

УТВЕРЖДАЮ
Директор Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН
Член.-корр. РАН В.И.Бухтияров.



” июня 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – ФГБУН Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН о диссертационной работе КРУПЯНСКОГО Дмитрия Сергеевича «Анализ структурного состояния многокомпонентных систем атомов, формируемых в компьютерных экспериментах, на основе теории графов», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Актуальность работы обусловлена ростом интереса к структуре аморфных и слабо окристаллизованных материалов со стороны материаловедов. Сложность изучения подобных объектов экспериментальными методами и неоднозначность интерпретации экспериментальных данных заставляет прибегать исследователей к приемам компьютерного моделирования, результаты которых также требуют адекватного кристаллохимического анализа.

Целью диссертационной работы Крупянского Д.С. являлось развитие методов детального количественного исследования структуры компьютерных моделей многокомпонентных наноразмерных систем.

Задачи исследования решались путем привлечения современных возможностей молекулярной динамики для построения моделей и разработки подходов, оптимальных алгоритмов и эффективного программного обеспечения для анализа структурных неоднородностей в моделируемых системах. Апробация разработанного метода проведена на модельных экспериментах, целью которых было рассмотрение процесса формирования систем с разной степенью упорядоченности расположения частиц (кристаллические, поликристаллические и аморфные кластеры) на примерах оксида магния и жидкого стекла.

Содержание работы изложено на 168 страницах, включающих 66 рисунков и 10 таблиц. Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения,

четырех глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Список цитируемой литературы содержит 146 наименований.

Во введении диссертантом обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели и задачи, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, приведен перечень конференций, на которых результаты работы прошли апробацию, дано краткое описание содержания работы по главам.

Первая глава является обзором литературных данных, имеющихся по тематике работы в настоящее время. Изложены¹ основные представления о структуре материалов, в которых отсутствует дальний порядок, рассматривается метод Вороного-Делоне в применении к изучению моделей некристаллических систем. Обсуждаются методы компьютерного моделирования атомной структуры многочастичных систем, в первую очередь, метод молекулярной динамики. Детально рассматриваются возможности применения теории графов для исследования молекулярных структур.

Во второй главе представлена разработанная диссидентом методика, позволяющая выделить и количественно описать неоднородности структуры (нанокластеры) в моделях многоатомных некристаллических систем. Методика основывается на поиске в массиве атомов, описывающих структуру аморфной фазы, конфигураций, соответствующих заданному шаблону. Предложена количественная характеристика, позволяющая оценить степень искажения атомных конфигураций по отношению к шаблону. Детально описаны алгоритм поиска подмножеств атомов, а также процедура построения графа исследуемого атомного кластера. Обсуждаются проблемы компьютерной реализации разработанного подхода с точки зрения построения быстрых алгоритмов с использованием параллельных расчетов. Следует отметить не только детальную проработку алгоритмов, но и практическую реализацию вычислительных программ.

Третья глава посвящена апробации разработанного метода анализа атомной структуры на примере исследования кластеров оксида магния. Моделирование процесса кристаллизации этих систем проводилось методом молекулярной динамики с использованием потенциала в форме Борна-Майера-Хиггинаса. В ходе эксперимента происходило зарождение центров кристаллизации с дальнейшим ростом новой фазы по всему объёму. Показана высокая чувствительность структуры графа, описывающего систему соединяющихся координационных многогранников атомов магния, к процессам упорядочения атомной структуры рассматриваемых объектов. Рассмотрены особенности кристаллизации в модели с несколькими кристаллическими зародышами. Основной результат главы – демонстрация эффективности разработанной методики и программного

обеспечения для анализа структурных фрагментов не полностью упорядоченных систем.

В четвертой главе приводятся и обсуждаются результаты применения разработанного подхода для исследования поведения кластеров на основе жидкого стекла состава $Na_2O \cdot SiO_2$, а также $Na_2O \times 3SiO_2 \times CoO$. Выполнен анализ подсистем SiO_2 и Na_2O . Выявлены инварианты, обладающие высокой чувствительностью к химическому составу анализируемых модельных кластеров (к значению силикатного модуля). Показано, что с ростом содержания натрия в системе происходит фрагментация кремне-кислородного каркаса. Исследованы границы, формирующиеся между сферическими частицами в структуре материалов на основе жидкого стекла. Показано влияние локального химического состава в области соприкосновения наночастиц на степень их срастания.

В Заключении представлены основные результаты и выводы по работе.

Научная новизна работы. Диссертантом разработан новый количественный метод анализа и сопоставления структуры многокомпонентных наноразмерных систем атомов, формируемых в компьютерных экспериментах. Предложена характеристика формы атомного фрагмента, позволяющая количественно оценить степень схожести расположения атомов двух локальных конфигураций. Выполнено оригинальное исследование нанокластеров жидкого стекла различного состава и установлено, что при легировании кобальтом на поверхности частиц формируются кольцевые структуры CoO .

Научно-практическая значимость. Предложенный количественный подход к анализу структуры многокомпонентных систем атомов может быть использован для интерпретации и теоретического обоснования результатов компьютерного моделирования в сочетании с экспериментальными данными дифракционных методов. Полученные результаты кристаллохимического характера дают дополнительную информацию об особенностях структуры стекол.

В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справился с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получил результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость. Важно отметить, что в работе использованы современные возможности молекулярной динамики и оригинального метода анализа структуры некристаллических систем, базирующийся на теории графов. Результаты работы демонстрируют высокую квалификацию соискателя.

Автореферат диссертации полностью соответствует самой диссертационной работе. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК), и доложены на 7-ми

российских и международных конференциях. Надежность результатов базируется на использовании адекватных подходов молекулярной динамики в сочетании с кристаллохимическими критериями оценки достоверности рассматриваемых моделей.

Все основные результаты диссертационной работы получены лично автором под руководством научного руководителя.

Результаты, полученные в диссертационной работе Д.С.Крупянского, могут использоваться при проведении научных исследований в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, МГУ, СПбГУ, НГУ, Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН и других научных организациях.

По диссертационной работе имеются некоторые замечания:

1. В литературном обзоре диссертанту следовало бы кратко обсудить существующие сходственные методики топологического анализа кристаллических структур в сравнении со структурами аморфными.
2. При моделировании процесса кристаллизации кластеров оксида магния диссертант не указывает в явном виде значение плотности для исходного состояния в сравнении с конечным и в сравнению с характерным для кристаллической фазы, что было бы более наглядно, чем оперирование только числом атомов на модельный объем. Тем более, что не обсуждается, почему выбраны именно такие значения объёмов и числа атомов.
3. Не совсем понятно, почему поведение инвариантов при кристаллизации MgO не зависит от выбора отслеживаемого структурного элемента. Гексаэдр в отличие от координационного многогранника (октаэдра) является электронейтральной конфигурацией, и, на первый взгляд, должен был бы формироваться на более ранних стадиях кристаллизации, в то время как привлечение к описанию структуры координационных полизэдов возможно только на стадии образования уже достаточно крупных наночастиц. Если же принять результаты расчетов, приведенных в диссертации, то можно предположить, что на начальной стадии возникают даже не гексаэдры, а некоторые не выявленные электронейтральные атомные конфигурации, например, молекулы MgO.
4. Диссертанту следует пожелать опубликовать свои результаты не только в региональных изданиях, но и в общероссийских и/или международных.

Высказанные замечания имеют дискуссионный или уточняющий характер и не затрагивают существа выполненной работы. Работа выполнена на высоком методическом и научном уровне. Диссертация написана хорошим профессиональным языком и содержит минимум опечаток. Полученные результаты отличаются новизной и оригинальностью. Диссертационная работа

«Анализ структурного состояния многокомпонентных систем атомов, формируемых в компьютерных экспериментах, на основе теории графов» соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант, Крупянский Дмитрий Сергеевич, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв рассмотрен и одобрен на научном семинаре лаборатории структурных методов исследования Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, протокол №56 от 07.06.2016 г.

Заведующий лабораторией
структурных методов исследования
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
доктор физико-математических наук, профессор


С.В. Цыбуля

Сергей Васильевич Цыбуля, д.ф.-м.н., профессор,
ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», лаборатория структурных методов исследования, заведующий лабораторией.

Адрес: пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: tsybulya@catalysis.ru
Телефон: +7-(383) 326-95-97

«Подпись Цыбули С.В. заверяю»
Ученый секретарь ИК СО РАН, д.х.н.



Д.В. Козлов