

Отзыв официального оппонента
на диссертацию Дмитрия Олеговича Шведченко
«Разработка алгоритмов морфологического анализа наночастиц в
электронной микроскопии и установление механизма образования
наночастиц в растворах полимеров», представленную к защите на соискание
ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Диссертация Д.О. Шведченко посвящена разработке автоматической методики определения распределения наночастиц по размерам и проверке авторского комплекса программ для компьютеров на объектах, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение. Разработка такой методики является чрезвычайно актуальной задачей из-за выявленной зависимости цитотоксичности наночастиц от их размеров, влияния размерного фактора на активность гетерогенных катализаторов и ширину запрещенной зоны полупроводников, но главное значение методики соискателя состоит в том, что широкое практическое использование его методики позволит обнаружить новые зависимости свойств наночастиц от их размеров. При ручном подсчете количеств частиц разных размеров такие открытия сдерживаются из-за отказа исследователей от учета распределения наночастиц по размерам.

Научная новизна диссертации очевидна: установлен немонотонный характер зависимости интенсивности прошедшего пучка от толщины наночастиц до 10 нм в случае дифракционного контраста; создан эффективный комплекс программ для компьютеров, распознающий изображения и определяющий размеры наночастиц в (С)ПЭМ, причем приняты меры для обеспечения высокой скорости работы комплекса.

Высока надежность полученных соискателем результатов. Проведена проверка программы и сравнительный анализ результатов, полученных с помощью программы соискателя и других известных программ, позволяющих выполнять статистический анализ размеров наночастиц.

Сопоставлены результаты морфологического исследования наночастиц серебра и селена, полученные методами малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии, и показано, что в зависимости от морфологии наночастиц и при соблюдении определенных условий результаты могут совпадать, но в других условиях расхождение результатов может носить систематический характер. Для каждого метода указаны их преимущества и ограничения на примере использованных образцов.

Особый интерес для меня как оппонента имеют 3-я и 4-я главы диссертации, где продемонстрированы возможности разработанного соискателем метода, а именно: установлено влияние состава сополимеров 2-деокси-2-метакриламидо-*D*-глюкозы (МАГ) и 2-(диметиламино)этил-метакрилата (ДМАЭМ) на процесс формирования наночастиц, и предложен механизм образования наночастиц серебра в растворах гомополимеров МАГ и ДМАЭМ и их сополимеров с различными мольными соотношениями на основе проведенных измерений размеров наночастиц серебра с использованием комплекса программ соискателя, а также сопоставлены результаты исследований одних и тех же образцов двумя методами: электронной микроскопией и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Выполненное исследование механизма образования наночастиц серебра в присутствии указанных полимеров является важным свидетельством полезности, важности и эффективности разработанного соискателем комплекса программ. На основе результатов статистического анализа было установлено влияние структуры полимеров на размер наночастиц и их распределения по размерам, была предложена модель образования наночастиц серебра с учетом количества восстанавливающих центров в мономерах МАГ и ДМАЭМ. Все операции, связанные с синтезом и исследованием свойств полимеров и наночастиц серебра, выполнены на высоком профессиональном уровне, а их результаты исчерпывающе изложены в диссертации.

Был предложен механизм формирования наночастиц Ag в окружении молекул со- и гомополимеров на основе МАГ и ДМАЭМ. Механизм позволил связать модовый диаметр и мольные соотношения МАГ-ДМАЭМ в молекулах сополимеров. Экспериментально было доказано, что распределения, соответствующие физическим смесям поли-МАГ и поли-ДМАЭМ и сополимерам МАГ-ДМАЭМ со сходными мольными соотношениями [МАГ]:[ДМАЭМ], не совпадают. Это подтверждает зависимость восстановления ионов Ag^+ и образования наночастиц металлического серебра от мольного соотношения мономеров МАГ и ДМАЭМ в цепях сополимеров.

Можно согласиться с мнением соискателя о том, что аналитическая связь между модовым диаметром и мольной долей ДМАЭМ может быть установлена в предположении, что наиболее вероятным механизмом роста наночастицы является такой, при котором поверхность частицы покрывают те же молекулы полимера, которые восстанавливали ионы Ag^+ до атомов Ag^0 , образовавших эту наночастицу, создавая стабилизирующую оболочку. Возле молекул полимера образуются металлические кластеры Ag^0 , а наночастица серебра формируется вследствие случайных столкновений кластеров. Полимерная оболочка предотвращает приток сторонних кластеров, дальнейший рост наночастицы и ее агрегацию с другими наночастицами.

Следует отметить, что соискатель не упускает из виду возможную диффузию кластеров через защитную оболочку, состоящую из полимерных молекул, что может приводить к возникновению частиц с диаметром, отличным от модового, и, как следствие, уширению распределения частиц по размерам.

Диссертация написана ясным языком, хорошо иллюстрирована и оформлена.

Позвольте вместо горсти мелких замечаний сделать одно, которое в большей мере является советом на будущее, чем критикой недостатков. Механизм формирования наночастиц серебра в окружении молекул

полимеров, предложенный автором, включает в качестве составной части диффузию атомов и кластеров металла в вязкой среде. Как и во всех других коллоидных системах, в средах, рассмотренных автором диссертации, процесс образования металлической фазы является диффузионно-контролируемой реакцией. Такие реакции еще в начале прошлого века рассмотрел Смолуховский, а в последствии было развито учение о эффекте клетки, возникающем в микрообъеме системы, в котором происходит элементарный акт химической реакции. Было бы полезно рассмотреть описанные в диссертации процессы с позиций учения о диффузионно-контролируемых реакциях и эффекте клетки, тем более, что соискатель интуитивно угадал его сущность и изобразил ее на рис. 36в и 36г.

Сделанные замечания не затрагивают существо диссертации и не могут повлиять на положительную оценку проделанной работы. Диссертационная работа Д.О. Шведченко представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, соответствующую всем критериям и требованиям раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Шведченко Дмитрий Олегович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Автореферат кратко и достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Официальный оппонент

Доктор химических наук

Асланов Леонид Александрович

Профессор кафедры общей химии

Федерального государственного учреждения высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет

Тел.: (495) 939 13 27, E-mail: aslanov@struct.chem.msu.ru

Согласен на обработку персональных данных.

Ас 56
10.09.2018

Подпись проф. Л.А. Асланова заверяю
И.о. декана химического факультета МГУ,
чл.-корр. РАН, профессор С.Н. Калмыков

