного слоя. Рядом с границей раздела фаз электронная плотность падает от объемного значения до нуля, а симметрия кристалла нарушается. Для простых металлов и сплавов на их основе, а также некоторых модельных систем, разработаны модели и вычислительные методы, передающие размерные зависимости межфазной энергии на различных границах раздела (вакуум, диэлектрическая среда, расплавы). Для переходных металлов и их сплавов имеющиеся теоретические методы дают большой разброс значений величины межфазной энергии. Экспериментальное определение межфазной энергии даже для границы раздела с вакуумом технически затруднено и возможно только при высоких температурах. Поэтому разработка метода расчета межфазной энергии металлических нанобъектов и аналитическое описание ее связи с работой выхода электрона является актуальной проблемой.

Электронно-статистический метод, развитый в работе, позволяет, используя функцию распределения электронной плотности, оценивать поверхностные характеристики металлических кристаллов с трех-, одна- и нуль мерной размерностью с хорошей точностью и небольшими вычислительными затратами.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и десяти приложений. Работа изложена на 326 страницах машинописного текста, включающего 175 рисунков, 27 таблиц и библиографию из 442 наименований.

Содержание автореферата полностью отражает результаты, полученные в диссертации, и соответствует ее структуре.

Во **введении** дана общая характеристика работы. Обоснована актуальность темы, сформулированы основные научные цели и задачи исследования,

определены объекты исследования. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, описан личный вклад автора в диссертационную работу, указаны сведения об апробации результатов работы, публикациях и структуре работы.

Первая глава диссертации является обзором наиболее распространенных методов расчета и измерения межфазной энергии и работы выхода металлов. Показано, что не все методы позволяют оценивать влияние на межфазную энергию внешних факторов, среды контакта, размеров металлической фазы. К тому же в некоторых из них содержатся подгоночные параметры, определяемые по экспериментальным данным нескольких характеристик разных металлов посредством усреднения. Вследствие чего наблюдается несогласованность между данными разных авторов. Экспериментальные методы измерения межфазной энергии технически сложны и имеют ограничения, связанные с рабочим интервалом температур либо с упругими свойствами исследуемых материалов.

Во **второй главе** подробно изложен развитый в работе электронно-статистический метод расчета поверхностной энергии тонких металлических пленок и обоснована модель, необходимая для расчета энергии связи кристаллической решетки твердых растворов замещения. Результаты численного моделирования показывают, что разработанный метод корректно передает размерную и концентрационную зависимости межфазной энергии нанообъектов и позволяет учесть влияние температуры на анизотропию данной поверхностной характеристики.

В **третьей главе** развитый электронно-статистический метод распространен на описание размерной зависимости межфазной энергии металлов и сплавов на границе с собственным и несобственным расплавами. Рассмотрено также влияние толщины слоя расплава на величину межфазной энергии наночастицы и ее анизотропию.

В **четвертой главе** развито приложение электронно-статистического метода к расчету и анализу межфазной энергии нанообъектов на границе с полярной органической жидкостью. Установлены общие закономерности зависимости анизотропии межфазной энергии тонких пленок и нанокристаллов переходных

металлов от диэлектрической проницаемости внешней среды. Изучено влияние толщины слоя полярной жидкости и размеров металлической фазы на межфазную энергию. Показано, что лучшим стабилизатором металлических нанобъектов из гомологического ряда многоатомных спиртов является 1,2-этанediол, имеющий наибольшую диэлектрическую проницаемость.

В пятой главе на основании электронно-статистического метода получено выражение для работы выхода электрона, позволяющее оценить ее ориентационную зависимость. Построены диаграммы работы выхода электрона и поверхностной энергии макрокристаллов металлов разных групп, в том числе аллотропных модификаций актиноидов с некубическими структурами. Проведен анализ зависимости работы выхода от ретикулярной плотности грани кристалла и от атомного номера элемента, и показано, что результаты расчета хорошо согласуются с рекомендованными экспериментальными данными.

В шестой главе разработана методика измерения относительной межфазной энергии нанокристаллов на ориентированной подложке с применением метода атомно-силовой микроскопии и программного пакета Nova_Px. Методика была апробирована на пяти разных системах «металлсодержащая частица - подложка». Установлено, что в изменении величины межфазной энергии с изменением размерных характеристик частиц имеется общая закономерность, качественно согласующаяся с экспериментальными данными других авторов.

В заключении приведены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

Таким образом, можно заключить, что развитый в работе метод расчета межфазной энергии металлических нанобъектов базируется на корректной модели, обладает внутренней целостностью и определенной универсальностью подхода.

Диссертация отличается разнообразием форм представления результатов, стилистически и научно грамотно оформлена, что, в том числе, показывает квалификацию автора.

Полученные результаты, безусловно, являются **новыми** и оригинальными.

Диссертационная работа Арефьевой Л.П. имеет **теоретическое и практическое значение**. Соискателем развит метод численной оценки размерной зависимости межфазной энергии металлических макро- и нанообъектов на границах с вакуумом, расплавами металлов, органической диэлектрической жидкостью, применимый также для описания влияния на межфазную энергию температуры. Предложен и апробирован метод расчета работы выхода электрона из металла по данным поверхностной энергии граней, дающий хорошее согласие с рекомендованными значениями. Экспериментальный метод определения относительной межфазной энергии, разработанный соискателем, доступен, прост в применении и может быть использован при изучении поведения систем «нанокристалл-подложка», в том числе при рассмотрении вопросов механизма роста кристаллов с разными типами межатомного взаимодействия.

Однако, к работе имеется несколько замечаний:

1. Из текста работа не понятно, при каком давлении проводилась оценка величин межфазной и поверхностной энергии тонких пленок и наночастиц. Учитывалось ли влияние давления на исследуемые величины?

2. В основных положениях электронно-статистической теории указывается, что используется изотропная модель металла. Каким образом вводится дискретное распределение положительного заряда?

3. Для расчетов поверхностных свойств сплавов выбиралась модель сплава как твердого упорядоченного раствора замещения, то есть свойства сплава описывались правилом Вегарда. Позволяет ли развитый метод отойти от указанной модели сплава, ведь зачастую в двухкомпонентных системах нет упорядочения? Возможно ли провести расчеты для случая образования двухкомпонентных частиц, например, со структурой ядро-оболочка?

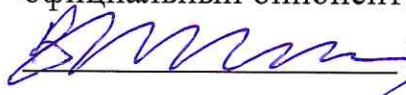
4. Почему при получении выражения для связи поверхностной энергии и работы выхода электрона граней металлических макрокристаллов не использовали потенциал изображения?

Однако, перечисленные выше замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Диссертация Арефьевой Людмила Павловны на тему «Межфазные характеристики металлических нанокристаллов и тонких пленок на границах с вакуумом, расплавом и полярной органической жидкостью», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, является законченной научно-квалификационной работой, выполнена на высоком научном уровне и соответствует критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 года № 842 (ред. от 11.09.2021), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Диссертация соответствует научной специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, а ее автор - Арефьева Людмила Павловна заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Я согласен на обработку моих персональных данных:

официальный оппонент:

 Шеманин Валерий Геннадьевич
доктор физико-математических наук

28.02.2022

(специальность – 1.3.6 – Оптика)

доцент, Филиал ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» в г. Новороссийске,
профессор кафедры технических дисциплин,

Адрес места работы: 353919, Россия, Краснодарский край, г. Новороссийск,
ул. Мысхакское шоссе, д. 75,

e-mail: bgtu-nvrsk@mail.ru;

тел. (8617) 22-13-27; (8617) 22-14-03; (8617) 22-10-01

Подпись Шеманина В. Г. заверяю:

Зам. директора НФ БГТУ имени В.Г. Шухова



Зайцева С.А.