

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Шведченко Д. О. «Разработка алгоритмов морфологического анализа наночастиц в электронной микроскопии и установление механизма образования наночастиц в растворах полимеров», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Диссертационная работа Шведченко Д.О. посвящена морфологическому анализу электронно-микроскопических изображений наночастиц серебра и селена, выявлению статистических закономерностей их распределений и разработке модели образования наночастиц серебра в растворах полимеров 2-(диметиламино)этил метакрилата (ДМАЭМ) и 2-деокси-2-метакриламида-Д-глюкозы (МАГ). Она состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов, благодарностей и списка литературы из 160 наименований. Ее содержание изложено на 151 странице, включая 45 рисунков и 13 таблиц.

Во введении диссертации обоснована актуальность выполненного исследования, направленного на развитие методов обнаружения и диагностики наночастиц и их статистический анализ, выявление механизма образования наночастиц в растворах полимеров, приведены цели и задачи, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, описана практическая значимость работы, охарактеризован личный вклад автора, представлены сведения об апробации работы и основных публикациях.

Композиты на основе полимеров с наночастицами металлов и неметаллов имеют представляющие большой интерес физико-химические характеристики благодаря малому размеру частиц, обуславливающему квантово-размерные эффекты, высокую адсорбционную способность, химическую и биологическую активность, и свойствам полимерной матрицы, обеспечивающим растворимость композитного материала, устойчивость наночастиц к агломерации и осаждению. Измерение размера наночастиц и последующий статистический анализ являются необходимыми при производстве композитов, поскольку контролируемый диаметр наночастиц менее 10 нм и монодисперсность их распределения являются критическими требованиями для подобных материалов, особенно в случаях их применения био- и медицинской областях.

Просвечивающая электронная микроскопия, позволяющая изучать исследуемые объекты с атомарным разрешением, дает возможность исследовать структуру и непосредственно измерять размеры отдельных наночастиц. Вместе с тем, выявление на микрофотографиях частиц размерами менее 10 нм, внедренных в полимерные матрицы, осложняется наличием шумов и других неоднородностей на электронно-микроскопических

изображениях, требует разработки алгоритмов для компьютерной обработки и распознавания наноразмерных объектов на таких изображениях.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных по тематике диссертации. В ней приведены сведения об основных методах получения наночастиц, экспериментальных методах исследования их морфологии, включая динамическое рассеяние света, малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние, порошковую дифрактометрию, просвечивающую и просвечивающую растровую электронную микроскопию (ПЭМ и ПРЭМ). Применительно к задачам диссертации рассмотрены типы контраста, возникающего на электронно-микроскопических изображениях наночастиц. В главе подробно описаны различные процедуры компьютерной обработки изображений, позволяющие выявлять отдельные наночастицы на электронно-микроскопических микрофотографиях, в том числе методы бинаризации, корреляционного поиска, аппроксимации эллиптической модели, аппроксимация модели распределения уровня серого к изображению наночастицы на микрофотографии, а также подход для распознавания сферических частиц, основанный на преобразовании Хафа.

Вторая глава посвящена разработке алгоритмов для морфологического анализа изображений наночастиц на электронно-микроскопических микрофотографиях. В ней рассматриваются закономерности формирования контраста наночастиц на изображениях ПЭМ и ПРЭМ, обсуждается выбранная процедура пороговой обработки экспериментальных микрофотографий и предложенный метод аппроксимации распределения интенсивности на изображениях наночастиц с помощью полиномиального ряда, приводятся сведения об архитектуре разработанной компьютерной программы «Анализатор наночастиц» (АнНа). Для оценки точности измерений размеров наночастиц выполнялось тестовое моделирование их светлопольных изображений, которые анализировались с помощью программы АнНа. В конце главы приведено сравнение результатов измерений размеров наночастиц с применением АнНа и других методов, а также продемонстрирована высокая эффективность разработанной программы.

В третьей главе представлены результаты выполненного в диссертационной работе с помощью программы АнНа статистического анализа наночастиц серебра, которые синтезировались с использованием гомополимеров МАГ и ДМАЭМ.

В главе описаны процедуры получения гомополимеров МАГ и ДМАЭМ и сополимеров МАГ-ДМАЭМ, использованных для восстановления и стабилизации наночастиц серебра в растворах, а также последующего синтеза наноразмерных частиц Ag. Методами просвечивающей электронной микроскопии были получены изображения наночастиц серебра, которые преимущественно имели монокристаллическую структуру.

С применением программы AnNa выполнено порядка 1000 измерений диаметров изображений наночастиц, и на основе полученных данных найдены распределения по размерам числа частиц. Были определены такие важные для оценки химической активности наночастиц и методов синтеза величины, как наиболее вероятные и средние диаметры частиц, дисперсии их распределений, объемные доли наночастиц с размерами менее 10 нм, а также объемные доли больших наночастиц, соответствующих хвостам распределений.

На основе полученных данных предложена модель роста наноразмерной частицы серебра, учитывающая количество восстанавливающих центров в мономерах МАГ и ДМАЭМ.

В четвертой главе описаны результаты сравнительного анализа размеров наночастиц серебра и селена и их распределений, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния. Из представленных распределений по размерам числа частиц Ag и Se следует, что указанные методы приводят к существенным различиям наиболее вероятных значений диаметров наночастиц, отличаются также виды кривых этих распределений. В главе обсуждаются возможные причины расхождений между данными, полученными двумя методами.

Характеризуя диссертационную работу в целом, следует отметить, что она представляет собой законченное исследование, выполненное с использованием современного оборудования, методов обработки экспериментальных данных и моделирования электронно-микроскопических изображений. В ней получены новые результаты, связанные с развитием метода выявления и измерения размеров наночастиц, закономерностями формирования наноразмерных частиц, которые синтезированы с использованием физических смесей гомополимеров МАГ и ДМАЭМ и их сополимеров. Отметим наиболее важные из них.

1. Разработан подход для измерения размеров наночастиц сферической и цилиндрической форм, основанный на полиномиальной модели аппроксимации распределений интенсивности на реальных изображениях частиц и не использующий пороговую обработку экспериментальных электронно-микроскопических микрофотографий.

2. На основе измерения диаметров наночастиц на электронно-микроскопических изображениях получен большой объем данных о распределениях размеров наночастиц серебра, синтезированных с помощью гомополимеров МАГ и ДМАЭМ и их сополимеров.

3. Установлено взаимное влияние мономеров МАГ и ДМАЭМ на процесс формирования наночастиц серебра, сформированных с использованием физических смесей

гомополимеров МАГ и ДМАЭМ и их сополимеров, и предложен механизм образования наночастиц.

4. Практически важным результатом работы является создание программы «Анализатор наночастиц», в которой реализуются разработанные алгоритмы распознавания изображений наночастиц на электронно-микроскопических микрофотографиях и измерения их размеров и которая позволяет эффективно обрабатывать экспериментальные данные.

Результаты диссертационной работы получены при непосредственном участии ее автора. Экспериментальные исследования выполнялись с применением хорошо апробированных и обладающих высокой степенью достоверности методов просвечивающей электронной микроскопии. Тестирование разработанного подхода для обработки экспериментальных данных проводилось с использованием широко известного метода моделирования электронно-микроскопических изображений. Основные результаты и научные выводы основываются на взаимодополняющих экспериментальных и расчетных данных.

Основные научные положения и результаты диссертации опубликованы в 17 работах, включая 11 тезисов докладов на различных конференциях и симпозиумах и 4 статьи в рецензируемых журналах, в том числе в 3 зарубежных, все из которых входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

В диссертационной работе имеется ряд недочетов, перечисленных ниже.

1. В диссертации не проводится тестовое моделирование микрофотографий просвечивающей растровой электронной микроскопии, позволяющее оценить применимость предложенной полиномиальной модели для аппроксимации распределений интенсивности на реальных изображениях наночастиц.

2. Сравнительный анализ размеров наночастиц серебра и селена и их распределений, полученных методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния, (глава 4) носит несколько схематичный характер и является неполным. Из представленных результатов неясно, в каких случаях для рассмотренных наночастиц серебра и селена в полимерных матрицах метод малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет получить корректную информацию о размерах наночастиц и их распределениях.

3. Хотя диссертация неплохо оформлена и достаточно ясно изложена, в ее тексте встречаются погрешности, например, некорректно записана формула на стр. 64, волновой вектор на стр. 123 и др.

Отмеченные недостатки не влияют на значимость полученных в диссертационной работе результатов и ее общую положительную оценку.

Текст автореферата полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Шведченко Д.О. полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов, и ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени.

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук, профессор,

заведующий кафедрой общей физики

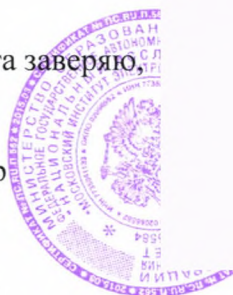
Национального исследовательского университета «МИЭТ»

Н.И. Боргардт

Подпись Николая.Ивановича Боргардта заверяю,

ученый секретарь МИЭТ,

кандидат технических наук, профессор



Н.М. Ларионов

Сведения о месте работы оппонента:

124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Заведующий кафедрой общей физики

Начальник научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии

Телефон: (499) 720-85-58

Электронная почта: borgardt@miee.ru

17.09.2018г.