

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертационную работу А. А. Эссер «Нанокластеры и локальные атомные
конфигурации в структуре интерметаллидов»
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Арины Александровны Эссер посвящена систематике кристаллических структур интерметаллидов по критерию сходства образующих их нанокластерных структурных единиц, а также установлению взаимосвязей между составом, строением металлических нанокластеров, локальной и глобальной топологией их связывания в структурах интерметаллидов. Анализ проведен на большом массиве кристаллических структур интерметаллидов (27972 структуры). Результаты анализа А.А. Эссер вошли в базу данных по топологическим типам 2017 полиоболочечных нанокластеров (TTN-коллекция комплекса программ ToposPro). Предложен новый метод топологической классификации локального связывания первичных нанокластеров в структуре интерметаллидов с икосаэдрической, додекаэдрической конфигурацией первичных нанокластеров, а также конфигурацией в виде кластеров Бергмана и кластеров γ -латуни. Выявлены взаимосвязи между химическим составом, структурой нанокластеров и способами их связывания. Исследована встречаемость нанокластеров Cu в структурах интерметаллидов. Исследована структура 3 новых интерметаллидов $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$, $AuZn_{2.1}$ и Cu_2InMn .

Для исследования кристаллических структур интерметаллидов автор использовал тополого-графовый подход. Анализ проводился с использованием комплекса программ TOPOS.

Диссертация состоит из «Введения», в котором определены цель работы и основные защищаемые положения, научная новизна и степень достоверности; пяти глав, в которых изложены обзор литературы, введены основные понятия и теоретические принципы, которые лежат в основе использованных методов, описаны используемые программные средства, даны полученные результаты и их обсуждение. Также диссертация содержит 74 рисунка, 16 таблиц и список литературы. В приложении к диссертации приведены еще 22 таблицы, посвященных анализу структур интерметаллидов.

Принципы нанокластерного моделирования были тщательно переняты из ранее опубликованных работ научного руководителя. А именно, первичные нанокластеры объединяются в супракластеры, а кристалл в свою очередь формируется

последовательной конденсацией супракластеров. Приоритетным при кластерном моделировании является принцип парсимонии, т. е. модель с минимальным количеством первичных нанокластеров.

Объектами исследования выступали интерметаллиды, которые могут быть построены из нанокластеров с икосаэдрической симметрией. Это обусловлено тем, что интерметаллиды такого типа многочисленны и активно изучаются.

Актуальность работы состоит в том, что предлагаемые методы геометрико-топологического анализа кристаллических структур позволяют автоматизировать описание структур интерметаллидов, заменяя тем самым традиционное описание структур «вручную», носящее субъективный характер. Автоматизация описания тем более актуальна, поскольку массив структурных данных, которые требуют систематизации, значительно увеличился и содержит более 27000 интерметаллидов.

Практическая значимость работы обусловлена выбором объектов исследования. В последние десятилетия во всем мире идет поиск новых сплавов на основе интерметаллидов для применения в аэрокосмической, химической, автомобильной промышленности и энергетике. Созданная база данных по топологическим типам полиоболочечных нанокластеров является инструментом систематизации интерметаллических соединений может быть использована для выявления сходства структур интерметаллидов, что является важным этапом на пути дальнейшего создания методов прогнозирования свойств материала на основе закономерностей состав-структура-свойство. Также примечательны найденные в работе некоторые взаимосвязи между составом металлических нанокластеров, локальной и глобальной топологией их связывания в структуре интерметаллидов.

Теоретическая ценность и научная новизна работы состоит в том, что впервые был проведен кристаллохимический анализ строения всех известных интерметаллических соединений. Предложен новый метод топологической систематики интерметаллидов на основе построения модели локального связывания нанокластеров. Впервые выявлены закономерности между локальной и глобальной топологией связывания и химическим составом для некоторых типов интерметаллидов. Впервые обнаружены оболочки D50 с $KЧ = 5, 6$ и 7 над додекаэдрическими нанокластерами в структуре $Ce_3(Au_{14}Sn_3)$. Описана кристаллическая структура трех новых интерметаллидов $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$, $AuZn_{2.1}$ и Cu_2InMn . Достоверность работы подтверждается прецизионностью использованных экспериментальных методов определения кристаллической структуры, а также публикациями в известных российских и международных научных журналах из списка

ВАК (4 статьи) и докладами на международных и российских конференциях (1 российская и четырех международной)

В целом работа представляет собой законченное научное исследование по анализу кристаллических структур интерметаллидов и выполнена на высоком научном уровне.

Вместе с тем, при чтении работы возник ряд вопросов и замечаний, основные из которых перечислены ниже.

На стр. 21-22 приводится описание уже существующего топологического метода выделения нанокластеров, однако следует более ясно привести соотношения между данным методом и новым разработанным автором методом топологической систематики интерметаллидов на основе построения модели локального связывания нанокластеров.

На стр. 45 написано «... нами были рассмотрены все известные к настоящему времени кристаллические структуры интерметаллидов, которые образованы атомами металлов, расположенными ниже границы Цинтля». Следует более ясно обосновать, чем обусловлен выбор атомов металлов, расположенных ниже границы Цинтля. Этот вопрос также актуален поскольку существуют интерметаллиды такие как MoSi_2 , а Si расположен выше границы Цинтля.

На стр. 46 написано «моделирование методом молекулярной динамики монометаллических нанокластеров Cu_N ($N = 4-100$ атомов) и Ag_{26} ». Неясно, почему автор не использовал имеющиеся базы данных, такие как Cambridge Energy Landscape Database, в частности не использованы имеющиеся структуры кластеров Cu, полученные с использованием Sutton-Chen потенциалов. Следует обосновать.

В приложении **таблицы П5 и П6** следовало бы объединить.

На рис. 26 следует проставить единицы измерения на оси абсцисс, например «число состояний/Эв», а также вместо «eV» использовать русскоязычное обозначение «эВ».

Следует отметить, что для большей актуальности и востребованности, в цепочке «состав-структура-свойство», помимо прогнозирования структуры, особенно важно прогнозирование свойств материала. Одним из важных свойств интерметаллидов является низкая плотность. Плотность материала на основе его структуры может быть легко рассчитана с использованием имеющихся несложных алгоритмов. Таким образом, некоторые соотношения «состав-структура-плотность» могли бы быть найдены достаточно просто. Другим, еще более важным свойством интерметаллидов является объемный модуль упругости, и также мог бы быть рассчитан методами молекулярной динамики.

Все высказанные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию – 5 докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 4 статьи в рекомендованных ВАК рецензируемых журналах.

Таким образом, работа А.А. Эссер на тему: «Нанокластеры и локальные атомные конфигурации в структуре интерметаллидов» обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Арина Александровна Эссер, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Старший научный сотрудник Лаборатории исследования наноструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, кандидат химических наук – 02.00.04 – физическая химия

/Арсентьев Максим Юрьевич/

199034, Санкт-Петербург

наб. Макарова, д.2

тел.: (812) 328-02-22

e-mail ars21031960@gmail.com

30.11.2015

Подпись руки Арсентьева М.Ю. заверяю
Зам. Директора по научной работе ИХС РАН



д.т.н. И.Ю. Кручина