



«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор НИЯУ МИФИ
д.ф.-м.н. В.И. Шевченко

«20» сентября 2022г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ»

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» в диссертационный совет 24.1.245.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Метод малоуглового рассеяния (МУР) рентгеновских лучей и нейтронов является одним из самых востребованных структурных методов, позволяющим качественно и количественно исследовать упорядоченные, частично упорядоченные и неупорядоченные системы с размерами неоднородностей 1-200 нм без специальной подготовки образцов. Метод МУР активно применяется в физике, биологии, медицине, материаловедении, различных отраслях промышленности для исследования моно- и полидисперсных систем. Для многих изучаемых объектов методом МУР задача состоит в определении функций распределений рассеивающих объектов по размерам. Несмотря на наличие многих разработанных методов анализа, интерпретация данных рассеяния от полидисперсных систем весьма сложна вследствие неоднозначности решения. Диссертационная работа посвящена поиску распределений частиц по размерам при анализе полидисперсных систем сферических частиц. В работе представлен новый комбинированный подход, позволяющий с использованием целого ряда численных методов существенно расширить область сходимости к правильному решению в многомерном пространстве стартовых параметров модели и, таким образом, улучшить надежность анализа данных малоуглового рассеяния.

Актуальность представленной диссертационной работы состоит в том, что полидисперсные системы типа нанокompозитов, гелей, полимеров и пр., свойства

которых коррелируют с формой функции распределения частиц по размерам, часто исследуются методом малоуглового рассеяния, так как данный метод, во-первых, прост в реализации, во-вторых, дает больше информации по сравнению с другими методами, например, просвечивающей микроскопией, и в-третьих, зачастую получаемая информация оказывается более надежной. В то же время, исследовать полидисперсные системы гораздо труднее, чем монодисперсные, так как анализ данных становится более неоднозначным. В диссертационной работе разработан подход, позволяющий частично преодолеть проблему неоднозначности за счет увеличения диапазона устойчивых решений и повышающий тем самым надежность анализа данных МУР, что чрезвычайно востребовано на практике.

Научная новизна рассматриваемой работы заключается в предложенном новом методе поиска размерных распределений наночастиц полидисперсных систем с расширенной областью сходимости. Анализ разбивается на два этапа. На первом определяются стартовые значения параметров системы путем последовательного сочетания прямого поиска распределений с регуляризацией, прямого поиска гистограммы и поиска распределения в виде суперпозиции гладких аналитических функций. Это позволяет проводить эффективную оценку стартовых значений параметров, в том числе для систем, для которых отсутствует априорная информация о количестве компонентов и средних размерах частиц. Определение корректных стартовых параметров нередко оказывается сложной задачей и, если они окажутся далеки от истинных, получение адекватных результатов моделирования окажется весьма затруднительным. На завершающем этапе анализа данных МУР используется сочетание градиентного метода минимизации в варианте Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно и метода имитации отжига. Данная оптимальная схема комбинированного использования алгоритмов была определена в результате сравнения эффективности работы различных оптимизационных алгоритмов.

Новизна работы заключается также в том, что впервые проведено систематическое исследование устойчивости решений обратной задачи определения структурных параметров наночастиц по данным малоуглового рассеяния для сложных полидисперсных систем и исследовано влияние шумовой составляющей данных малоуглового рассеяния на поиск распределения частиц по размерам.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Крюковой Алены Евгеньевны состоит из введения, четырех глав, двух приложений, основных результатов и выводов. Она изложена на 125 страницах, содержит 16 рисунков и 8 таблиц; список литературы включает 112 цитируемых источников и 8 собственных публикаций. Материал

диссертационной работы изложен грамотно, последовательно и аккуратно с использованием адекватной терминологии, строго соблюдаемой по тексту. Рисунки, графики и таблицы хорошо иллюстрируют и дополняют содержание текста.

Во введении представлены: актуальность, цель и задачи диссертационной работы, новизна и практическая значимость, личный вклад и информация об участии в конференциях, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведено краткое описание истории развития МУР, его теоретических основ, области применения, преимущества и ограничения, описана методика измерений. Рассмотрена проблема неоднозначности решений и раскрыто понятие их устойчивости. Описаны алгоритмы для анализа полидисперсных систем, позволяющие найти распределения частиц по размерам и применяемые схемы оптимизации: метод линейных наименьших квадратов с регуляризацией по Тихонову, прямой поиск распределения частиц по размерам в виде гистограммы, а также постулирование аналитических распределений и поиск их параметров методами нелинейных наименьших квадратов.

Во второй главе приводятся результаты систематического исследования на устойчивость решений для ряда модельных систем, в результате чего получены карты успешных стартовых значений параметров, при которых возможно нахождение истинного решения. Кроме того, исследована зависимость восстановления решения от типа и уровня шума в данных.

В третьей главе описан подход, позволяющий добиться хорошего начального приближения на основе алгоритмов, активно используемых в МУР при исследовании полидисперсных объектов: прямой поиск распределения частиц по размерам в виде гистограммы методами нелинейных наименьших квадратов, метод линейных наименьших квадратов с регуляризацией решения по Тихонову, постулирование определенного вида распределения в аналитическом виде и проведение приближения данных методами нелинейных наименьших квадратов. Каждый из этих алгоритмов обладает своими преимуществами и недостатками, и использование только одного из них не всегда позволяет получать устойчивые решения, свободные от артефактов. В данной главе разработана новая схема совместного использования этих методов, позволяющая улучшить устойчивость восстановления функции распределения частиц по размерам и, как следствие, его надежность. Результаты эффективности работы схемы продемонстрированы на примере двухкомпонентных и трехкомпонентных систем.

В четвертой главе на примере полученных экспериментальных данных малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) от двухкомпонентного раствора кремнезоля проведены исследования на устойчивость решений. Анализ был проведен методом нелинейных наименьших квадратов с минимизационным

алгоритмом BFGS. Было установлено, что даже при известных заранее параметрах не всегда удается получить истинное решение. Поэтому с целью поиска наиболее эффективного алгоритма был проведен сравнительный анализ ряда оптимизационных схем: квазиньютоновский градиентный метод минимизации в варианте Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно с простыми ограничениями на параметры (BFGS), метод моделирования отжига (SA), метод многогранника Нелдера-Мида (NM). В результате был развит алгоритм комбинированного использования методов BFGS+SA, показавший наибольшую эффективность, который был опробован на образце наночастиц оксида цинка, распределенных в полиэтиленовой матрице (приложение Б). Установлено, что положения основного пика на распределениях частиц по размерам по данным МУРР и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) совпали в пределах 5%, а полуширины распределений – в пределах 10%. При этом по изображениям ПЭМ невозможно оценить размеры малых частиц, тогда как данные МУРР предоставляют информацию о полном диапазоне размеров, от долей нанометра до субмикронных.

В конце основной части диссертации представлены основные **результаты и выводы**.

После выводов приведены **приложения А и Б**, которые подтверждают **практическую значимость** работы. Развитые методы применены к реальным объектам: растворам кремнезоля и оксида цинка. Показана эффективность метода поиска стартовых значений параметров моделирования данных МУР. Сравнение результатов, полученных методами малоуглового рентгеновского рассеяния, и данных прямых измерений методом просвечивающей электронной микроскопии, показало адекватность проведенного моделирования данных МУРР. Примечательно, что обработка данных МУРР позволила получить более детальный результат, поскольку частицы размером 1-2 нм оказались не видны на распределении, полученном методом ПЭМ, из-за их слабого контраста.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов определяется тем, что полученные в работе экспериментальные результаты были получены на современном оборудовании с использованием апробированных методов диагностики материалов и структур. Достоверность полученных автором результатов обусловлена проведением взаимодополняющих экспериментов с последующим комплексным анализом результатов, а также сравнением с существующими литературными данными.

В основе диссертации лежат результаты, представленные в **8 печатных работах**, из них пять опубликовано в рецензируемых журналах, три остальные прошли отбор при публикации трудов международных конференций. Работы опубликованы в изданиях, индексируемых базами данных Web of Science (7

работ) и Scopus (7 работ) и входящих в перечень ведущих периодических изданий ВАК (8 работ). Результаты исследования прошли апробацию на 9-и международных и 4-х всероссийских конференциях.

Личный вклад автора в работе четко сформулирован и не вызывает сомнений. Автором проведена вся обработка данных МУР от многокомпонентных систем с использованием поиска параметрических и непараметрических моделей распределений методами линейных и нелинейных наименьших квадратов. Автор выполнил систематическое исследование устойчивости квазиньютоновского градиентного метода минимизации на большой серии модельных задач с теоретическими мультимодальными распределениями. Автор непосредственно участвовал в процессе разработки модифицированного алгоритма поиска распределения частиц по размерам, реализованного в программах MIXTURE и POLYMIX, в части автоматизации подбора стартовых значений параметров. Участие коллег автора в проведенных исследованиях отражено в виде их соавторства в опубликованных работах. Результаты, выносимые на защиту и составляющие научную новизну работы, были получены автором диссертации лично.

Автореферат и научные публикации полностью отражают содержание самой диссертации. Тематика, методы исследования и полученные результаты полностью соответствуют паспорту специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Замечания по диссертационной работе.

Несмотря на общий высокий уровень работы считаем необходимым отметить ряд замечаний:

1. На картах устойчивости, приведенных в диссертации, имеются отдельные островки, не связанные с основной областью устойчивости, происхождение которых не обсуждается в должной мере. Стоило бы сопоставить карту устойчивых решений с профилем целевой функции.
2. Следовало бы расширить обсуждение влияния шумов на результаты моделирования данных МУР. В ходе теоретического моделирования показано, что добавление пуассоновского шума оказывает положительное влияние на устойчивость решения, а гауссов шум, наоборот, сужает границы устойчивых решений, однако причины этого остались неясны.
3. В тексте диссертации и автореферата автор вместо названий численных методов, применяемых на том, или ином этапе моделирования данных МУР, оперирует названиями программ, в которых эти методы реализованы. Возможно, это удобно для специалистов узкого профиля. Но хотя описание связи между

методами и программами присутствует в диссертации, такое изложение затрудняет анализ этапов моделирования «сторонним» исследователем.

4. В работе изучены полидисперсные системы со сферическими частицами, но ее результаты, видимо, дают полезную информацию и для анализа более сложных систем. К сожалению, обсуждение этой важной темы отсутствует в диссертации.

Несмотря на перечисленные недостатки, диссертация Крюковой Алены Евгеньевны представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком научном уровне и обладающее неоспоримой научной новизной и практической значимостью.

Заключение

Таким образом, диссертационная работа «Комбинированный подход к поиску распределений размеров сферических наночастиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния» является законченной научно-исследовательской работой, удовлетворяющей требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Крюкова Алена Евгеньевна, заслуживает присуждения ей степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» за вклад в разработку методов анализа данных малоуглового рассеяния, а именно детальное изучение проблем устойчивости решений задач малоуглового рассеяния, развитие метода анализа стартовых значений моделирования и оптимальной схемы комбинированного использования минимизационных алгоритмов моделирования.

Отзыв составлен на основании рассмотрения текста диссертации, автореферата и очного доклада Крюковой Алены Евгеньевны на заседании кафедры физики твердого тела и наносистем Института лазерных и плазменных технологий Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» 15 сентября 2022 г. и утвержден протоколом № 5 от 15 сентября 2022 г.

Доклад по материалам диссертации «Комбинированный подход к поиску распределений размеров сферических наночастиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния» был заслушан на семинаре Института лазерных и плазменных технологий Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Отзыв составил к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела и наносистем Института лазерных и плазменных технологий Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» А.В. Кузнецов.

Почтовый адрес: 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31

Телефон: +7(495) 788 56 99, доб. 9020

Адрес электронной почты: iarudnev@mephi.ru

Организация: Федеральное государственное автономное образовательное

учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ»;
web-сайт организации: <http://www.mephi.ru>

И. о. заведующего кафедрой физики
твёрдого тела и наносистем
НИЯУ МИФИ,
д. ф.-м.н., доцент

И. А. Руднев

Директор Института лазерных и
плазменных технологий НИЯУ МИФИ,
д. ф.-м.н., доцент

А. П. Кузнецов

Председатель Совета по аттестации и
подготовке научно-педагогических кадров,
д. ф.-м. н., профессор

Н. А. Кудряшов