

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Р.Д. Ямалетдинова «ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ С ПАМЯТЬЮ: ГРАФЕНОВЫЙ МЕМКОНДЕНСАТОР И ОПТОМЕМРИСТОР НА ОСНОВЕ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Р.Д. Ямалетдинова посвящена теоретическому изучению элементов памяти на основе фотоиндуцированного переключения нитрозокомплексов рутения и механических свойств графена. При выполнении диссертационной работы автор успешно решил ряд задач:

- квантово-химически исследовал процессы, связанные с изомеризацией нитрозогруппы в аминонитрозокомплексах рутения;
- экспериментально исследовал процессы изомеризации нитрозокомплексов рутения;
- разработал концепцию оптомемристора (оптический аналог мемристора) на основе нитрозорутения, и определил области его возможного применения;
- оптимизировал коэффициенты потенциалов молекулярной динамики (МД), обеспечивающие совпадение результатов моделирования с экспериментальными свойствами графена;
- промоделировал динамику напряженного графенового листа в разных геометриях методом МД;
- разработал аналитическую модель переключения мембранного мемконденсатора.

Актуальность работы обусловлена востребованностью темы диссертационного исследования. Теоретические работы, начиная с первого предложения идеи мемристора в 1971 году, посвященные данным элементам, показывают, что такие элементы могут найти применения, начиная с замены большого количества иных элементов на меньшее количество мемэлементов в составе сложных схем и заканчивая созданием новейших вычислительных цифровых и аналоговых систем, базирующихся на архитектурах, принципиально отличных от типичной машины фон-Неймана, позволяющие как на порядки увеличить производительность в решении конкретных задач, так и создать некоторые типы недоступных ранее нейроморфных схем. Таким образом, изучение свойств различных материалов в контексте создания мемэлементов является перспективной областью научного и инженерного знания.

Научная новизна работы состоит в предложении механизма обратной изомеризации нитрозокомплексов рутения и выделении структурных особенностей, влияющих на данный процесс. Теоретически и экспериментально получены кинетические характеристики процесса термоиндуцированной обратной изомеризации для ряда нитрозокомплексов. Предложена концепция оптомемристора на базе нитрозорутения, и продемонстрирована возможность использования данного мемэлемента в качестве оптического аналога мемристора в широком диапазоне задач. Помимо этого, численно и аналитически описаны процессы, происходящие с напряжённой графеновой мембранной. На основании этого найдено основное состояние графеновой мембраны как функция её длины, рассмотрена динамика кинков (*kink* (англ.) – излом) сжатого графенового листа. На базисе общих представлений теории упругости разработана аналитическая модель работы мемконденсатора на основе графена.

Практическая значимость работы заключается в разработке концепции оптомемристора и описании механизмов работы мембранного мемконденсатора, что может значительно помочь в создании электрических и оптических вычислительных схем нового поколения. Графеновые кинки могут найти применение в ряде практических задач, например, для создания беговой памяти и др.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 142 наименований. Объем диссертации 118 страниц, включая 44 рисунка и 10 таблиц.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», и п. 8 «Динамика элементарного акта при химических превращениях» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Во введении раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор публикаций, посвященных мемэлементам: мемристор, мемконденсатору и оптическому мемэлементу с изменяемым коэффициентом отражения – мемфлектору. Рассмотрены различные варианты реализации мемристора и мемконденсатора, и возможные перспективные области применения данных элементов. Помимо этого, представлен обзор физико-химических свойств используемых материалов: механических свойств графена и электронное строение и фотоиндуцированная изомеризация нитрозорутениевых комплексов.

Вторая глава посвящена изучению некоторых свойств нитрозокомплексов рутения и механических свойств графена. Первая часть данной главы посвящена изучению отдельных свойств нитрозокомплексов рутения. Так, на основе сравнения расчетных и экспериментальных характеристик комплексов, автором работы подобраны пара базиса и функционала для наиболее точного описания энергетических свойств данной системы. На основании проведенных квантово-химических расчетов было показано, что термическая стабильность Ru-ON изомера связана с электроакцепторными свойствами лиганда X, находящегося в транс-положении к NO, и она возрастает с увеличением энергии, требуемой для переноса электронной плотности с лиганда X на разрыхляющую π^* -орбиталь связи Ru-ON. Помимо моделирования процессов изомеризации нитрозокомплексов, автором было проведено и инструментальное исследование. Методами колебательной спектроскопии впервые были зафиксированы метастабильные состояния (MS1, MS2) пяти нитрозодипиридиновых комплексов рутения. Исходя из кинетики заселения метастабильных состояний, показано, что в процессе их фотоиндуцированного образования должен существовать прямой переход $GS^* \rightarrow MS1$, что дополняет имеющуюся теорию изомеризации нитрозокомплексов. Из данных дифференциальной сканирующей калориметрии, определены кинетические параметры (E_a и Z) изомеризации $MS1 \rightarrow GS$ трех дипиридиновых комплексов. Автор дополнительно производит сравнительный анализ полученных данных с результатами квантово-химического моделирования.

Вторая часть данной главы посвящена теоретическому исследованию механических свойств графена. Основным инструментом в исследовании являлся метод молекулярной

динамики, с силовым полем CHARMM27. Так как данный набор силовых констант давал значительную ошибку при описания механических свойств графена, автор исследования дополнительно оптимизировал параметры силовых констант МД. При изучении энергии графеновых листов, был предложен новый метод поиска стабильных конформаций графенового листа, по результату применения которого автором было найдено 13 ранее не описанных конформаций. Также, основываясь на теоретических и численных оценках, автор продемонстрировал, что основной конформацией графена, по мере увеличения длины листа, является плоский лист, сложенный лист и свиток. При изучении динамики переключения длинной сжатой мембраны были найдены нетривиальные переходные состояния – кинк и антикинк, соединяющие два минимума потенциальной энергии. Автором были определены особенности в поведении как изолированных кинков, так и при их взаимодействии.

Третья глава посвящена концепции оптомемристора на основе нитрозокомплексов рутения, и мемконденсатору на основе графеновой мембраны. Концепция оптомемристора связывает воедино два понятия: мемфлектор и мемристор, и представляет из себя оптическое устройство, коэффициент поглощения которого («оптическое сопротивление») может изменяться под действием сигнала. Автором разработана обобщенная теоретическая концепция функционирования оптомемристора, а также приведена упрощенная модель оптомемристора на основе нитрозокомплексов рутения. В дополнении к этому, были рассмотрены возможные схемы применения данного устройства – от создания оптических элементов памяти до использования нового элемента в качестве синапса в нейроморфных схемах. Отдельно было смоделировано поведение нейросетей таких как победитель получает всё и нейросеть с ассоциативной памятью.

В данной главе автор также прорабатывает механизм работы мемконденсатора на основе графеновой мембраны. Процесс переключения мемконденсатора автор моделирует с использованием как теоретических (в виде приближенного решения задачи теории упругости), так и численных методов (метод молекулярной динамики, метод конечных элементов). Было показано, что процесс переключения такого устройства из разных положений происходит по различным путям, а критическая сила определяется разными пограничными состояниями. Автор приводит аналитическую оценку данных сил исходя из приближенного решения теории упругости. Стоит отметить, что полученные выражения для оценки этих параметров имеют простой вид, удобный для их инженерного применения, что выгодно отличает полученные выражения от известных хоть и более точных оценок. Сравнение всех используемых методов показывает их хорошую согласованность друг с другом, что подтверждает достоверность полученных данных.

Замечания к диссертации:

1. Из текста диссертации не ясно, из каких соображений выбирается коэффициент затухания в силе вязкого трения и случайной силы Ланжевена;
2. На рис. 28 приведена зависимость смещения мембраны в волне переключения, которая совпадает с аналогичной зависимостью в нелинейной модели ϕ -4 (уравнение (2.12)). Во-первых, уравнение (2.12) не содержит переменной z , во-вторых, из текста диссертации не ясно, чем объясняется идеальное совпадение решения уравнения (2.13) и численного моделирования деформации листа графена методом молекулярной динамики;
3. В кинетическом уравнении (3.7) для вероятностей переходов были сделаны достаточно грубые оценки (по порядку величины), поэтому результаты

численного моделирования переключений оптомемристора на рис. 31 носят качественный характер.

Приведенные замечания не уменьшают достоинств диссертации.

Р.Д. Ямалетдиновым на высоком профессиональном уровне выполнена объемная исследовательская работа, результаты которой имеют большую научную и практическую ценность.

Достоверность результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных и параметров моделирования между собой и с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 9-и докладов. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты диссертации, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатской диссертации. Сформулированные автором положения, выносимые на защиту, являются обоснованными, так как базируются на корректном применении современных методов и на согласованности с известными литературными данными.

Данные, представленные в диссертации, свидетельствуют о том, что диссертационная работа «ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ С ПАМЯТЬЮ: ГРАФЕНОВЫЙ МЕМКОНДЕНСАТОР И ОПТОМЕМРИСТОР НА ОСНОВЕ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК Российской Федерации к кандидатской диссертации, изложенным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор Руслан Дамирович ЯМАЛЕТДИНОВ, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаб. 6 «Физика многофазных сред»
ФГБУН Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН
д.ф.-м.н., профессор
«21» января 2019 г.
630090, г. Новосибирск,
ул. Институтская 4/1
тел. +7 (383) 330-73-46
kiselev@itam.nsc.ru

Киселев С.П.

Подпись д.ф.-м.н., ведущего научного сотрудника лаборатории физики многофазных сред ИТПМ СО РАН С.П. Киселева заверяю

Ученый секретарь
ИТПМ СО РАН

к.ф.-м.н.



Ю.В. Кратова