

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Крюковой Алёны Евгеньевны "КОМБИНИРОВАННЫЙ
ПОДХОД К ПОИСКУ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ РАЗМЕРОВ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ",
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 1.3.8. – физика конденсированного состояния.

Диссертация Крюковой А.Е. посвящена исследованию проблем устойчивости восстановления распределений частиц по размерам для полидисперсных систем сферических частиц на основе данных малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).

Несмотря на то, что метод МУРР является одним из эффективных методов для определения размеров частиц наноматериалов, он имеет ряд ограничений. Так, при обработке данных МУРР возникает проблема неоднозначности полученных решений. Это выражается в том, что решения (в частности, форма частиц в монодисперсных системах, контуры распределений по размерам частиц в полидисперсных образцах) могут сильно зависеть и от стартовых приближений, и от параметров самих алгоритмов поиска. Неустойчивость решений – основной недостаток математически плохо обусловленных задач. В любом случае необходимо, чтобы неоднозначность решения не приводила к недопустимо большим отклонениям параметров полученных физических моделей, т.е. алгоритмы поиска должны обладать устойчивостью к заданию всех параметров. Для определения условий, обеспечивающих приемлемую стабильность результатов расчетов в данной работе было проведено серьезное систематическое исследование. Был представлен подход, позволяющий значительно расширить диапазон устойчивости решений. Поэтому, **актуальность** диссертационной работы не вызывает никаких сомнений.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, 2 приложений. Кроме того, приведен список цитируемой литературы, публикаций по материалам работы, сокращений и условных обозначений.

В **введении** обоснована актуальность работы, отмечена ее новизна и практическая значимость, поставлена цель, сформулированы задачи и положения, выносимые на защиту, приводится информация об апробации работы и личном вкладе автора.

В **главе 1** приведен обзор литературы, включающей в себя и историческую хронологию развития метода МУРР, его физические основы, а также основные алгоритмы анализа полидисперсных систем и ряд оптимизационных схем, используемых в исследовании. Кроме того, описана методика эксперимента МУРР, обозначены возможности метода, проблемы и ограничения.

В **главе 2** приведены результаты систематических исследований на устойчивость решений, полученных на примере данных, смоделированных диссертантом. На этом этапе была разработана методика построения и анализа двумерных карт устойчивости. Один из ключевых выводов в главе: добавление шума (с пуассоновским распределением) умеренного уровня способствует поиску истинного решения и расширяет диапазон устойчивых решений, что несомненно хорошо, так как именно такого типа шум практически всегда присутствует в эксперименте.

В **главе 3** описан подход, позволяющий найти хорошие стартовые значения параметров путем последовательного использования программ VOLDIS, GNOM и POLYMICX/MIXTURE, даже для случаев, когда априорная информация о реальной исследуемой системе не известна. Что важно, такую стартовую оценку можно применять не только к двухкомпонентным системам.

Глава 4 посвящена анализу экспериментальных данных МУРР от двухкомпонентного раствора кремнезоля, состоящего из сферических частиц. Выбран набор оптимизационных методов, из них – 3 наиболее часто используемые в методе МУРР – градиентный метод в варианте Брайдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно, метод имитации отжига, многогранника Нелдера-Мида, а также предложена схема поэтапного запуска градиентного метода и метода моделирования отжига. Показано, что эта

комбинация позволяет увеличить область сходимости по сравнению с использованием каждого из рассмотренных методов в отдельности минимум на 15%. На основе исследований, изложенных в главах 3 и 4, предложен новый метод устойчивого поиска распределений частиц по размерам с расширенной областью сходимости.

В конце диссертации приведены **основные результаты и выводы**, точно отражающие суть работы.

Кроме того, диссертация содержит **2 приложения**. В приложении А уточняются данные от раствора кремнезоля (рассмотрены кривые МУРР от каждого компонента в отдельности). Приложение Б демонстрирует, что метод МУРР может быть использован нанокомпозитов совместно с другими экспериментальными методами.

В качестве **научной новизны** можно выделить несколько основных пунктов:

- впервые приведено исследование устойчивости восстановления распределений частиц по размерам для полидисперсных систем сферических частиц, проведенное систематически на примере большого количества систем (как модельных, так и реальных),
 - предложена схема, названная методом поиска распределений частиц по размерам с расширенной областью устойчивости.
 - также довольно интересный результат был получен при сравнении шумов разного типа (гауссовский и пуассоновский) на устойчивость восстановления данных.

Объем проведенных численных экспериментов позволяет утверждать, что полученные результаты **обоснованы**. Об этом свидетельствует значительное количество публикаций в рецензируемых журналах и докладов на конференциях. Выводы и рекомендации по применению и совместному использованию методов поиска решений, основанных на различных по своей идеологии алгоритмах, придают данной работе не только **фундаментальную научную и практическую значимость**. Проделан большой объем работы, включающий в себя обзор литературы, подбор необходимого метода оптимизации, разработку комплексного подхода, проведение эксперимента МУРР, анализ полученных результатов, построение контурных карт устойчивости решений. Вся работа проделана лично автором, либо при ее непосредственном участии. Поэтому **личный вклад Крюковой А.Е. в представленную работу не вызывает сомнений**.

Тем не менее, к диссертации Крюковой А.Е. имеется ряд **вопросов и замечаний**:

1. Остается открытым вопрос о применимости подхода и эффективности его работы для частиц с формой, отличной от сферической, а также для их смесей со сферическими частицами.
2. В диссертации указано, что программа POLYMIX является модификацией программы MIXTURE, но недостаточно подробно описано их различие.
3. В работе не рассмотрены случаи смесей, содержащих большое количество мелких частиц с небольшой примесью очень крупных (при соотношении средних размеров крупных частиц к мелким частицам равным 10 и более). Обычно подобные распределения довольно плохо восстанавливаются программой GNOM. В рассмотренных модельных примерах в диссертации соотношения размеров крупных и мелких частиц намного меньше.
4. В диссертационной работе для получения распределений используется распределение Шульца без какого либо обоснования этого выбора. Использовались ли распределения другого типа (например, логнормальное) и можно ли ожидать, что применение других типов распределений, с отличающейся асимптотикой поведения "хвоста", т.е. имеющие более плавное или более резкое падение в области больших величин окажет дополнительное влияние на устойчивость найденных решений?
5. Как будет зависеть устойчивость найденных решений при увеличении числа фракций частиц больше двух (например до 5-6)?
6. В приложении Б говорится о наличии двух пиков в распределении частиц ZnO по размерам в матрице полимера по данным МУРР. При этом по данным ПЭМ в распределении присутствуют частицы, соответствующие только одному пику с диаметрами частиц 6-10 нм. Отсутствие второго пика с диаметрами частиц 2-4 нм по данным ПЭМ автор объясняет низкой контрастностью образца. Мне же представляется

более вероятной гипотеза, что этот пик, наблюдаемый по данным МУРР и не наблюдался по данным ПЭМ, относится не к частицам ZnO, а к неоднородностям/дефектам полимерной матрицы, которые могли образоваться в процессе внедрения в нее наночастиц ZnO. Естественно, что эти неоднородности/дефекты отсутствуют в исходной матрице полимера и не могут быть учтены в процессе ее вычитания из данных МУРР от нанокомпозита.

7. Для некоторых случаев было бы полезно привести сравнение полученных результатов с работой имеющихся в мире альтернативных программ. Например, SASfit, Irena, McSAS и др.

8. В последнем абзаце на стр. 101, по-видимому, допущена опечатка: "Таким образом, исследования, описанные в главах 3 и 4, привели к созданию нового метода поиска распределений сферических частиц по размерам с расширенной областью." – Пропало слово "устойчивости".

Но все эти замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, ее научной и практической значимости и носят рекомендательный характер. В целом, диссертационная работа Крюковой А.Е. представляется актуальным и законченным исследованием. Автореферат корректно отражает основное содержание работы. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в отечественных и зарубежных журналах, апробация подтверждена участием в 13 международных и российских научных конференциях.

Считаю, что диссертация "Комбинированный подход к поиску распределений размеров сферических наночастиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния" является завершенной научно-квалификационной работой, которая по критериям актуальности, научной новизны, значимости, обоснованности и достоверности выводов отвечает требованиям "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Крюкова Алёна Евгеньевна несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – "Физика конденсированного состояния".

Официальный оппонент

Ларичев Юрий Васильевич

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник отдела исследования
катализаторов Института катализа им. Г.К.
Борескова ФИЦ СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика

Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН

e-mail: larichev@catalysis.ru

Тел. +7(383)32-69-400

Ларичев
"14" сентябрь 2022г

Согласен на обработку персональных данных

"14" сентября 2022г

Ларичев Ю.В.
ФИО

Подпись Ларичева Ю.В. заверяю



Ларичев

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИК СО РАН
К.Х.Н. КАЗАКОВ М.О.