

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ЮФУ801.01.04,
созданного на базе федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» по
диссертации на соискание учёной степени кандидата наук

*аттестационное дело № _____,
решение диссертационного
совета от 14.03.2024 г. № 22*

О присуждении Русалеву Юрию Владимировичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Определение взаимосвязи между локальной атомной структурой наноматериалов, их стабильностью и каталитическими свойствами методами суперкомпьютерного моделирования и машинного обучения» по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы принята к защите 27.12.2023 г. (протокол заседания № 18) диссертационным советом ЮФУ801.01.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» в соответствии с приказами № 229-ОД от 27.09.2022, № 252-ОД от 05.09.2023 г., № 284-ОД от 29.09.2023 г.

Соискатель Русалев Юрий Владимирович, 1996 года рождения, в 2017 году окончил с отличием бакалавриат по направлению 03.03.02 «Физика», в 2019 году окончил с отличием магистратуру по направлению 03.04.02 «Физика», а в 2023 году окончил аспирантуру по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет». В настоящее время работает в должности инженера Международного исследовательского института интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Диссертация выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный

университет».

Научный руководитель – **Солдатов Александр Владимирович**, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научный руководитель направления.

Официальные оппоненты

1) **Кочур Андрей Григорьевич**, доктор физико-математических наук (специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния), профессор, заведующий кафедрой «Физика» ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения»;

2) **Томилин Феликс Николаевич**, кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), старший научный сотрудник, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 38 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science, в том числе 6 статей по теме диссертации и 2 тезисов к конференциям.

Наиболее значимые работы:

- A1. Development of a ReaxFF potential for Au–Pd / Y. V. Rusalev, A. V. Motseyko, A. A. Guda [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2023. – Т. 35. – № 6. – С. 065901.
- A2. Adsorption Sites on Pd Nanoparticles Unraveled by Machine-Learning Potential with Adaptive Sampling / A. Tereshchenko, D. Pashkov, A. Guda [et al.] // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – № 2. – P. 357.
- A3. Elucidating the Oxygen Activation Mechanism on Ceria-Supported Copper-Oxo Species Using Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy / O. V. Safonova, A. Guda, Y. Rusalev [et al.] // ACS Catalysis. – 2020. – Vol. 10. – № 8. – P. 4692-4701.
- A4. Molecular-Dynamics Modeling of the Surface Mechanical Properties Using the ReaxFF Potential / Yu. V. Rusalev, A. A. Guda, D. M. Pashkov [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – Vol. 15. – № S1. – P. S92-S97.
- A5. Relationships between synthesis conditions and TiN coating properties discovered from the data driven approach / M. S. Lifar, S. A. Guda, O. V. Kudryakov [et al.] // Thin Solid Films. – 2023. – Vol. 768. – P. 139725.
- A6. Theoretical Simulation of the Binding Energies and Stretching Frequencies of CO Molecules on PtSn Bimetallic Nanoparticles / Yu. V. Rusalev, A. A. Tereshchenko, A. A. Guda, A. V. Soldatov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2020. – Vol. 14. – № 3. – P. 440-446.
- A7. Моделирование механических свойств поверхности методом молекулярной динамики с потенциалом ReaxFF / Ю.В. Русалев, А.А. Гуда // Сборник тезисов 18-й Российский симпозиум

«Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования». – Абхазия, Новый Афон, 2022. – С. 17.

А8. Разработка потенциала ReaxFF для исследования биметаллических катализаторов золото-палладий с помощью молекулярной динамики / Ю.В. Русалев, А.А. Гуда, Н.В. Тер-Оганесян // Сборник аннотаций XVII Курчатовской молодёжной научной школы. – Москва, 2023. – С. 99.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы со следующими замечаниями:

1. д. ф.-м. н. Кочур Андрей Григорьевич (ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения», г. Ростов-на-Дону): «1) Описание применяемых методов нельзя назвать достаточным. Соответствующие места диссертации выглядят подчас как набор текстовых блоков, взятых из какого-то (возможно в целом и толкового) текста, но в представленной комбинации не позволяющих уловить мысль автора. Возьмем, к примеру, раздел «Материалы и методы». В первом же абзаце, после странного утверждения, что «атомы разбиваются на кластеры» говорится, что (цитата) «для разбиения строятся списки соседей. В список соседей заносились все пары атомов, находящиеся на расстоянии обрезки конкретного потенциала ReaxFF плюс 0.2 Å». Что такое соседи? Чьи соседи? На основании чего составляются их списки? Что такое расстояние обрезки? Таких примеров можно привести достаточно много. 2) В пояснениях к формуле (2) для общей энергии системы с использованием потенциалов ReaxFF встречаются вызывающие удивление пояснения, например, говорится, что « E_{Coul} и E_{vdW} представляют электростатический и дисперсионный вклады в энергию, рассчитанные для всех атомов независимо от расстояния между ними». Как кулоновская и ван-дер-ваальсовская энергии взаимодействия могут не зависеть от расстояния между атомами? 3) Часто не определены ключевые понятия метода, например, ковариационная матрица. Этот термин может употребляться в различных смыслах и контекстах. Например, понятие ковариационной матрицы используется при фазовом анализе по набору спектров для определения числа присутствующих фаз. А здесь какой смысл имеет ковариационная матрица, и самое главное, как она строится? 4) Одним из основных результатов работы является параметризация потенциала межатомного взаимодействия для системы золото-палладий на основе метода ReaxFF. Предложены четыре набора параметров для потенциалов,

обозначенных в работе RF1, RF2, RF3 и RF4. В таблице 3.2 приведены, как сказано, «Некоторые избранные параметры потенциалов RF1-4». Получается, есть ещё и какие-то неизбранные параметры? При этом выражения для потенциалов, куда эти параметры надо подставить, не приведены. Возможно эти параметры являются просто входными данными для некоего коммерческого программного продукта? Здесь следовало внести ясность.»;

2. к. х. н. Томилин Феликс Николаевич (ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), Институт физики им. Л. В. Киренского – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск): «1) В разделе, посвящённом обзору современного состояния литературы по тематике диссертации недостаточно внимания уделено описанию примеров применения межатомных потенциалов, созданных на основе нейронных сетей. Остаётся нераскрытым вопрос, почему автор остановился именно на подходе ReaxFF для системы палладий-золото. 2) При составлении базы данных результатов напыления покрытий и анализа их твёрдости методами машинного обучения автор остановился на методе магнетронных распылительных систем с постоянным током. Однако у таких систем есть важный параметр конфигурации магнитного поля в рабочей камере. Результат напыления будет зависеть от наличия несбалансированных линий магнитного поля и степени несбалансированности. Как степень несбалансированности учтена в обучающей выборке? Возможно, включение этого дополнительного численного параметра улучшит качество предсказания. Также представляет практический интерес расширения методики на область импульсных и радиочастотных магнетронов, однако, автор не приводит анализа такой возможности. 3) В главе, посвящённой исследованию твёрдости покрытий в качестве материала использовался металлический кобальт. Почему автор остановился на выборе этого материала для численного моделирования, а не исследовал твёрдость покрытий из нитрида титана или сплавов палладий-золото, которые обсуждаются в других разделах диссертации? Возникает вопрос и к процедуре отжига плёнок, выполненного методом молекулярной динамики.

Почему автор остановился именно на такой скорости охлаждения? Для достижения глобального минимума следует применять комбинацию методов молекулярной динамики и Монте-Карло, однако в данной главе такой подход не описан. 4) В разделе, посвящённом рентгеноспектральной диагностике катализатора Cu/CeO₂ автор приводит значения концентрации ионов Cu⁺ в ходе эксперимента, полученную на основе данных XAMES за К-краем меди. Однако в тексте не описано, как именно получены данные значения и какова погрешность определения концентрации таких дефектов. Представляет практический интерес количественное описание локальной атомной структуры атомов меди со степенью окисления +2 и +1 в ходе циклирования. В тексте обсуждается возможная координация центров меди молекулами СО. Проводил ли автор теоретическое моделирование спектров поглощения при наличии адсорбатов и как эти вычисления согласуются с экспериментом? 5) В работе в качестве предсказания качества моделей использовался коэффициент детерминации, средняя абсолютная ошибка (MAE) и средняя квадратичная ошибка (MSE) — стр. 38 в диссертации. Автор фактически привёл формулу для дисперсии (MSE), в русской литературе под средней квадратической ошибкой понимается квадратный корень из дисперсии. Почему также не анализировались коэффициенты регрессии, которые говорят о тесноте связи и коэффициенты аппроксимации который показывает степень соответствия предложенной модели исходным данным. 6) С методической точки зрения неправильно называть используемые в работе функционалы в рамках DFT как первопринципные (*ab initio*) так как все они основаны на приближенных формулах и содержат эмпирические поправки. 7) Список литературы оформлен в стиле отличном от текста диссертации»;

3. к. х. н. Бухтияров А. В. (ФГБУН ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова» СО РАН, г. Новосибирск): «1) Из текста автореферата неясно, насколько был сбалансирован тренировочный и валидационный набор структур. Из рисунка 1 создаётся впечатление, что количество объектов, связанных с поверхностью и наночастицами (зелёные точки) существенно меньше остальных, а качество аппроксимации у них ниже. 2) При описании раздела 3.2.2 автор пишет, что энергия

адсорбции молекулы на PtSn не коррелирует с координационным числом атома углерода молекулы CO. С другой стороны, указывается что координация CO атомами металла влияет на частоты колебаний CO. С чем связано такое различие? Что автор понимает под термином корреляция и как можно объяснить её отсутствие? Как учитывается наличие платины во второй и более дальних координационных сферах при анализе частот колебаний?»;

4. к. ф.-м. н. Чепкасов И. В. (Сколковский институт науки и технологий, г. Москва): «1) На рисунках 6 и 7 указаны аббревиатуры названий дескрипторов, однако в тексте автореферата отсутствуют полные расшифровки данных аббревиатур. 2) Автор пишет о том, что для исследования механических плёнок кобальта был использован индентор в форме шара, однако в экспериментах по наноиндентированию часто применяется индентор Берковича. Чем обусловлен выбор формы индентора? 3) В разделе 3.2 приведено сравнение различных дескрипторов для оценки энергии адсорбции CO на поверхности наночастицах Pd. Не совсем ясно на каких сайтах адсорбции на поверхности наночастиц Pd проверялись различные дескрипторы, сколько было рассмотрено сайтов адсорбции?»;

5. д. х. н. Пенькова А. В. (ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург) «1) В разделе 3.2 в качестве одного из дескрипторов структуры были использованы функции радиального распределения. Каким образом выбиралось расстояние для расчёта этой функции? 2) Представленные в автореферате графики могли бы быть представлены более четко»;

6. к. ф.-м. н. Кондратюк Н. Д. (ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт», г. Долгопрудный) «1) В цитируемой литературе автор ссылается на работы десятилетней давности. Желательно было бы упомянуть более свежие публикации. 2) Воспроизводит ли разработанный потенциал ReaxFF температуру плавления для исследуемых смесей? 3) При расчёте механических свойств плёнок кобальта индентор погружался на 7 Å. Каким образом выбиралась глубина погружения?».

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что Кочур А. Г. имеет высокую квалификацию в области рентгеноспектральной диагностики материалов и расчётов методом Монте-Карло, а Томилин Ф. Н. является специалистом в использовании методов молекулярной динамики и квантово-химических расчётов для исследования наноматериалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

***доказано, что:** 1) разработанный потенциал типа ReaxFF для систем палладий-золото воспроизводит экспериментальную зависимость параметра решётки сплава от концентрации золота с точностью в пределах 2%; 2) полученный потенциал аппроксимирует энергию связи атомов в периодических и наноразмерных сплавах с плотным упорядочением с величиной ошибки 0.005 эВ/атом на валидационном наборе расчётов методом теории функционала электронной плотности; 3) с помощью полученного потенциала можно исследовать процессы упорядочения в сплавах и наночастицах состава золото-палладий; 4) для аппроксимации энергии адсорбции СО на наночастицах палладия адаптивный метод построения выборки позволяет использовать вдвое меньший тренировочный набор по сравнению с случайным выбором точек; 5) представленный алгоритм машинного обучения предсказывает энергию адсорбции с ошибкой менее 0.08 эВ и позволяет конструировать карты вариации этой энергии на поверхности наночастиц любого размера и формы; 6) натренированный на основе методов машинного обучения и выборки из литературных данных алгоритм устанавливает закономерности между параметрами установки напыления нитрида титана и твёрдостью, модулем Юнга получаемого материала, с коэффициентом детерминации 0.8; 7) скорость окисления катионов Cu^+ кинетически связана со скоростью окисления монооксида углерода (на основе анализа спектров рентгеновского поглощения за К-краем меди в катализаторе Cu/CeO_2 , измеренных в нестационарных условиях с временным разрешением, и определения зарядового состояния активных центров меди в катализаторе для реакции окисления СО); 8) при отключении подачи кислорода окисление СО ниже 90 °С продолжает

происходить благодаря промежуточным соединениям кислорода, связанным с активными центрами катализатора.

***предложены** 1) потенциал типа ReaxFF для систем золото-палладий; 2) методика прогнозирования оптимальных параметров синтеза для получения требуемых механических свойств наноразмерных покрытий на примере нитрида титана с использованием методов машинного обучения и выборки из литературных данных;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

***применены** методы суперкомпьютерного моделирования и машинного обучения, позволяющие установить взаимосвязь между локальной атомной структурой материалов и их свойствами;

***использованы** численные методы для моделирования структурных моделей с помощью квантово-химических расчётов, а также расчёты методами молекулярной динамики и Монте-Карло;

***применительно к проблематике диссертации результативно** (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)

***установлены** параметры потенциала типа ReaxFF, предсказывающие изменение постоянной решётки, коэффициентов линейного расширения, объёмного модуля упругости и температуры плавления с изменением стехиометрии сплава палладий-золото;

***изучено** упорядочение и локальная атомная структура наночастиц палладий-золото диаметром 4 нм с помощью гибридного метода молекулярной динамики и Монте-Карло;

***изучены** механические свойства тонких плёнок с помощью разработанного численного метода наноиндентирования в расчёте молекулярной динамики.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики** подтверждается тем, что

***разработана** методика диагностики активных центров нанокатализатора меди на поверхности диоксида церия методом спектроскопии рентгеновского поглощения с временным разрешением в реальных технологических условиях;

***установленные** закономерности между параметрами установки магнетронного распыления и механическими свойствами получаемых плёнок могут

быть применены для подбора оптимальных параметров установок, применяемых в промышленности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

***теоретическая основа** работы опирается на общепринятые фундаментальные подходы и современные методы анализа данных, а также согласуется с экспериментальными данными диссертации;

***установлено** качественное и количественное соответствие результатов, полученных в диссертации, с независимыми результатами, представленными в научных статьях, опубликованных в международных изданиях, для схожих материалов;

***достоверность полученных результатов** подтверждается рядом публикаций в изданиях, индексируемых в базах цитирования Scopus и Web of Science. Моделирование и расчёты выполнены на суперкомпьютере «Блохин» Южного Федерального Университета с помощью известного лицензионного ПО, такого как VASP, LAMMPS, SCM AMS. Экспериментальная часть работы выполнена на современном высокоточном оборудовании, с применением установок класса Мегасайенс (источник синхротронного излучения SLS, Швейцария). Сделанные в работе выводы удовлетворяют общепринятым методами физико-химического анализа, использованным при выполнении работы. Для обработки, анализа и интерпретации результатов использовалось лицензионное программное обеспечение и надёжные методы обработки данных. Противоречия сформулированных результатов и положений с современными концепциями естественно-научных дисциплин и направлений отсутствуют;

***выводы диссертации** обоснованы и не вызывают сомнений.

Личный вклад соискателя состоит в получении и анализе основных научных результатов диссертации. Автор лично проводил квантово-химические расчёты с помощью пакета VASP, молекулярное моделирование и расчёты методом Монте-Карло в программном комплексе LAMMPS. Автором была изучена структура потенциалов ReaxFF и проведён подбор параметров потенциала с применением алгоритма CMA-ES. Также автор принимал участие в создании и анализе базы

экспериментальных данных, построении выборок для алгоритмов машинного обучения и тренировке данных алгоритмов. Соискатель участвовал в серии экспериментов на источнике синхротронного излучения SLS; провел анализ спектров рентгеновского поглощения за К-краем меди. Соискатель принимал активное личное участие в постановке задач и выборе методов их решения. Основные публикации по теме диссертации подготовлены соискателем совместно с соавторами.

На заседании 14.03.2024 г. диссертационный совет отметил, что рассматриваемая диссертация соответствует критериям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет»», и принял решение присудить Русалеву Юрию Владимировичу учёную степень **кандидата** физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 8 человек, из них 7 докторов наук, участвовавших в заседании, из 10 человек, входящих в состав совета (дополнительных членов в состав совета не вводилось), проголосовали: за – «8», против – «нет», воздержался – «нет».

Председатель заседания диссертационного
совета ЮФУ801.01.04

д. ф.-м. н., доцент



Абдулвахидов Камалудин Гаджиевич

Учёный секретарь диссертационного
Совета ЮФУ801.01.04

к. ф.-м. н.



Гуда Любовь Владимировна

14.03.2024 г.

Подпись Абдулвахидова К. Г. и Гуда Л. В. заверяю.

14.03.2024 г.

Председатель диссертационного совета

ЮФУ801.01.04



Солдатов А. В. /

10

