

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

(ИНЭОС РАН)

академик А.М. Музаров

"13" марта 2014 г.

Отзыв

ведущей организации на диссертацию

Волкова Владимира Владимировича

**"Спектроскопия и малоугловое рассеяние в решении обратных задач
исследования многокомпонентных систем",**

представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по
специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Диссертация В.В. Волкова посвящена разработке компьютерных методов химического анализа смесей химических соединений и исследования морфологии наночастиц в неупорядоченных системах различной природы. **Актуальность** исследования определена тем, что неуклонно растущая сложность фундаментальных и практических задач анализа делает разработку новых методов неизменно важной частью развития науки, так как только комплексное применение как можно более широкого спектра взаимодополняющих методов позволяет с необходимой надежностью устанавливать связи состав — структура — свойство.

Многие системы, структуру которых необходимо изучать, сохраняют свою функциональность в узком диапазоне изменения внешних условий и требуют для своего исследования неразрушающих физических методов. В представленной к защите работе автором выбраны два таких метода — спектроскопический анализ и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и

и нейтронов. Если первый метод дает исследователю информацию о химическом составе и типах химических связей, то второй позволяет характеризовать вещество на уровне надмолекулярной структурной организации, и в этом смысле они являются взаимодополняющими. Актуальность развития способов решения обратных задач в этих областях определяется тем, что экспериментально доступная информация от таких объектов, как неразделяемые смеси или растворы наночастиц, об исследовании которых идет речь в работе, обычно не содержит прямых данных о параметрах компонентов. Получение же информации о компонентах возможно только путем численного решения обратных задач, решение которых в силу плохой математической обусловленности неустойчиво, а зачастую и неоднозначно. Актуальность проведенных автором исследований обусловлена неудовлетворительными характеристиками известных на момент начала работы аналогичных разработок в области хемометрического анализа, небольшим допустимым числом компонентов и, что существенно, отсутствием анализа единственности и устойчивости решения.

В своей работе диссертант уделяет повышению надежности результатов особое внимание. Автор специально подчеркивает, что оценивание однозначности и стабильности решений должно входить в сам метод исследования. Развиваемая в диссертации **методология работы** основана на реализации цепочки: априорная модель (спектры компонентов или параметры формы частиц) — решение модельных задач — оценка стабильности их решений — решение реальной задачи. При этом развивающиеся методы позволяют прямо или косвенно учитывать априорную информацию и дополнительные ограничения, что составляет часть подхода в решении рассматриваемых обратных задач. В качестве дополнительных ограничений автор использует требования простоты компонентов решения. Это относится и к контурам спектров компонентов при анализе

неразделяемых смесей, и к формам наночастиц, рассчитываемым по данным малоуглового рассеяния.

О научной новизне полученных в работе результатов говорит то факт, что основные моменты алгоритмов спектроскопического анализа были опубликованы автором задолго до появления других процедур разделения многомерных сигналов, известных в настоящее время. Разработанные программы для анализа данных малоуглового нейтронного и рентгеновского рассеяния входят в известный во всем мире пакет ATSAS, что подтверждает не только новизну, но и свидетельствует о практической значимости результатов. Таким образом, можно сказать, что диссертанту удалось сделать значительный вклад в развитие численных методов аналитической химии и исследования структуры наносистем методом малоуглового рассеяния.

Из наиболее значимых новых результатов можно отметить следующее.

Разработаны алгоритмы и программы анализа аддитивных спектров смесей, способы оценки числа компонентов и способы оценивания надежности решений. Автор провел исследование ИК спектров смесей органических соединений, колебательных спектров жидкой воды и применил свои разработки для анализа и коррекции многомерных данных малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния. В результате были получены оболочечные модели формы 4-х фазной частицы рибосомы 70S *E-Coli* и распределение фаз в 2-х компонентной субъединице 30S *Thermus Thermophilus*.

Значительную часть работы занимает обсуждение результатов моделирования формы наночастиц по аналитическим данным интенсивности малоуглового рассеяния от тел с различными геометрическими формами. В результате показаны различные случаи единственности и устойчивости решений в зависимости от типа формы, определены параметры анизометрии простых геометрических форм, являющиеся пограничными для устойчивых решений. На основании результатов моделирования автором сделаны практические рекомендации для исследователей в данной области.

Новым научным результатом в работе является и найденное по данным малоуглового рассеяния от растворов различие между пространственной организацией макромолекул иммуноглобулина М и ревматоидного фактора человека. Примененный комплексный подход к исследованию, в которое были вовлечены методы электронного парамагнитного резонанса и масс-спектрометрии, позволил сделать более детальные выводы о причинах различия, которое заключается в большей гибкости периферийных фрагментов этих молекул.

Разработанные методы включают в себя приемы оценивания надежности решений, а сами алгоритмы разработаны с учетом обеспечения максимально возможной численной устойчивости. Достигнутое повышение устойчивости демонстрируется на модельных примерах и при обработке реальных данных, как при расчетах спектров компонентов, так и при определении формы белковых макромолекул и распределений по размерам наночастиц и мицелл.

Значимость результатов для науки и практических исследований подтверждается тем, что большинство разработанных методов успешно используется в организациях, занятых получением новых материалов и в институтах, занимающихся биологических систем. Разработанные методы анализа многокомпонентных смесей могут быть применены для разделения многомерных сигналов и за пределами области аналитической химии.

Выводы и положения, выдвигаемые на защиту, **соответствуют содержанию и структуре диссертационной работы**. С методической точки зрения спектроскопическая и структурная части объединены общим подходом к анализу устойчивости решений с применением статистических и эмпирических критериев, и тем, что разработанные программы используют общую библиотеку численных алгоритмов.

Диссертация и автореферат оформлены аккуратно, написаны понятным языком, каждый раздел сопровождается литературным обзором. Рисунки в

тексте хорошо иллюстрируют выводы, делаемые автором. Выводы соответствуют содержанию диссертации и тематике публикаций.

Автореферат соответствует структуре диссертации, представленным в ней результатам исследований и выводам.

По работе следует сделать следующие замечания.

1. В части, посвященной спектроскопическому анализу, автор не дает сравнения с результатами расчетов, полученных с помощью других алгоритмов, известных в настоящее время.

2. Таблица 1.4 с найденными данными состава смеси методом преобразования проектирования не вполне наглядна, для наглядности было бы уместно привести и рисунок со спектрами.

3. Для моделей молекул на рисунках 2.41 и 2.42 не приводится сравнения кривых малоуглового рассеяния.

4. В разделе 1.3.5, посвященном анализу числа компонентов в данных малоуглового рассеяния не приведено название белкового комплекса, который был исследован и не приведены конечные структурные результаты.

5. Из подписи и обсуждения рисунка 2.43 непонятно, почему малая величина контраста плотности приводит к большим отклонениям модельной интенсивности от экспериментальной.

6. Некоторые рисунки трудны для восприятия. В частности, на рисунке 1.11 в диссертации и 6 в автореферате не видно поведение графика статистики для первых двух кривых.

7. Текст Приложения очень краток. По нему не виден большой объем проделанной автором работы по разработке программного обеспечения и методическое единство разработок.

8. В тексте диссертации не окончено предложение в конце абзаца на странице 159. В рисунке 2.35 приведена подпись на английском языке. В автореферате неверна ссылка на другой рисунок в подписи под рисунком 8.

Указанные недостатки не снижают общую высокую оценку работы.

Учитывая сказанное выше, можно сделать вывод, что диссертационная работа В. В. Волкова выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, связанную с разработкой, теоретическим и экспериментальным обоснованием и практической реализацией разработанных методов анализа. Работа включает подробное рассмотрение методических подходов и критический анализ результатов исследований различных образцов. В работе сделаны важные для практики методические рекомендации.

Тема 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.

Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость результатов можно сделать вывод, что представленная диссертационная работа является серьезным вкладом в развитие комплекса методов 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 ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 — "Кристаллография, физика кристаллов".

Диссертационная работа В.В. Волкова "Спектроскопия и малоугловое рассеяние в решении обратных задач исследования многокомпонентных систем" обсуждена, отзыв заслушан и утвержден на заседании семинара лаборатории физической химии полимеров Института элементоорганических

соединений им. А.Н. Несмеянова РАН 13 марта 2014 года (**протокол № 42 от 13 марта 2014 г.**)

Отзыв составили:

в.н.с., д.ф.-м.н.
профессор

Василевская Валентина Владимировна

тел. 499-783-3273
vvvas@ineos.ac.ru

в.н.с., д.х.н.

Гринберг Валерий Яковлевич

тел. 499-135-0728
grinberg@ineos.ac.ru

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН)
адрес: ул. Вавилова д.28, 119991, г. Москва