

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Пискуновой Натальи Николаевны на тему: «Послойный рост и растворение кристаллов на дефектах», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по научной специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

Диссертационная работа Н.Н. Пискуновой представляет собой фундаментальный труд, ставящий своей целью понять влияние разнообразных микроскопических (проявляющихся в масштабе порядка 1 микрона и больше) факторов на рост и растворение кристаллов. Хотя влияние большинства из этих факторов в той или иной мере уже изучалось, данная работа является *единственным* цельным и всеобъемлющим исследованием подобного рода. В работе приводится огромное количество новых наблюдений за процессами роста и растворения кристаллов на наноуровне при срастании кристаллов, регенерации, заживлении царапин, трещин, внешнем сжатии, совместном росте, обрастании включений, и эти наблюдения анализируются и систематизируются в единую концепцию. В работе также производится четкая и корректная постановка вопроса об обратимости процессов роста и растворения кристаллов. Несмотря на очевидность и важность этого вопроса, до сих пор он прямо не ставился, а имеющиеся экспериментальные данные очень разрозненны. В итоге диссертанту удалось получить очень хорошее сравнительное качественное и количественное описание процессов роста и растворения и показать отсутствие обратимости этих процессов. Работа выполнена в хорошем традиционном стиле советской и российской минералогической и кристаллогенетической школы и без сомнения является серьёзным научным достижением.

Стоит отдельно отметить накопленный огромный массив данных по флуктуациям скоростей роста, а также высокую степень креативности диссертанта в решении методических проблем и постановки экспериментов. Все явления, изучаемые в диссертации, хорошо проиллюстрированы большим количеством изображений, полученных диссертантом с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Полученные изображения могут быть использованы в качестве иллюстративного материала в образовательном процессе. В работе было найдено и опробовано хорошее новое модельное вещество (диоксидин), которое может быть успешно использовано в будущем при изучении кинетики кристаллизации.

К сожалению, работа не лишена недостатков, которые излагаются ниже вместе с дополнительными комментариями по отдельным разделам/темам работы.

Общий подход. Результаты базируются практически эксклюзивно на методе АСМ, хотя для понимания процессов на наноуровне сочетание разных методов может быть очень продуктивным. Даже при анализе литературы, результаты, полученные другими методами, освещены гораздо хуже и практически не интегрированы в общий анализ результатов. Например, вывод о том, что включения посторонней фазы не всегда приводят к образованию дислокаций совершенно не новый; в частности, он был получен в наших

исследованиях *ex situ* оптическими методами [X. Zhong et al., Cryst. Growth Des. 2019, 19, 6649-6655].

Экспериментальная часть и методология. Автор считает доказанным, что растворы и кристаллы диоксида не содержат примесей. Однако присутствие примесей схожих органических молекул, которые очень часто присутствуют в реактивах и даже в небольших концентрациях ($\ll 1\%$) могут существенно влиять на процессы кристаллизации, проверено не было. С другой стороны, я согласен с диссертантом, что в данном конкретном случае примеси вряд ли как-то существенно влияли на результаты экспериментов.

АСМ производит большое количество артефактов, связанных с (1) взаимодействием иглы и поверхности кристалла и (2) неконтролируемой концентрацией вещества в области сканирования. Эти факторы практически игнорируются в работе, хотя они могут оказывать существенное влияние на результаты измерений скоростей роста и растворения. Несколько аргументов: (1) Ряд работ и мои собственные наблюдения на примере барита демонстрируют различия в скорости двумерного зародышеобразования в зависимости от размера области сканирования. (2) Наши неопубликованные данные по скоростям ступеней на гранях (0001) цистина показывают, что скорость растворения существенно меняется в зависимости от силы, которая поддерживается между иглой и поверхностью в процессе сканирования, и размера области сканирования. (3) Есть несколько исследований моделирования распределения концентрации вещества в ячейке АСМ, которые показывают сложную динамику раствора [D. Gaserino et al., Langmuir 2006, 22, 6578-6586; M. Adobes-Vidal et al., Cryst. Growth Des. 2017, 17, 1766-1774; R. Darkins et al., Cryst. Growth Des. 2022, 22, 982-986] и показывают, что сравнивать рост и растворение, не зная реальных концентраций вещества на поверхности кристалла, методически некорректно. (4) Исследование кинетики кристаллизации белка лизоцима, проведенное методом АСМ в контактном режиме, методом АСМ в tapping режиме и интерферометрическим методом [A. E. S. Van Driessche et al., Cryst. Growth Des., 2008, 8, 4316-4323; A. E. S. Van Driessche, M. Sleutel Cryst. Res. Technol. 2013, 48, 10, 919-941], показало существенное различие скоростей роста при одном и том же пересыщении.

Литературный обзор. Работа содержит очень хороший литературный обзор, однако, часть важной литературы все же упущена. В частности, не представлены результаты группы Виктора Габриэлевича Томаса (Новосибирск; регенерация поверхностей), Patrick Unwin (University of Warwick; АСМ исследования роста и растворения), Juan Manuel Garcia-Ruiz (University of Granada; АСМ исследования поверхности природных кристаллов), Jeff Rimer (University of Houston; АСМ исследования роста цеолитов при относительно высоких температурах).

Обратимость роста и растворения. На уровне элементарных актов отрыва/присоединения частиц рост и растворение должны быть обратимы. Нельзя сказать, однако, чтобы это было когда-либо доказано в эксперименте. На уровне движения элементарных в литературе нет консенсуса насчет обратимости роста и растворения ступеней, но и данная работа в силу методических ограничений не приводит серьезных данных ни за, ни против. В дополнение к литературе, цитируемой в разделе 1.4, можно добавить ряд публикаций, часть из которых показывают обратимость, а часть нет: [A. A. Chernov, A. I. Malkin J. Cryst. Growth 1988, 92, 432-444; P. G. Vekilov et al., J. Cryst. Growth

1990, 102, 706-716; P. Risthauset et al., Colloids and Surfaces A 2001, 191, 201-214; B. Yu. Shekunov et al., J. Phys. Chem. 1997, 101, 3973-3979; R. J. Ristic et al., J. Cryst. Growth 1997, 179, 205-212; H. Zhai et al., Cryst. Growth Des. 2022, 22, 982–986; A. Shtukenberg et al., Cryst. Growth Des. 2015, 15, 921-934; M. Adobes-Vidal et al., Cryst. Growth Des. 2017, 17, 1766-1774]. На уровне нескольких микрон процессы роста и растворения не эквивалентны. Это было убедительно показано в данной работе, но это было показано и раньше, например, для бихромата калия [A.J. Derksen et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 1994, 27, 2580-2591] и цистина [A. Shtukenberg et al., Cryst. Growth Des. 2015, 15, 921-934; M. Adobes-Vidal et al., Cryst. Growth Des. 2017, 17, 1766-1774]. На макроскопическом уровне хорошо известно, что формы роста и растворения сильно различаются, то есть и процессы не вполне эквиваленты. Работа бы существенно выиграла от более четкого разделения и анализа разных масштабных уровней, на которых происходят процессы роста-растворения.

Колебания скоростей роста. Самоорганизация в распределении ступеней широко известна начиная с 1970х годов. Неустойчивости эквидистантного эшелона ступеней возникают либо из-за недостатка привноса вещества за счет поверхностной и объемной диффузии, либо дополнительно за счет отравления роста примесями. В случае роста с дополнительными механическими воздействиями к этим причинам добавляются еще неустойчивости генерации новых ступеней.

Диссертантом был получен и проанализирован очень большой массив данных по флуктуациям скоростей роста и растворения. К сожалению, информация частично рассеяна по диссертации и не проанализирована в одном месте. Для удобства первичного анализа было бы хорошо построить гистограммы тангенциальных скоростей роста и ширины террас. При наличии большого количества наблюдений в одинаковых внешних условиях можно делать более серьезный статистический анализ флуктуаций, начиная с вычисления автокорреляционной функции и определения фрактальных размерностей. Вообще при анализе этих данных есть свои методические сложности, так как ступени не абсолютно прямые, а значит, измеренные значения зависят от того, где и как их мерять. Кроме того, должно быть взаимодействие между ступенями не только по нормали к направлению их распространения, но и в других направлениях. В целом, в работе неустойчивости движения эшелона ступеней хорошо проиллюстрированы, но механизмы их возникновения практически не исследованы.

Одновременный рост и растворение – интересное и необычное наблюдение, надежно зафиксированное в данной работе. Единственное объяснение – это градиенты концентрации вдоль поверхности кристалла.

Влияние механических факторов на скорости роста и растворения. Включения, царапины, трещины, механические напряжения, совместный рост оказывают существенное влияние на кинетику кристаллизации. До сих пор эти факторы исследовались по отдельности и только в единичных работах. Диссертант впервые сформулировал необходимость подобных исследований и получил значительный и очень наглядный экспериментальный материал. На мой взгляд, эти исследования еще далеки от завершения и должны быть продолжены.

Обрастание кристаллом инородных частиц - наиболее проработанный раздел диссертации, в котором сформулирован ряд новых и важных выводов.

Нет смысла в расчете энергии дислокации, так как энергия для образования дислокаций всегда может быть получена из движущей силы кристаллизации. Вообще энергия дислокаций обычно невысока по сравнению с движущей силой кристаллизации (для дислокаций с вектором Бюргерса 0.6 nm и очень большой для роста из раствора плотностью дислокаций 10^{10} см^{-2} , изменение свободной энергии кристалла с модулем сдвига 100 GPa будет порядка 10 J/mol в то время как небольшое пересыщение $c/c_{eq} = 1.01$ дает движущую силу 24 J/mol).

Плохая стыковка слоев может быть на боковой стенке включения, что может привести к образованию пары дислокаций еще до закрытия включения. Это новое наблюдение. Но образование дислокаций может произойти и после закрытия включения, как в классическом механизме, описанном в Современной Кристаллографии, т. 3, 1980. Одно явление не исключает другого.

Вокруг включения при его обрастании кристаллом *суммарный* вектор Бюргерса должен быть равен нулю. То есть, возможно, либо возникновение двух и более дислокаций, либо полное отсутствие дислокаций. Возникновение единственной дислокации любого типа на включении невозможно. Видимо в наблюдениях автора (стр. 160) есть какая-то методическая ошибка. Кстати, в ряде мест в диссертации упомянуты краевые (в том числе на стр. 13 и 202) дислокации. Как определялось их наличие (метод АСМ здесь не может дать однозначного ответа)?

То, что при перекрытии дислокационного холмика макроступенью, он не образуется мгновенно, не говорит о том, что дислокация временно отсутствует. Просто некоторое время она не генерирует ступеней, и холмик появляется только после стабилизации поверхности. Я наблюдал этот процесс неоднократно на кристаллах цистина. Само место выхода дислокации обычно можно определить по АСМ изображениям.

Почему скорость движения ступени растет при захвате частицы? Это требует объяснения, и скорее всего, тут дело просто в изменении концентрации в поверхностном слое.

Природные образцы. Безусловно, исследование микроморфологии поверхности природных кристаллов может дать информацию о процессах минералообразования, особенно если есть *in situ* данные о росте данного соединения (например, гипс, [A. E. S. Van Driessche et al., PNAS, 2011, 108 15721-15726]; в литературе можно найти и другие примеры изучения микроморфологии поверхности минералов с помощью АСМ). Этот раздел является наиболее слабым в диссертации, и непонятно какие конкретные результаты удалось получить автору.

С учетом всего вышесказанного полагаю:

Содержание диссертации Пискуновой Натальи Николаевны на тему: «Послойный рост и растворение кристаллов на дефектах» соответствует специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение.

Нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени доктора наук соискателем ученой степени мною не установлено.

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени доктора наук, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ.

Член диссертационного совета



Штукенберг Александр Григорьевич

доктор геол.-мин. наук, профессор, кафедра
химии, факультет искусств и наук, Университет
Нью Йорка (Department of Chemistry, Faculty of
Arts and Science, New York University) г. Нью
Йорк, США

10 марта 2025