

Отзыв официального оппонента на диссертацию Сеницы Александра Сергеевича «Теоретическое исследование трансформации углеродных материалов в каталитических и неравновесных системах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Открытие новых аллотропных модификаций углерода (фуллеренов, нанотрубок, наноалмазов, луковичной формы углерода, графенов), реализация разнообразных методов синтеза таких структур и демонстрация возможностей их эффективного применения привело в последние 10-15 лет к тому, что материаловедение углеродных наноструктур стало одним из наиболее динамично развивающихся направлений науки о материалах.

Особый научный интерес к теоретическим исследованиям процессов синтеза этих соединений связан, на наш взгляд, с несколькими причинами.

Во-первых, до настоящего времени не существует общепринятой модели формирования фуллеренов. На удивительный факт формирования высоко симметричной структуры фуллерена C₆₀ из хаоса высокотемпературной углеродной плазмы указывал в одной из своих первых статей лауреат Нобелевской премии – Харольд Крото.

Во-вторых, разнообразие углеродных наноструктур определяется существованием различных типов гибридизации электронных оболочек атомов углерода – линейной («карбиновой») – sp , плоской («графеновой») – sp^2 и тетраэдрической («алмазной») – sp^3 и возможностью смешанного типа гибридизации, обозначаемой как sp^{2+x} или sp^{3-x} . Последний тип гибридизации углеродных оболочек определяет структуру фуллеренов, луковичной формы углерода и нанотрубок. Трансформация различных форм углерода из одних в другие в процессе синтеза и при различных внешних воздействиях экспериментально наблюдался неоднократно, однако теоретически изучен крайне недостаточно.

Среди многообразных типов фуллеренов эндометаллофуллерены (ЭМФ), в которых атом металла размещен внутри углеродной оболочки, является наиболее сложным объектом, успешная реализация такого синтеза доступно только немногим научным группам в мире. Теоретическое осмысление деталей процесса такого синтеза в литературе крайне недостаточно, и это, на мой взгляд, также является одной из причин интереса к моделированию процессов формирования углеродных наноструктур.

Все три отмеченных выше вопроса рассматриваются в диссертационной работе А.С.Сеницы, поэтому актуальность темы диссертации не вызывает сомнения.

В диссертационной работе теоретически исследовано четыре процесса:

- формирование фуллеренов из небольших кластеров аморфного углерода при высокой температуре,

- процессы трансформации углеродных наночастиц при совместном воздействии электронного облучения и катализатора (кластера никеля),

- процесса образования внутри углеродной нанотрубки эндодральных металлофуллеренов при трансформации частицы аморфного углерода, с прикрепленным кластером никеля при облучении электронами.

Структура диссертационной работы носит классический характер, диссертация включает введение, пять глав, заключение и список цитированной литературы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, формулируется цель и задачи исследования, научная новизна работы, ее практическая значимость, указаны применяемые теоретические методы исследования, дан список конференции, где проходила апробация результатов, и представлены научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе, представляющей литературный обзор, приведен анализ публикаций, посвященных в основном теоретическому анализу известных механизмов формирования фуллеренов из углеродных атомов в газовой фазе. Проанализированы существующие методы синтеза эндометаллофуллеренов (ЭМФ) и подробно описан предложенный новый метод синтеза ЭМФ с использованием никелевого катализатора.

Краткий анализ производит очень хорошее впечатление: насколько могу судить, он охватывает все основные публикации, необходимые для убедительного обоснования постановки задачи.

Вторая глава посвящена описанию использованных теоретических методов моделирования. Автор обосновал применение метода молекулярной динамики на малых временах и использование алгоритма ComproTEM на больших временах. Существенным и положительным моментом является приведенная в разделе 2.4. обоснование использования при моделировании расширенного потенциала Бреннера. До решения основных задач, поставленных в диссертации, автор показал, что использованный им метод при расчете упругой энергии на один атом углерода в фуллеренах C₆₀ и C₇₀ приводит к результатам близким к полученным из экспериментальных данных. Аналогичный подход применен автором и для расчета энергии краев графена типа «зигзак» (Таблица 2.1). Примененный автором подход служит одним из подтверждений достоверности полученных в диссертации результатов.

Основные научные результаты приведены в третьей, четвертой и пятой главах, наиболее интересными и значимыми из которых представляются следующие:

- моделирование подтвердило модель образования фуллерена (замкнутой полый углеродной структуры) из кластера аморфного углерода с числом атомов 60-70,

- моделирование продемонстрировало возможность синтеза нового типа структур – гетерофуллерена с графеном с прикрепленным кластером никеля,
- моделирование показало, каким образом и в какой степени облучение электронным пучком может влиять на формирования ЭМФ.

Эти результаты вошли в сформулированные научные положения, выносимые на защиту.

Переходя к анализу новизны, значимости и достоверности полученных результатов, необходимо отметить следующее.

Научная новизна полученных результатов определяется тем, что впервые проведено теоретическое моделирование ряда значимых с научной точки зрения процессов, связанных с формированием фуллеренов, эндофуллеренов и гетерофуллеренов, влияние электронного облучения и металлического катализатора (никеля) на эти процессы.

С точки зрения практических приложений полученных результатов наиболее существенными представляется теоретическое развитие метода моделирования процессов формирования углеродных наноструктур, который может быть теперь использован и для других систем, например, для разных типов графена и наноалмазов.

Положительно оценивая в целом работу А.С.Синицы, нельзя не отметить ряд недостатков.

1. При моделировании формирования фуллеренов из кластеров аморфного углерода (в третьей главе) автор слабо аргументировал выбор исходного алгоритма: «отжиг структуры из 10 слоев графита при 8000 К с последующей закалкой» (рис.3.1). Поскольку экспериментально это не реалистичные параметры, то такое обоснование было необходимо.
2. В четвертой главе для оценки характерного времени «термоактивационной трансформации чешуйки графена» выбирается также не реалистичная экспериментально температура 2100 – 2500 К, которая также недостаточно обоснована.
3. Приводя результаты моделирования каталитического влияния никеля в четвертой главе, автор не анализирует насколько эти результаты могут быть применены для оценки каталитического влияния других металлов, то есть, насколько этот вывод имеет общий характер.
4. При описании методики расчета (глава 2) было бы правильным привести численные значения параметров, используемых при расчете (таких как, коэффициенты b_{ij} в формуле 2.1.3).
5. Автор объединил научные положения, выносимые на защиту и результаты, что не является правильным решением. При этом третье положение о способе получения гетерофуллеренов является результатом или иллюстрацией возможности применения результата, но не научным положением.

6. В тексте диссертации есть и терминологические недочеты. Например, нельзя согласиться с тем, что «фуллерены представляют полые оболочки из атомов углерода с sp^2 гибридизацией», что полностью справедливо только для плоской структуры графена.

Отмеченные недостатки не влияют на общую высокую оценку работы А.С.Синицы, представляющей собой законченное исследование, выполненное на современном научном уровне.

Результаты, полученные в диссертации, опубликованы в высокорейтинговых журналах, что, наряду с докладами на международных конференциях, свидетельствует об их достаточной апробации и достоверности. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что, в целом, диссертация А.С.Синицы является завершенной научно-квалификационной работой, теоретическим исследованием, выполненным на актуальную тему. Тематика диссертации соответствует паспорту научной специальности 01.04.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Диссертация по своему содержанию и оформлению удовлетворяет критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук согласно п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ (№842 от 24.09.2013), и ее автор Александр Сергеевич Сеница заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Вуль А.Я.

Официальный оппонент

доктор физико-математических наук, профессор,

зав.лабораторией «Физики кластерных структур»

ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

Российской академии наук

02.12.2019 г.

Служебный телефон (812) 292 71 07

e-mail: Alexandervul@mail.ioffe.ru

Адрес организации: 194021 С.Петербург, Политехническая 26

Подпись Вуля А.Я. заверяю

Подпись Вуля А.Я. удостоверяю
Зав. канцелярией
ФТИ РАН 03.12.2019

