



УТВЕРЖДАЮ

Директор ФНИЦ
«Федеральный научный центр
фотоника» РАН
к.ф.-м.н.

О.А. Алексеева

«05» декабря 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Сеницы Александра Сергеевича «Теоретическое исследование трансформации углеродных материалов в каталитических и неравновесных системах», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, специальность 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Представленная на отзыв диссертация А. С. Сеницы посвящена актуальной теме – исследованию процессов образования фуллеренов и гетероструктур на их основе при различных условиях их синтеза.

Актуальность темы диссертации Сеницы А. С. обусловлена необходимостью дополнительных теоретических исследований, в том числе с помощью компьютерного моделирования, для модификации современных методов синтеза углеродных наноструктур и композитов. Углеродные наноструктуры, в частности, рассмотренные в работе фуллерены и гетероструктуры на их основе, являются одной из наиболее интенсивно развивающихся областей современного материаловедения. В настоящее время ведутся активные исследования их физических и химических свойств, обнаруженные уникальные свойства углеродных наноструктур говорят о перспективах их практического применения в различных областях промышленности. Проблемой остается ограниченность современных методов синтеза: невозможность получить некоторые типы углеродных наноструктур, а также трудности их получения в макроколичествах. Для решения этих проблем необходимо глубокое понимание механизмов образования углеродных наноструктур на микроуровне, что на данный момент недоступно современным экспериментальным методам. Основным способом исследования остаётся теоретическое исследование. Работа Сеницы А. С. является одним из таких исследований, проведенных на высоком научном уровне с использованием самых современных методик.

Анализ содержания диссертации

Диссертационная работа оформлена в виде пяти глав общим объемом 120 страниц текста, включающих 26 рисунков, 7 таблиц и 195 ссылок на литературу.

В работе с помощью метода молекулярно-динамического моделирования исследованы механизмы трансформации кластеров аморфного углерода и чешуек графена при наличии катализатора при термообработке и при облучении электронами.

В главе 1 проведен подробный обзор работ, посвященных теоретическому и экспериментальному исследованию образования углеродных наноструктур в гетерогенных системах. Необходимо отметить, что обзор сделан очень качественно и включает как первые работы по синтезу фуллеренов и эндоэдральных фуллеренов, так и самые последние опубликованные результаты по этой теме.

В главе 2 дается описание использованных методов моделирования и их модификации для более точного решения поставленных задач. Автором убедительно показана адекватность выбранной методики для моделирования экспериментально наблюдаемых процессов трансформации углеродных материалов.

В главе 3 исследуется трансформация небольших кластеров аморфного углерода при нагреве. Ранее образование фуллеренов при трансформации именно такой небольшой аморфной системы изучено не было. Основным результатом проведенного моделирования состоит в том, что удалось показать возможность образования фуллеренов из аморфных кластеров. Одним из представляющих интерес побочных результатов моделирования является образование фуллерена без дефектов из первоначально хаотической системы. В работе подробно изучены реакции перестройки связей в структуре в процессе вставки углеродных цепочек в оболочку фуллерена, происходящие непосредственно перед завершением её формирования. Обнаруженные автором при интерпретации результатов моделирования реакции вставки цепочек в формирующуюся оболочку фуллерена ранее подробно не исследовались. Эти реакции, как и предложенный автором механизм процесса образования фуллерена, носят общий характер и могут быть использованы для описания трансформации углеродных наночастиц в других системах, что имеет фундаментальное значение.

В главе 4 исследуется трансформация чешуйки графена с присоединенным кластером никеля при облучении электронами, ранее такое совместное действие катализатора (кластера Ni) и облучения электронами на трансформацию углеродных материалов не исследовалось. Автором подробно исследованы и

классифицированы наноструктуры, которые могут получиться в ходе такого процесса, а именно, (1) гетерофуллерены с кластером Ni, который встроен в оболочку фуллерена; (2) наноструктуры, состоящий из фуллерена и кластера металла, соединенных между собой несколькими химическими связями извне. Возможность синтеза данных наноструктур впервые предсказана в представленной работе. Также автором показана возможность контролировать все этапы синтеза.

В главе 5 приводятся результаты моделирования, проведенного автором для объяснения экспериментальных данных по синтезу ЭМФ с использованием нового метода, предложенного научной группой, в которую входил автор. Хорошее согласие между параметрами структуры и дозы облучения, полученных в моделировании, и измеренными экспериментально, говорит о достоверности предложенного в работе оригинального механизма образования ЭМФ. Также показано, что синтез таких структур возможен в других условиях, помимо рассмотренных в эксперименте, что делает результаты проведенного моделирования важными для дальнейшего развития методов синтеза подобных структур.

Оценка новизны исследования

- Предложен оригинальный физический механизм, обосновывающий экспериментально наблюдаемое образование эндодральных металлофуллеренов с помощью нового, недавно предложенного метода синтеза
- Впервые предсказаны новые гетероструктуры типа «patched fullerene», впоследствии также полученные экспериментально
- Впервые при помощи численного эксперимента исследован механизм трансформации кластеров аморфного углерода из 60–70 атомов в фуллерен, обнаружены неизвестные ранее реакции вставки углеродных цепочек в оболочку фуллерена. Данный результат имеет важное значение для разработки общего механизма формирования оболочки фуллеренов, который до сих пор не до конца известен.
- Впервые показана возможность получить фуллерены без дефектов из неупорядоченной аморфной системы.

Оценка практической значимости диссертационной работы

- Показана возможность контролируемого синтеза нового типа металл-углеродной гетероструктуры («фуллерен с заплаткой-кластером металла»)
- Проведенное в работе исследование механизмов экспериментально наблюдаемого образования фуллеренов вокруг кластеров металла может

потенциально стимулировать появление новых методов синтеза ЭМФ.

- Показана возможность синтеза эндоэдральных фуллеренов с кластерами с заданным наперед размером, для существующих до сих пор методов размеры кластера были ограничены 7 атомами.

Рекомендации по использованию результатов работы

В диссертационной работе Сеницы А. С. представлены актуальные и значимые с практической точки зрения результаты, которые могут быть использованы при планировании экспериментов по синтезу углеродных гетероматериалов, а также при построении единого атомистического механизма образования фуллеренов.

Результаты могут быть использованы в ФГБНУ ТИСНУМ, Физико-технический институт им. Иоффе РАН, Институте проблем химической физики РАН, Институте неорганической химии СО РАН, а также в других организациях, занимающихся синтезом новых углеродных материалов.

Оценка достоверности полученных результатов и обоснованности сделанных выводов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов численного моделирования и, что особенно важно, прямым сравнением с экспериментальными данными.

Материалы, представленные в диссертации, апробированы на российских и международных конференциях, а также опубликованы в журналах из списка ВАК. Публикации полностью отражают основные положения и выводы диссертационной работы. Автореферат диссертации в полной мере соответствует её содержанию. В целом, диссертационная работа Сеницы А. С. выполнена на высоком уровне, в ней получены результаты, важные как с практической, так и с фундаментальной точки зрения.

Замечания по работе

- В работе не обсуждаются возможности применения использованной методики для моделирования процессов в других системах, например, при наличии других катализаторов

- Устойчивость дефектов в полученных структурах фуллеренов желательно подкрепить оценкой, основанной на величине энергии активации их образования

- В главах 4 и 5, посвященных процессам образования гетероструктур, практически не исследован процесс их распада

Заключение

Указанные недостатки диссертационной работы не снижают её общую высокую оценку, а также не влияют на научную и практическую значимость полученных результатов. Диссертация представляет собой целостное и завершённое научное исследование, выполненное автором самостоятельно и на высоком уровне. В диссертационной работе в полной мере отражено решение задачи по объяснению различных аспектов процессов синтеза фуллеренов и гетероструктур на их основе. Особо необходимо отметить хорошее согласие результатов проведенного моделирования с экспериментальными данными.

Диссертация «Теоретическое исследование трансформации углеродных материалов в каталитических и неравновесных системах» полностью соответствует разделу II Положения о порядке присуждения ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а соискатель Сеница Александр Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Доклад и отзыв по диссертационной работе Сеницы А.С. заслушаны и обсуждены на Ученом совете Центра Фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН «21» ноября 2018 г. (протокол № 8).

Отзыв составил:

К.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник
лаборатории квантовой химии
и молекулярного моделирования

Центра фотохимии РАН

ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

e-mail: avak@photonics.ru

тел.: +7(495)935-02-14

Авакян Виталий Гайкович



119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Тел.: +7(499)135-63-11

E-mail: office@crys.ras.ru