

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Владимира Владимировича ВОЛКОВА "Спектроскопия и малоугловое рассеяние в решении обратных задач исследования многокомпонентных систем", представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – "кристаллография, физика кристаллов" в диссертационный совет Д 002.114.01.

Диссертация В.В. Волкова посвящена разработке численных методов решения таких сложных задач аналитической химии, как спектроскопический анализ неразделяемых смесей и структурные исследования наночастиц в неупорядоченных системах. Эти два направления автор объединяет в работе, применяя для обработки интенсивности рассеяния алгоритмы анализа многомерных спектроскопических данных. Общим в работе является также и методологический подход, состоящий в строгой оценке стабильности решений, т.е. спектров или структурных моделей, путем анализа частных решений, получаемых при варьировании параметров численных экспериментов. Два выбранных автором метода исследования, т.е. спектроскопия и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов, относятся к неразрушающим способам изучения вещества. Неразрушающее воздействие особенно актуально при исследовании состава и строения таких систем, как растворы макромолекул, композитные материалы, гели и т.п. Область применения предложенных в диссертации компьютерных методов весьма широка. Так, например, алгоритмы анализа спектров смесей фактически представляют собой способы анализа многомерных аддитивных сигналов, а структурные методы позволяют исследовать морфологию практически любых наноразмерных неоднородностей в веществе, находящемся в любом агрегатном состоянии.

Актуальность темы диссертационной работы определяется необходимостью расширения методологической базы исследований современных материалов. Постоянно растущая сложность их строения требует использования, как комплексов взаимодополняющих методов изучения, так и совершенствования методологических подходов. В частности, совершенно очевидно, что необходимо уделять особое внимание надежности результатов решения обратных задач, что и делается в рассматриваемой работе. Многие решаемые в ней обратные задачи, как это достаточно часто реализуется и в других областях физики, не только не имеют единственного решения, но и с математической точки зрения плохо обусловлены, что приводит к значительной нестабильности полученного результата. Эффективное использование дополнительной информации в совокупности с приемами оценки стабильности решений и составляет базис общего методического подхода, развитого в диссертационной работе. В том случае,

когда дополнительная информация недоступна, автор предлагает использовать вполне разумные ограничения, которые можно сформулировать как требования простоты компонентов решения, т.е. как контуров спектров компонентов при анализе неразделяемых смесей, так и форм и распределений наночастиц, рассчитываемых по данным малоуглового рассеяния. При этом часть методов, разработанных для анализа спектров, автор использует и для обработки многомерных данных малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения. Это определяет единство методической и научной структуры диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, двух частей, содержащих 8 основных подразделов, выводов, приложения и списка цитируемой литературы. Она изложена на 347 страницах, включая 93 рисунка и 12 таблиц. Библиография включает 207 ссылок, а также 61 ссылку на публикации автора в реферируемых журналах. Каждой части или подразделу предшествует соответствующий обзор современного состояния исследований по теме этих разделов, что сильно помогает в ознакомлении с материалом диссертации и сопоставлении оригинальных результатов автора по сравнению с предыдущими исследованиями других авторов.

Следует подчеркнуть, что рассмотрение всех представленных в диссертации методов автор сопровождает вначале анализом решений различных модельных примеров. Подтверждение стабильности получаемых результатов проводится автором путем сравнения частных решений с использованием как статистических, так и эмпирических критериев сходства и различия. Частные решения, в свою очередь, получаются при варьировании исходных параметров тех или иных моделей и алгоритмов поиска. Этот подход позволяет проводить анализ надежности в случаях, когда аналитические оценки недоступны или слишком завышены на практике, а также учитывать влияние всех реальных ошибок измерений, даже тех, априорные оценки дисперсии которых получить не представляется возможным.

Можно отметить следующие наиболее важные и основные результаты, полученные в диссертационной работе В.В. Волкова.

1. В первой части работы представлены алгоритмы и особенности программной реализации методов анализа аддитивных спектров смесей, а также способов оценки числа компонентов и надежности решений. Приведены результаты анализа инфракрасных спектров смесей органических соединений и колебательных спектров воды.

2. Во второй части диссертации разработанные алгоритмы оценки числа компонентов применены для обработки наборов данных малоуглового нейтронного

рассеяния с вариацией контраста. Эта обработка позволила не только проверить данные на соответствие модели частиц рибосомы, но и уменьшить влияние ошибок эксперимента. Следует отметить, что найденные в результате формы компонентов 4-х фазной частицы рибосомы 70S *E-Coli* и 2-х компонентной субъединицы 30S *Thermus Thermophilus* были определены задолго до появления кристаллических моделей, что также демонстрирует научную новизну результатов.

3. Важная часть диссертационной работы посвящена анализу результатов решения обратной задачи определения формы наночастиц по данным малоуглового рассеяния, рассчитанным аналитически от геометрических тел различной формы. Сделанные автором выводы о единственности и устойчивости решений в зависимости от типа определяемой формы представляют значительный интерес для исследователей.

4. Важным научным результатом является найденное автором различие между конформациями макромолекул иммуноглобулина М и ревматоидного фактора человека. Здесь автор применил комплексный подход к исследованию, приводя результаты исследования гибкости периферийных фрагментов этих молекул, полученного методами электронного парамагнитного резонанса и масс-спектрометрии с последующим сопоставлением полученных данных с различиями структурных моделей, которые рассчитывались по данным малоуглового рассеяния.

5. Развитие методов решения обратных задач автор видит не только в создании способов оценки надежности решений, но и в повышении численной устойчивости предложенных алгоритмов. Так, на примере анализа данных рассеяния от многокомпонентной смеси “вода – ПАВ - органический растворитель” показано, что изменение схемы расчета невязки приводит к существенному уменьшению нестабильности ответа.

Учитывая сказанное выше, можно утверждать, что представленные в диссертации выводы и положения, выдвигаемые на защиту, соответствуют содержанию и структуре диссертационной работы.

Применение результатов работы может быть достаточно широким, как в аналитической химии, так и в структурных исследованиях. Многие созданные автором программы уже используются в отечественных и зарубежных институтах, занятых получением материалов с неупорядоченной структурой и исследованием свойств биологических систем.

В тексте диссертации приведен достаточно полный список литературных источников, отмечены идеи и разработки, принадлежащие другим авторам и научным

группам. Список литературы соответствует содержанию диссертации. Список публикаций автора содержит в общей сложности 61 ссылку на статьи в научных журналах, внесенных в Перечень журналов и изданий, утвержденных Высшей аттестационной комиссией, а также статьи в сборнике. Существенная часть работ с участием автора опубликована в зарубежных журналах. Разработанные программы по интерпретации данных малоуглового рассеяния входят в состав доступного по Интернету комплекса программ ATSAS. Результаты работы докладывались более чем на 30 представительных отечественных и международных конференциях и семинарах.

Тексты диссертации и автореферата хорошо оформлены, логически правильно построены. Работа читается легко, чему способствует и разнесенный по разделам литературный обзор. Выводы в диссертации соответствуют ее содержанию и тематике публикаций.

Высокий индекс цитируемости основных публикаций автора, посвященных методическим разработкам, свидетельствует о научной новизне полученных в работе результатов. Разработанные с участием соискателя программы анализа данных малоуглового рассеяния входят в свободно распространяемый и хорошо известный в мире пакет ATSAS, что обуславливает практическую значимость работы и существенность ее вклада в методы анализа сложных систем. Универсальность разработанных подходов обуславливает большое значение сформулированных выводов и рекомендаций для науки и практики.

Обоснованность и достоверность результатов, выводов и рекомендаций, представленных в диссертации, обеспечена проведением подробного анализа модельных решений с использованием примеров различной сложности и с учетом особенностей конкретных обратных задач. Проведен анализ, как неоднозначности, так и неустойчивости их решений. На примере анализа спектров смесей взаимодействующих компонентов, т.е. такой задачи, которая формально непригодна для исследования с помощью разработанных алгоритмов, показано, что, тем не менее, можно получать полезные сведения о спектральных характеристиках компонентов. При исследовании структуры наночастиц автор приводит результаты моделирования устойчивости решений и оговаривает, какая информация может рассматриваться как достоверная в каждом конкретном случае.

По материалу диссертации можно сделать несколько замечаний.

1. Сформулированная научная новизна не содержит указаний на приоритет разработок. На самом деле основные моменты методов спектроскопического анализа

были опубликованы соискателем довольно давно, а другие известные в настоящее время аналогичные программные комплексы стали известны позднее.

2. В работе не всегда приводится сравнение с результатами расчетов, полученных с помощью других известных алгоритмов. Такое сравнение было бы очень полезным с методологической точки зрения.

3. Приведенные в таблице 1.4 результаты определения состава смеси с помощью преобразования проектирования не сопровождается рисунками спектров, которые повысили бы степень наглядности результата. Аналогично, для структур на рисунках 2.41 и 2.42 не приводится сравнение кривых малоуглового рассеяния.

4. В разделе 1.3.5, посвященном анализу числа компонентов в данных малоуглового рассеяния от белкового комплекса, не указано название компонентов комплекса.

5. Приложение изложено весьма схематично и оставляет впечатление незаконченности. В автореферате ошибочно указано, что диссертация состоит из 6 глав, на самом же деле она включает 2 больших части и 8 основных подразделов. Однако все остальные указанные в автореферате параметры соответствуют тексту диссертации.

Однако указанные недостатки, часть из которых носит характер пожеланий, не снижают общую высокую оценку работы.

Учитывая сказанное выше, можно сделать вывод, что диссертационная работа В.В. Волкова является законченным исследованием, включающим подробное рассмотрение методических разработок и критический анализ результатов исследований различных образцов. В работе сделаны полезные для практики методические рекомендации. Разработанные способы решения обратных задач спектроскопического анализа и определения морфологии частиц в неупорядоченных системах различной природы по данным малоуглового рассеяния существенно расширяют спектр физико-химических методов исследований. Тема и содержание диссертации соответствует научным направлениям, рассматриваемым на Диссертационном совете Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук. Научные положения, выносимые на защиту, сформулированы правильно и обоснованно. Многочисленные высокого качества рисунки и графики хорошо иллюстрируют основные результаты и выводы. Автор проявил высочайшую квалификацию в математических и статистических методах решения обратных задач и обработки экспериментальных случайных сигналов.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и представленным в ней основным результатам и выводам.

Принимая во внимание отмеченную актуальность проведенных в работе исследований, новизну, научную и практическую значимость полученных результатов, считаю, что представленная диссертационная работа является значительным вкладом в развитие методологии изучения строения вещества, а представленная к защите работа удовлетворяет всем требованиям Постановления правительства Российской Федерации о порядке присуждения ученых степеней от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор - Волков Владимир Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 - "кристаллография, физика кристаллов".

Официальный оппонент

профессор кафедры физики твердого тела
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор физико-математических наук
119991 ГСП-1, Москва, Ленинские горы,
МГУ, физический факультет
тел. 8(495) 939-12-26
e-mail: vabushuev@yandex.ru

14 марта 2014 г.

В.А. Бушуев

Подпись профессора В.А. Бушуева заверяю
декан физического факультета МГУ, профессор



Н.Н. Сысоев