

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Крупянского Дмитрия Сергеевича
**«Анализ структурного состояния многокомпонентных систем атомов, формируемых
в компьютерных экспериментах, на основе теории графов»**,
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Крупянского Д.С. посвящена исследованию структуры модельных многокомпонентных атомных нанокластеров. На материалы в наноразмерном состоянии в последние годы возлагаются вполне обоснованные большие надежды. Однако экспериментальное изучение данных объектов, основанное на применении дифракционных методов, связано со значительными трудностями, обусловленными малыми размерами областей когерентного рассеяния. В этом отношении, компьютерное моделирование позволяет с помощью корректного математического эксперимента обойти трудности физического. Использование современной вычислительной аппаратуры и методов молекулярной динамики, Монте-Карло позволяет строить модели, содержащие десятки и сотни тысяч частиц. Очевидно, анализ получаемой информации представляется весьма нетривиальной задачей. Несмотря на все усилия и очевидный успех в изучении ряда таких систем, универсального подхода к решению этой проблемы до сих пор не существует. В связи с этим разработка новых подходов к исследованию структуры многокомпонентных атомных кластеров в численных экспериментах, которым посвящена работа Крупянского Д.С., является актуальной задачей.

Научная новизна диссертации заключается в разработке нового метода анализа многокомпонентных нанокластеров, который основан на выявлении в их структуре системы локальных атомных конфигураций, представляемой в виде графов. Автор продемонстрировал взаимосвязь локальных конфигураций с потенциальной энергией системы, степенью её кристалличности и составом.

Научную и практическую ценность работы представляет возможность применения разработанного метода для выявления структурных особенностей в модельных нанокластерах. Получаемые при этом данные могут быть использованы для интерпретации и теоретического обоснования результатов компьютерного моделирования, что позволяет дополнить данные дифракционных экспериментов. Достоверность результатов, полученных в работе автора, обеспечивается использованием надёжных и широко используемых методов компьютерного моделирования и проведением необходимого количества экспериментов для получения статистически значимых данных.

По структуре диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав,

заключения, списка литературы из 146 наименований и двух приложений. Общий объём составляет 168 страниц, включая 66 рисунков и 10 таблиц.

Во введении обоснована актуальность, сформулирована цель диссертационной работы и перечислены поставленные задачи, указаны её новизна, научная и практическая важность результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту. Описана апробация и достоверность результатов, а также личный вклад автора.

Первая глава представляет собой литературный обзор. В ней диссертант анализирует имеющиеся на сегодняшний день представления о структуре неупорядоченных атомных систем и подходы к её анализу.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методики исследования структуры многокомпонентных нанокластеров атомов. Предлагаемый автором подход основан на выявлении в исследуемой системе многогранников, которые он рассматривает в качестве структурных элементов. Для анализа их формы предложена новая характеристика, а для описания структуры исследуемого объекта автор использует граф, описывающий систему соединяющихся друг с другом структурных элементов.

В третьей главе приведены результаты исследования структуры и процесса формирования кристаллических нанокластеров на основе периклаза MgO. Автором рассмотрены модели, содержащие различное количество кристаллитов. Результаты проведённых компьютерных экспериментов находятся в согласии с данными, приведёнными другими авторами. Сделан вывод о возможности применения разработанного подхода для исследования широкого класса объектов.

Четвёртая глава диссертации посвящена исследованию структуры неупорядоченных наноразмерных кластеров на основе жидкого стекла, в частности, рассмотрены кластеры, состоящие из сферических частиц состава $\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$. Установлены зависимости значений инвариантов построенных графов от химического состава объектов. Предложенный подход позволил выявить в структуре частиц жидкого стекла, легированного кобальтом, протяжённые каналы, сформированные атомами Co и O. Сделан вывод о возможности применения разработанного метода для выявления неоднородностей структуры.

В заключении сформулированы наиболее значимые результаты проведённых исследований и выводы. Список литературы содержит 146 наименований и охватывает актуальные работы по выбранному направлению исследования.

Замечания по диссертационной работе следует разделить на три группы: принципиальные замечания по существу, замечания по тексту работы и замечания по оформлению.

I. Замечания по существу диссертационной работы.

1) Автор утверждает, что оксид магния (периклаз, MgO) является соединением с ионным типом связи. Это не совсем так, поскольку к абсолютно ионным соединениям можно (с натяжкой) отнести только фториды щелочных металлов с максимальной разницей электроотрицательностей элементов. Оценки степени ионности связи (по различным методикам) в периклазе чаще всего приводят к значениям эффективного заряда на Mg от $+1.4e$ до $+1.8e$. Следовательно, ионная модель с формальными зарядами +2 и -2 (таблица 4) будет переоценивать силы кулоновского взаимодействия приблизительно в 1.3-2.0 раза. Это может привести к существенным ошибкам, искажающим результаты и интерпретацию математических экспериментов автора.

2) Автор при выделении структурных единиц (рис. 3-4 и далее) использует для двух основных единиц разные подходы. С одной стороны, выделяются координационные многогранники в виде катионоцентрированных октаэдров, а с другой – совместный катион-анионный полиэдр (куб). Можно легко представить ситуацию, когда один и тот же атом будет относиться одновременно к обоим предлагаемым автором структурным элементам. Наверное, правильнее было бы придерживаться единого правила к формированию таких компактных элементов.

3) Применение ионной модели для стекол (глава 4), еще менее обосновано, чем в случае MgO. Связь Co-O содержит значительную долю неионной компоненты; заряд на кобальте никак не может быть равным +2. Применение простейшей ионной модели может привести к существенным отклонениям от реальности результатов компьютерных расчетов автора. Возможно, в этом случае имеет смысл в дальнейшем обратиться к неионному приближению, давно и с успехом применяющемуся в том числе для молекулярно-динамических расчетов; см, например, модель Педоне, использующую потенциал Морзе и нецелочисленные заряды со степенью ионности связей, равной 0.6 (A. Pedone et al: A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses // J. Phys. Chem. B (2006), Vol. 110, pp 11780-11795).

4) С точки зрения рецензента, воспроизведение геометрических особенностей таких объектов как нанотрубки только парными потенциалами Co-O без привлечения трехчастичных угловых потенциалов (и потенциалов более высокого порядка), имитирующих частичную направленность и пространственную ориентацию атомов относительно друг друга, не может быть осуществлено достаточно корректно.

II. Замечания по тексту работы.

- 1) Стр. 14. «..работы Г.Ф. Вороного и Б.Н. Делоне» были известны лишь узкому кругу математиков...». Рецензент не согласен с этой фразой. Подходы Вороного и Делоне получили широкое применение в прошлом веке в математической кристаллографии (см., например, *Галиулин Р.В.* (1984) Комбинаторно-симметричная классификация первых зон Бриллюэна // Кристаллография, Т.29, № 4, стр. 638–642. *Делоне Б.М., Галлиулин Р.В., Штогрин М.И.* (1974) Теория Браве и ее обобщения на n-мерные решетки // В кн.: Браве. О. Избранные труды. Кристаллографические этюды. Л.,– С. 309 – 415). На этом подходе основан топологический анализ кристаллических структур, реализованный в настоящее время во всемирно-известном пакете программ TOPOS.
- 2) Стр. 16. «.. существуют два типа интерстициальных пустот...». Рецензент не согласен с этим тезисом. Напомним, что помимо тетраэдрических (две на один шар любой ПУ) и октаэдрических (одна на шар любой ПУ) пустот существуют, по меньшей мере, еще и тригональные пустоты (8 на шар любой ПУ), которые имеют в кристаллохимии также существенное значение (особенно для структур карбонатов и боратов).
- 3) Стр. 23 « σ – эффективный диаметр атома». Рецензенту кажется, что присвоение оптимизационным параметрам межатомных потенциалов ясного физического смысла не всегда оправдано. О каком именно диаметре атома идет речь? В таблице 2 на той же странице, утверждается, что $\sigma(\text{Cu})= 2.338 \text{ \AA}$, а $\sigma(\text{Ag})= 2.664 \text{ \AA}$. Эти величины не соответствуют в точности ни атомным радиусам Слейтера (1.35 и 1,80 \AA , соответственно) ни другим размерным характеристикам этих атомов. Поэтому, наверное, стоит говорить про параметры потенциалов Леннард-Джонса, Букингема и др. как об оптимизационных переменных, не вкладывая в них строго определенного физического наполнения.
- 4) Рис. 2.5 (стр. 50). Непонятно, почему в шаблонах поиска присутствует тетрагональная пирамида (КЧ=5, рис. 2.5в,) но отсутствует тригональная бипирамида с тем же координационным числом.
- 5). Непонятно, зачем автор приводит в таблице 4 (стр. 67) потенциал Mg-Mg с нулевыми короткодействующими и дисперсионными вкладками. С нулевой величиной A_{ij} значение ρ_{ij} может быть не 0.3344, а абсолютно произвольным.
- 6). Почему в модельном эксперименте на межатомное расстояние накладывается ограничение именно в 1.5 \AA (стр. 68). Автор это не оговаривает.
- 7) Рецензент не понял, зачем в формуле 3-1 приведен кулоновский вклад. Он тоже считался только до 70 \AA ? Как и короткодействующие вклады потенциала? Если это так, то это достаточно грубая модель, так как известно, что знакопеременный ряд

дальнодействующих кулоновских взаимодействий затрагивает много координационных сфер и на 70 Å его обрезать некорректно. Даже если дальнодействующий вклад считался отдельно в обратном пространстве, то утверждение на стр. 68 об учете всех взаимодействий с такой обрезкой непонятно, так как атом в центре куба со стороной 150Å не будет испытывать короткодействующего взаимодействия с 5Å поверхностным слоем.

8) Автор не поясняет, почему в различных модельных расчетах он использует различные параметры (в частности радиус обрезки потенциалов: 70Å – стр. 68, 49Å – стр. 74, 69Å – стр. 84 и т. д.).

9) Стр. 90. Наверное, на рис. 3.16а изображена все-таки искаженная структура типа NaCl, но никак не правильная решетка.

III. Замечания по оформлению работы.

1) Рецензенту кажется, что химические формулы не должны писаться курсивом, как это делает автор во всей работе и в автореферате.

2) Отсутствие нумераций формул в тексте работы затрудняет ее прочтение.

Приведенные замечания не умаляют общего положительного впечатления о работе. Несмотря на указанные недостатки, можно сделать вывод, что диссертация Крупянского Д.С. является вполне законченным самостоятельным научным исследованием. В работе Крупянского Д.С. присутствует значительная доля научной новизны, подтвержденной представленными в списке литературы публикациями автора, в том числе в журналах из перечня периодических изданий, рекомендуемого ВАК и свидетельствами о государственной регистрации программных продуктов №№ 2016612126 и 2016612129. В качестве пожелания стоит порекомендовать автору не «замыкаться» на публикациях статей исключительно в региональных журналах, часто ускользающих из поля зрения общероссийского научного сообщества.

Автореферат включает необходимые сведения о диссертации и соответствует её содержанию. Текст диссертации оформлен грамотно, содержит все необходимые разделы, в достаточной степени иллюстрирован и даёт полное представление о проведённых исследованиях и их результатах. Сделанные автором выводы обоснованы, их достоверность и научная новизна не вызывают у рецензента сомнения. Работа Крупянского Дмитрия Сергеевича содержит обоснованное решение важной научной проблемы – выявление особенностей структуры моделей многокомпонентных наноразмерных систем атомов; личный вклад автора сомнению не подвергается.

Диссертация полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК при Минобрнауки РФ, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Крупянский Дмитрий Сергеевич, безусловно заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

14.05.2016

Рецензент - доктор химических наук,
заведующий кафедрой кристаллографии и
кристаллохимии Геологического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова, профессор



Еремин Н.Н.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, 1А, Геологический ф-т МГУ.

Телефон: +7 (495) 939-55-75

E-mail: neremin@geol.msu.ru

