

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный
университет», доктор физ.-мат. наук,

профессор Бычков И.В.



20 апреля 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

(Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Челябинский государственный университет»)

на диссертационную работу на диссертационную работу

ГАЛИАХМЕТОВОЙ Лейсан Халиловны «Устойчивость и механические свойства
трехмерных углеродных наноматериалов с sp^2 и sp^3 гибридизацией»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Структура углеродных материалов может быть различной, в первую очередь за счет различной координации атомов в структуре и как следствие различной гибридизации валентных электронных орбиталей углеродных атомов в соединениях. Атомы в состоянии sp^3 гибридизации имеют четыре соседних атома, с которыми формируются ковалентные связи, sp^2 гибридизация характерна для атомов углерода в трехкоординированных состояниях, sp гибридизация, если у углеродного атома только два ближайших соседних атома с которыми образуются ковалентные связи. Различная координация атомов и соответственно гибридизация орбиталей характерна для трех аллотропных разновидностей углерода – алмаза, графита и карбина. Следствием различной структуры углеродных соединений являются различие их свойств. Для углеродных материалов в структуре которых атомы находятся в состояниях с различной гибридизацией электронных орбиталей различия свойств наибольшие. Следующим уровнем структурных разновидностей углеродных материалов являются полиморфные разновидности в которых атомы находятся в структурных состояниях с одинаковой координацией, но при этом пространственное положение соседних атомов отличается для разных полиморфов. Типичным примером полиморфов являются алмазоподобные фазы в которых атомы sp^3

гибридизированные, но структура фаз отличается и поэтому отличаются их свойства. Формально структуру таких фаз можно рассматривать как деформированную – напряженную по сравнению со структурой алмаза за счет изменения углов между связями и длин связей по сравнению с идеальной структурой кубического алмаза. Аналогичным образом можно рассматривать структуру фуллеренов (и трехмерных фаз из фуллеренов - фуллеритов) в которых из-за разного диаметра углы между ковалентными связями отличаются от угла 120° для sp^2 атомов в слоях гексагонального графена. Возможно существование множества разнообразных полиморфных разновидностей углерода, кроме тех которые экспериментально синтезированы или теоретически изучены в настоящее время. Закономерности формирования структуры полиморфных разновидностей и изменения свойств в зависимости от особенностей их структуры до сих пор остаются не достаточно изученными. Поэтому тема диссертационной работы Галиахметовой Л.Х. актуальна с точки зрения фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния. С практической точки зрения алмазоподобные фазы представляют интерес для различных применений в электронике, в качестве конструкционных материалов или материалов для сепарации газовых и жидких сред из-за управляемой поровой структуры фаз. Поэтому тема представленных диссертационных исследований актуальна также для практики.

Структура и содержание работы

Структура работы обладает логическим единством. Работа изложена на 163 страницах и состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитированной литературы из 202 наименований.

Во **введении** представлено обоснование актуальности темы диссертации, приведены цели и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, отображена научная новизна результатов, их практическая и теоретическая значимость, перечислены методы исследования и конференции на которых были апробированы результаты работы.

В **первой** главе работы приведен обзор литературы, касающейся фуллеритов, алмазоподобных фаз и ауксетиков, то есть тех материалов которые в дальнейшем изучаются в диссертации.

Вторая глава посвящена описанию методов молекулярной динамики используемых в работе для модельных расчетов. Кроме того, в этой главе подробно описаны эмпирические потенциалы, используемые в молекулярно-механическом моделировании для расчета углеродных соединений, в частности потенциал AIREBO при помощи которого были выполнены расчеты в данной диссертационной работе. Еще один параграф

главы посвящен описанию структурных моделей фуллеритов и алмазоподобных фаз, использованных при расчетах. Завершает вторую главу описание способа расчета коэффициентов податливости и жесткости в зависимости от анизотропии исследуемых углеродных фаз.

В **третьей** главе диссертации представлены результаты численного моделирования различных фуллеритов, выполненные методом молекулярной динамики. Были изучены фуллериты, состоящие из фуллеренов C_{48} , C_{60} и C_{240} , упакованных в кристаллы, с простой кубической или кубической гранецентрированной решеткой. Связи между фуллеренами в кристаллах были Ван-дер-Ваальсовы. Для этих кристаллов были рассчитаны константы упругости. Кроме того, в третьей главе было подробно изучено деформационное поведение фуллерита C_{240} . В результате проведенных в данной главе исследований было обнаружено, что фуллериты C_{48} с ПК укладкой и C_{60} с ГЦК укладкой должны быть ауксетиками.

В **четвертой** главе описаны результаты исследований устойчивости углеродных алмазоподобных фаз и расчетов их констант упругости. В качестве критериев устойчивости были рассмотрены три: неизменность структуры фазы после минимизации энергии связей, описываемых эмпирическим потенциалом AIREBO; устойчивость к малым деформациям (упругая деформация в соответствии с законом Гука); соблюдение критериев термодинамической устойчивости (критерии Борна). Фаза считалась устойчивой если одновременно выполнялись три условия. В результате анализа по этим критериям из 35 алмазоподобных фаз описанных в работах других авторов, устойчивыми по мнению автора диссертационной работы могут считаться 14, которые изучались далее. Следует отметить, что в число неустойчивых фаз по предложенным критериям попали фаза LA1 – кубический алмаз и фаза LA2 – гексагональный алмаз (лонсдейлит), которые устойчиво существуют в природе при нормальных условиях. Кроме того, в третьей главе приведены результаты расчетов константы жесткости и податливости и на их основе проводится анализ технических констант упругости (модуль Юнга, коэффициент Пуассона, модуль сдвига). Было выявлено, что упругие характеристики в кристаллах являются анизотропными. В ходе расчетов установлено что некоторые структуры должны быть ауксетиками.

В **пятой** рассматривается деформационное поведение устойчивых (по критериям предложенным автором в 4 главе) алмазоподобных фаз структура которых была модельно построена при полимеризации фуллеренов, углеродных нанотрубок или графеновых слоев. Для этих фаз были рассчитаны критические напряжения, характерное деформационное поведение и влияние температуры на структурные изменения. Было

показано, что вклад температуры в изменение кривых давление-деформация незначителен.

В **заключении** сформулированы шесть основных выводов по результатам диссертационной работы.

Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные лично автором или в соавторстве.

Научная значимость результатов диссертации

Наиболее важным и новым результатом работы является то, что в диссертации было установлено, что некоторые алмазоподобные фазы и фуллериты должны быть ауксетиками. Значительный интерес представляют попытки автора разработать методику оценки устойчивости фаз, а также результаты исследования механических свойств алмазоподобных фаз и фуллеритов для оценки возможностей их практических применений.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается использованием хорошо известных и апробированных методик, детальным исследованием и сравнением потенциалов межатомного взаимодействия, правильность которых во многом определяет результат исследования, а также сопоставлением результатов расчетов с экспериментальными данными или результатами, полученными другими расчетными методами.

Публикации и апробация

Материалы диссертации Галиахметовой Л.Х. достаточно полно опубликованы в 13 научных статьях в ведущих отечественных и зарубежных журналах индексируемых в Web of Science и Scopus, а также входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК для публикации, а также прошли апробацию на более чем двух десятках отечественных и международных конференциях.

Практическая значимость

С практической точки зрения результаты диссертации могут быть использованы при разработке технологий синтеза новых углеродных материалов из различных наноструктур-предшественников, которые могли бы найти применение в качестве конструкционных материалов, материалов для электроники и водородной энергетики.

По диссертации Галиахметовой Л.Х. имеются **следующие вопросы и замечания**:

1. В диссертации предложена методика оценка устойчивости алмазоподобных фаз, на основании которой был сделан вывод о том, что из 35 алмазоподобных фаз устойчивыми считаются только 14. Как объяснить, что в число неустойчивых фаз попали

кубический алмаз (LA1 структура) и лонсдейлит (LA2 структура) которые устойчиво существуют в природе при нормальных условиях (табл. 4.9 в диссертации и табл.3 в автореферате)?

2. На рисунке 4.17 диссертации приведены результаты сравнения объемных модулей упругости алмазоподобных фаз - у четырех фаз CA7, TA5, TA6 и L6 оказались значительно выше чем у кубического алмаза. Например, для фазы CA7 на 35 % (597 ГПа по сравнению с 442 ГПа - табл. 4.23 диссертации). Чем это объясняется? Гипотетические алмазоподобные фазы действительно значительно лучше обычного алмаза?

3. Для решения задач поставленных в работе был выбран метод молекулярной механики, описывающий взаимодействие между атомами в структурах на основе законов классической физики при помощи эмпирического потенциала AIREBO. Следует аргументировано обосновать, почему был выбран именно этот метод расчетов и в чем его преимущество по сравнению с расчетами первопринципными квантово-механическими методами.

4. В работе рассчитаны коэффициенты жесткости и обратные им коэффициенты податливости которые являются не свойствами материалов, как например объемный модуль упругости, а являются свойствами конкретных конструкций, то есть зависят не только от свойств материала, но и от геометрических размеров описывающих конкретную конструкцию. Из каких соображений и для каких целей были рассчитаны эти технические характеристики?

5. Ряд технических замечаний касающихся оформления работы: следовало бы более точно сформулировать 2 - 4 положения, выносимые на защиту - из приведенных формулировок не ясно какие конкретно результаты были получены и выносятся на защиту; в диссертации не приведен отдельный список публикаций автора по теме диссертации, что усложнило оценку полноты публикации результатов исследований; отсутствует нумерация формул на страницах 33, 35-38, 51, 55, 56, 57 диссертации, в остальной части диссертации формулы пронумерованы.

Высказанные замечания ни в коей мере не снижают ценности представленной работы и не влияют на положительную оценку работы в целом.

Представленная диссертация выполнена на актуальную тему, на высоком научном уровне и является завершенной научной работой. Полученные в диссертации результаты обоснованы и достоверны, хорошо апробированы и достаточно полно опубликованы. Результаты, полученные диссертантом, имеют научную и практическую значимость.

Таким образом, диссертационная работа Галиахметовой Л.Х. «Устойчивость и механические свойства трехмерных углеродных наноматериалов с sp^2 и sp^3

гибридизацией» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научных задач, имеющих существенное значение для развития физики конденсированного состояния, в области связанной с исследованием структуры и свойств новыхnanostructured углеродных материалов. Диссертация соответствует всем требованиям Положения «О порядке присуждения ученых степеней» предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Галиахметова Лейсан Халиловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Галиахметовой Л.Х. «Устойчивость и механические свойства трехмерных углеродных наноматериалов с sp^2 и sp^3 гибридизацией» была обсуждена по результатам выступления соискателя на расширенном семинаре физического факультета Челябинского государственного университета 12 апреля 2021 года. Отзыв был одобрен голосованием участников семинара: за - 19, против - нет, воздержавшихся - нет.

Профессор кафедры физики
конденсированного состояния
доктор физико-математических наук, профессор

Е. А. Беленков

6

E-mail: belenkov@csu.ru; Тел.: +7 (351) 799-71-17

Адрес ведущей организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет». 454001, УрФО, Челябинская обл., г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Я, Беленков Евгений Анатольевич даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.080.03, и их дальнейшую обработку.

«19» апреля 2021 года

Подпись Е.А. Беленкова заверяю:

