

## Отзыв

**официального оппонента на диссертационную работу Батурина Владимира Сергеевича «Структура, стабильность и термодинамические свойства нанокластеров», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика.**

Широкое применение наноматериалов, их необычные свойства делают актуальным систематическое фундаментальное изучение физических свойств этой группы материалов. Большую роль в этом изучении играют теоретические исследования, позволяющие установить связь между отдельными эмпирическими фактами, результатами модельных расчетов и вычислениями из первых принципов. Эти исследования нацелены на создание целостной картины формирования свойств нанообъектов, на понимание механизмов и тенденций, управляющих их физическими свойствами. Особенно активно это научное направление развивается в последние два десятилетия в связи с быстрым прогрессом в области нанотехнологии.

Диссертационная работа В. С. Батурина посвящена изучению свойств полупроводниковых и металлических кластеров. Центральное место в ней занимают первопринципные расчеты, направленные на определение реальной атомной структуры полупроводниковых нанокластеров. Следует отметить, что в свете крайней ограниченной экспериментальной информации об атомной структуре наночастиц, исследователи часто прибегают к предположениям, кажущимся очевидными. Например, считают, что атомная структура наночастицы есть просто фрагмент кристаллической решетки объемного образца, а оборванные при такой фрагментации электронные связи нейтрализуют за счет помещения на поверхность частицы атомов водорода или другого пассивирующего газа. Как правило, наночастицы синтезируют сразу в большом количестве, а не по отдельности. В связи с этим возникает вопрос о распределении наночастиц в таком ансамбле по их размеру, составу и форме. Имеющиеся экспериментальные данные указывают, что такие большие массивы наночастиц часто имеют широкую функцию распределения, поэтому изучение свойств ансамблей нанокластеров представляет значительный практический интерес. И наконец, знание равновесных структур кластеров и их энергий дает ключ к систематическому исследованию связей и корреляций между характером структуры и другими свойствами кластеров. Сложность и комплексность обрисованных задач, решаемых автором, определяют актуальность представленной диссертационной работы, ее новизну и оригинальность.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографии. Во введении сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, обоснована их актуальность, указан личный вклад автора и представлены научные положения, выносимые на защиту. Первая глава диссертации является обзорной. В ней кратко рассматривается положение дел в области изучения нанокластеров, подчеркивается важная роль взаимного расположения атомов (атомной

структуры) для моделирования электронных свойств, описываются существующие подходы к глобальной оптимизации атомной структуры. Особое внимание уделяется методам вычисления энергии электрон-ионной системы. В конце главы обсуждаются результаты опубликованных исследований в области глобальной оптимизации кластеров.

Вторая глава носит методический характер. Здесь описаны современные методы расчетов, которые использовались автором для нахождения структур кластеров с наименьшей энергией. В основе расчетной схемы лежит эволюционный алгоритм USPEX, описанный в первом параграфе главы. Одним из важнейших этапов эволюционного расчета является вычисление энергии электрон-ионной системы. Для этой цели использована давно зарекомендовавшая себя теория функционала плотности, которая изложена во втором параграфе. Третий параграф главы описывает квазиньютоновские методы, применяемые для локальной оптимизации структуры, то есть для релаксации атомной структуры к ближайшему локальному минимуму полной энергии.

В третьей главе рассматриваются результаты поиска оптимальных (с наименьшей энергией) и метастабильных структур кластеров группы  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ . После описания технических деталей расчета автор излагает схему топологической классификации кластеров, используемую для уточнения результатов эволюционных вычислений и для поиска метастабильных структур-изомеров. В диссертации представлено большое число оптимальных и метастабильных структур кластеров семейства  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ , полученных в результате расчетов. Следует отметить, во-первых, отличие большинства атомных структур от решетки алмаза (структуры кристаллического кремния) и, во-вторых, большие координационные числа атомов кремния для кластеров с небольшим содержанием водорода. При обсуждении последней особенности автором дано интересное объяснение, выявляющее роль углов между связями в стабильности кластеров. Конец главы посвящен исследованию изомеров. Отмечено, что чем больше степень пассивации (число связанных молекул водорода в кластере), тем больше низкоэнергетических изомеров имеет соответствующий кластер, что обусловлено более рыхлой структурой полностью пассивированных кластеров.

В четвертой главе описаны результаты расчетов фазового состава ансамбля кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ . Поскольку автором были исследованы кластеры со всеми возможными  $m$ , начиная с кластера  $\text{Si}_{10}$  из чистого кремния и заканчивая максимально пассивированным кластером  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ , то задача о фазовом составе ансамбля кластеров семейства  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  решается точно. Расчеты и аналитические оценки, сделанные автором, показали, что при  $T=0$  К равновесный ансамбль (ансамбль, имеющий минимальную энергию) в общем случае представляет собой бинарную смесь. Однако, при некоторых значениях средних концентраций молекул водорода  $N(\text{H}_2)$ , ансамбль остается однородным. В случае конечных температур равновесное состояние ансамбля определяется из минимума его свободной энергии. Расчеты показывают, что при ненулевой температуре однородность ансамбля исчезает при всех концентрациях и в его составе появляется заметная доля изомеров. Предложены простые аналитические формулы, позволяющие оценить неоднородность состава ансамбля в хорошем согласии с результатами прямых численных расчетов.

Пятая глава посвящена исследованию электронных спектров нанокластеров семейства  $Si_{10}H_{2m}$  и анализу проявлений сверхпроводимости в металлических кластерах. В начале главы исследуется зависимость основных характеристик кон-шэмовского спектра от числа атомов водорода в кластере. Анализ плотности электронных состояний показал, что с ростом степени пассивации увеличивается ширина полупроводниковой щели. Такое поведение спектра коррелирует с ростом стабильности пассивированных кластеров и объясняется уменьшением числа оборванных электронных связей, которым соответствуют одноэлектронные состояния внутри запрещенной зоны. Еще одна закономерность состоит в постепенном сужении валентной зоны. Это обусловлено более «ветвистой» структурой кластеров с большим количеством водорода: в них у каждого атома кремния сокращается число ближайших соседей и уменьшается перекрытие орбиталей, центрированных на разных атомах. Далее автор переходит к исследованию влияния парного межэлектронного взаимодействия типа БКШ на электронную теплоемкость металлических кластеров. Мотивацией для изучения этого вопроса стала экспериментальная работа 2008 г., где в кластерах алюминия был обнаружен пик теплоемкости при 200 К, что интерпретировалось как проявление сверхпроводящего состояния кластеров. В диссертации показано, что при высокой кратности вырождения электронных уровней в верхней наполовину заполненной оболочке кластера включение взаимодействия БКШ действительно приводит к появлению пика в теплоемкости. Для получения этого результата был использован оригинальный метод точной диагонализации матрицы гамильтониана, построенной на многочастичных базисных состояниях.

Представленная диссертация производит хорошее впечатление — она ясно написана, все выводы подтверждены численными расчетами и аналитическими оценками. Поднятые в ней вопросы связаны с анализом широкого спектра свойств наночастиц — от атомной структуры и фазового состава ансамбля нанокластеров до деталей электронного спектра и проявлений сверхпроводящих свойств в металлических кластерах. Это потребовало от автора хорошей эрудиции, владения большим числом вычислительных методик и умения находить нетривиальные пути решения физических задач. Его высокая научная квалификация не вызывает сомнений.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

- 1) В параграфе 3.3 при анализе структур кластеров с наименьшей энергией отмечается, что при 4-х кратной координации атомов кремния (она реализуется в кристаллическом кремнии) энергия системы является наименьшей. Данное утверждение не является совершенно точным. Ярким примером отклонения от него служит минерал стишовит - полиморфная модификация кварца. В этом минерале, образующемся при высоком давлении, атомы кремния имеют шестикратную координацию. Похожая повышенная координация атомов кремния отмечена в диссертации для рассчитанных структур кластеров  $Si_{10}$ ,  $Si_{10}H_2$  и  $Si_{10}H_4$ . Автору следовало бы обсудить этот вопрос более подробно, не ограничиваясь простыми химическими соображениями, основанными на валентности элементов.
- 2) Расчеты атомной структуры нанокластеров, выполненные в диссертации, относятся только к

изолированным кластерам. На практике, синтез кластеров часто проводят на специально подобранной подложке. Было бы полезно на качественном уровне обсудить возможные изменения в структуре кластеров при их росте на подложке.

3). В диссертации не указано, чем обусловлен выбор числа атомов кремния в кластерах. Большинство вычислений проведено для кластеров, содержащих 10 атомов кремния. Существуют ли для кремниевых кластеров предпочтительные размеры («магические числа»), для которых они становятся более устойчивыми?

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Диссертация В.С. Батурина представляет собой законченное, оригинальное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Новизна, актуальность, практическая ценность работы, а также сделанные в ней выводы не вызывают сомнений. Основные результаты исследований неоднократно докладывались на российских и международных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах из списка ВАК. Автореферат правильно и в полной мере отражает содержание диссертации.

Диссертация В. С. Батурина полностью соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 — теоретическая физика.

Заместитель директора  
Института физики высоких давлений  
им. Л.Ф. Верещагина РАН,  
142190 г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14  
тел. 8 (495) 851 0013, e-mail: [ryzhov@hppi.troitsk.ru](mailto:ryzhov@hppi.troitsk.ru)

30 января 2015 г



В.Н. Рыжов

Подпись В.Н. Рыжова удостоверяю  
Ученый секретарь ИФВД РАН  
Кандидат физико-математических наук



Т.В. Валянская

Список публикаций официального оппонента Валентина Николаевича Рыжова за последние 5 лет по теме диссертации В. С. Батурина «Структура, стабильность и термодинамические свойства нанокластеров», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 — теоретическая физика

1. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, and N. V. Gribova, Breakdown of excess entropy scaling for systems with thermodynamic anomalies, *Phys. Rev. E* 81,061201 (2010).
2. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, and E. N. Tsiok, Widom Line for the Liquid-Gas Transition in Lennard-Jones System, *J. Phys. Chem. B* 115, 14112—14115 (2011), [DOI: 10.1021/jp2039898].
3. Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov, Core-softened system with attraction: Trajectory dependence of anomalous behavior, *J. Chem. Phys.* 135, 124512 (2011).
4. V.V. Brazhkin, Yu.D. Fomin, A.G. Lyapin, V.N. Ryzhov and K. Trachenko, Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram, *Phys. Rev. E* 85, 031203 (2012).
5. Yu. D. Fomin, V.V. Brazhkin, V.N. Ryzhov, Isoviscosity lines and the liquid-glass transition in simple liquids, *Phys. Rev. E* 86, 011503 (2012).
6. В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, В.Н. Рыжов, К. Траченко, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок, Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? УФН 182, N11, 1137-1156 (2012) (V V Brazhkin, A G Lyapin, V N Ryzhov, K Trachenko, Yu D Fomin, E N Tsiok, Where is the supercritical fluid on the phase diagram? *Physics - Uspekhi* 55 (11) 1061 - 1079 (2012) DOI: 10.3367/UFNe.0182.201211a.1137).
7. Yu.D. Fomin and V.N. Ryzhov, Water-like Anomalies of Core-Softened Fluids: Dependence on the Trajectories in ( $\rho$ ,  $T$ ) Space, *Advances in Chemical Physics*, Volume 152, p.81-100 (2013).
8. R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev, and V.N. Ryzhov, Superfragile glassy dynamics of one component system with isotropic potential: competition of diffusion and frustration, *Phys. Rev. Lett.* 110, 025701 (2013).
9. Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov, Silicalike sequence of anomalies in core-softened systems, *Phys. Rev. E* 87, 042122 (2013).
10. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, E.N. Tsiok, and Kostya Trachenko, "Liquid-Gas" Transition in the Supercritical Region: Fundamental Changes in the Particle Dynamics, *Phys. Rev. Lett.* 111, 145901 (2013).
11. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. E. Tareyeva, and E. N. Tsiok, True Widom line for a square-well system, *PHYSICAL REVIEW E* 89, 042136 (2014) (arXiv: 1402.2540).
12. D. E. Dudalov, Y. D. Fomin, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, How dimensionality changes the anomalous behavior and melting scenario of a core-softened potential system? *Soft Matter* 10, 4966 (2014) (DOI: 10.1039/C4SM00124A).
13. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, B. A. Klumov, and E. N. Tsiok, How to quantify structural anomalies in fluids? *J. Chem. Phys.* 141, 034508 (2014). doi: 10.1063/1.4890211
14. D. E. Dudalov, Y. D. Fomin, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, Effect of a potential softness on the solid-liquid transition in a two-dimensional core-softened potential system, *J. Chem. Phys.* 141, 18C522 (2014). doi: 10.1063/1.4896825
15. Y.D. Fomin, V.N. Ryzhov, E.N. Tsiok, V.V. Brazhkin, K. Trachenko, Dynamic transition in supercritical iron, *Sci. Rep.* 4, 7194 (2014). DOI: 10.1038/srep07194.