

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу **Нураевой Аллы Сергеевны** «Формирование микрокристаллов производных аминокислот и их локальные пьезоэлектрические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

В диссертационной работе Нураевой Аллы Сергеевны для микротрубок энантиомеров дифенилаланина, их композитов с наночастицами оксидов Si, Ti и Zn, а также кристаллов производных аминокислот с остатками *орто*-дикарборанов исследованы особенности роста и пьезоэлектрические свойства. Работа, идеологически и методически близка недавним диссертациям коллег Аллы Сергеевны (Васильева Семена Григорьевича, Васильевой Дарьи Сергеевны) а отличается объектами исследований. Такое многоголосие, на мой взгляд, является хорошим свидетельством актуальности темы диссертации.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списков сокращений и условных обозначений и цитируемой литературы из 200 наименований. В каждой главе сформулированы выводы. Результаты диссертации изложены ясным и грамотным с профессиональной точки зрения языком, последовательно и достаточно логично.

В первой главе рассмотрены широко известные неорганические и органические пьезоэлектрики. Даны представления о хиральности и особенности физических свойств кристаллов, состоящих из хиральных молекул. Отмечено, что большинство производных природных аминокислот образуют кристаллы с нецентросимметричной элементарной ячейкой, которые обладают пьезоэлектрическими свойствами. Показано, что дипептид дифенилаланин (FF) состоит из остатков аминокислот L- или D-конфигурации и формирует нанотрубки с ключевым мотивом построения шести мономеров FF в кольца. Также отмечено, что интерес к производным аминокислот, содержащим остатки орто-дикарборанов обусловлен тем, что эти объемные неполярные фрагменты отличаются химической, термической и электрохимической стабильностью, и производные дикарборанов в последние годы находят широкое применение при конструировании жидких кристаллов, материалов с фотоэмиссионными и люминесцентными свойствами, а также молекулярных устройств.

Вторая глава рассматривает примененные в работе экспериментальные установки, методики, а также параметры исследуемых образцов. В качестве последних взяты микротрубки FF L- и D-конфигураций, композитные микротрубки FF с наночастицами и энантиомерно чистые производные аминокислот, содержащие остатки орто-дикарборанов.

Третья глава с оригинальными и новыми результатами, посвящена сравнению морфологии, особенностям роста, пьезоэлектрических свойств микротрубок энантиомеров FF. Подробно рассмотрены энантиомеры FF L- и D-конфигурации. Оказалось, что при меньшей скорости роста микротрубки L-FF вырастают в два раза длиннее микротрубок D-FF. Рассчитаны энергии взаимодействия колец из шести мономеров для L-FF и D-FF, предложен механизм образования различий в кинетике роста микротрубок энантиомеров FF. Сравнение

измеренных пьезоэлектрических свойств L-FF с известными свойствами энантиомера D-FF показало, что микротрубки энантиомеров обладают близкими значениями пьезоэлектрического отклика.

В четвертой главе приводятся оригинальные результаты исследований морфологии и кинетики роста, а также пьезоэлектрических свойств композитных микротрубок FF с наночастицами оксидов металлов и кремния. Исследована кинетика роста микротрубок FF в присутствии наночастиц оксидов и предложена модель формирования полостей в композитных микротрубках. Полученные для композитных микротрубок FF результаты демонстрируют возможность модификации их пьезоэлектрических свойств с помощью наночастиц оксидов.

Пятая глава содержит результаты оригинальных исследований морфологии и пьезоэлектрических свойств кристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот, а также анализу влияния функциональных групп на пьезоэлектрическую активность кристаллов. Систематические измерения пьезоэлектрических свойств монокристаллов ряда новых дикарборан-содержащих производных аминокислот позволили обнаружить соединения, обладающие рекордной пьезоэлектрической активностью. Установлена связь пьезоэлектрических свойств монокристаллов родственных соединений с молекулярной упаковкой, ориентацией водородных связей в кристаллической решетке и структурой аминокислотного остатка.

Научная новизна работы Нураевой А.С. состоит в следующем:

1. Впервые проведен сравнительный анализ кинетики роста, морфологии, кристаллической структуры и пьезоэлектрических свойств энантиомеров FF.
2. Рассчитаны энергии взаимодействия колец из шести мономеров для энантиомеров FF, и предложен механизм возникновения различий в кинетике роста микротрубок.
3. Впервые изучена кинетика роста микротрубок FF в присутствии наночастиц оксидов, и предложен механизм формирования полостей в микротрубках за счет взаимодействия растущих нанотрубок с наночастицами.
4. Исследованы локальные пьезоэлектрические свойства композитных микротрубок FF с наночастицами оксидов.
5. Впервые измерены эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты монокристаллов ряда дикарборан-содержащих производных аминокислот.
6. Проведен анализ связи пьезоэлектрических свойств монокристаллов с их структурой и молекулярной упаковкой.

Теоретическая значимость:

1. Выявленные различия в кинетике роста микротрубок энантиомеров FF отнесены за счет различия энергии взаимодействия колец из шести мономеров при радиальной агрегации.
2. На основе исследования кинетики роста композитных микротрубок FF с наночастицами предложен механизм формирования полостей в микротрубках, вызванных взаимодействием растущих нанотрубок с наночастицами.
3. Выявлена связь пьезоэлектрических свойств кристаллов ряда родственных соединений с особенностями их структуры и молекулярной упаковки.

Результаты, полученные в ходе диссертационной работы, прошли **апробацию**, были представлены на международных и всероссийских конференциях, опубликованы в статьях в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

По диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. стр.5, третий абзац. Впервые появившаяся аббревиатура FF не соответствует расшифровке «дипептид дифенилаланин».

2. стр.5, третий абзац. Не совсем понятен термин "выдающиеся" свойства. Что имеет ввиду автор: очень прочные, сильно нелинейные, с аномально большим для органических сегнетоэлектриков пьезокоэффициентом,...

3. стр.5, третий абзац. До модификации свойства были выдающимися, после модификации они таковыми и остались. Т.е., цель модификации с помощью карборанов - придать материалу высокую термическую и электрохимическую стабильность?

4. стр.6

В разделе «актуальность исследования» интересно было бы познакомить с нерешенными вопросами, белыми пятнами, в области диссертационного исследования. Какие фундаментальные проблемы не решены, какие практические применения будут интересны, - все это стоило бы описать в разделе про "актуальность исследования"

Непосвященному читателю не ясно также, почему в качестве модификаторов были выбраны наночастицы оксидов (Мне это осталось неясно и после прочтения всей диссертации).

В связи с этим "актуальность исследования" кажется, по крайней мере, на первых страницах, слабо обоснованной.

5. стр.8

Положения 1 и 2 сформулированы в излишне общей форме.

Что подразумевается под термином "кинетика": скорость роста или какие-то еще параметры?

6. стр. 18, последний абзац.

Цитата: «Принцип работы биосенсоров основан на определении сдвига резонансной частоты пьезоэлектрика при нанесении вещества на поверхность сенсора за счет изменения веса последнего».

Получившийся нонсенс, по-видимому, недосмотр. Вместо "пьезоэлектрика" должно стоять "сенсора"

7. стр. 51

В формуле 2.7. пропущен знак равенства.

8. стр. 58, абзац с выводами по разделу 3.1, последнее предложение: «Следовательно, наблюдаемое различие должно объясняться особенностями в кинетике роста микротрубок энантиомеров FF».

В этой завершающей фразе нет ничего конструктивного. Интересно было бы здесь сказать что-нибудь по сути. Согласны ли вы, например, с таким выводом. Можно предположить, что у длинных, левых трубок барьер кристаллизации меньше, чем у коротких, правых (например, из-за разницы в поверхностных энергиях). Поэтому в будущем стоит сравнить вклад состава растворителя, температуры в кинетику роста левых и правых трубок.

9. стр. 58

Мне кажется, автор немного злоупотребляет термином "кинетика роста". Нельзя ли вместо «одинаковая кинетика роста» говорить «растут одинаково»? Если нет, какой конкретный смысл вкладывается в термин «кинетика»?

10. стр. 58-59

«Следует также отметить, что средняя скорость роста микротрубок L-FF составляет около 0,5 мкм/с, что почти в 4 раза меньше средней скорости роста микротрубок D-FF (около 2 мкм/с).»

Это плохо согласуется с Таблицей 3.1. Там левые (L) трубки длиннее правых (D). Или резюме раздела 3.1. о том, что условия роста были одинаковыми (в частности, время высыхания капель с левыми и правыми трубками было одинаковым) удаляет от истины?

По Таблице 3.1 короткие трубки толще длинных. Можно ли говорить, что в среднем объем коротких (D) близок к объему длинных (L) трубок? Если брать данные таблицы, то средние объемы отличаются примерно на треть. Но, поскольку диаметр определяется с большой ошибкой, эти объемы могут и совпадать.

11. стр. 59

Данные Рис.3.3 не согласуются с данными Таблицы 3.1. Почему?

12. стр. 66, 3 абзац.

«Таким образом, микротрубки L-FF должны иметь большую длину, но при этом меньший диаметр по сравнению с микротрубками D-FF. Полученные выводы согласуются с экспериментальными результатами (Таблица 3.1).»

Этот вывод конфликтует с результатами на рисунке 3.3.

13. стр. 68 на рис.3.9, стр.79 на рис.4.8, стр.80 на рис.4.9.

По-видимому, неверно указан горизонтальный масштаб в 500 микрон.

14. стр.70, 3.6. Краткие выводы

«1) Микротрубки L-FF вырастают на 45% длиннее микротрубок D-FF при одинаковых условиях. При этом диаметры микротрубок обеих энантиомерных конфигураций близки по значениям.»

Не удачная, на мой взгляд, формулировка: по таблице 3.1, L трубки примерно в 2 раза длиннее и на 15% тоньше (по площади это на 33% меньше).

И общее замечание: первый и четвертый вывод плохо согласуются со вторым.

15. стр. 76

Разметка вертикальной оси на рис. 4.5.(в) неудачная, она начинается со значений 0.2!

16. стр. 76-77

«Поскольку размер наночастиц значительно больше диаметра индивидуальных нанотрубок,...»

Не очень удачный, по крайней мере, с ошибкой сформулированный аргумент. Частицы имеют диаметр десятки нанометров, а трубки – порядка микрона.

17. стр. 96, Заключение.

L трубки растут долго и медленно, а D трубки – коротко и быстро. Каковы основные причины таких разных кинетик роста?

Заключение по диссертации А.С. Нураевой.

Содержание диссертации соответствует Паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, пункт 1 – «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления». Автореферат диссертации соответствует ее содержанию и отражает полученные результаты.

Диссертация Нураевой А.С. «Формирование микрокристаллов производных аминокислот и их локальные пьезоэлектрические свойства» является законченной научно-квалификационной работой. Выводы диссертации достаточно обоснованы.

Замеченные недостатки не умаляют общей научной значимости.

Работа отвечает критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Нураева А.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Старший научный сотрудник
лаборатории физико-химических
свойств полупроводников,
доктор физико-математических наук
(01.04.01 Приборы и методы экспериментальной физики)

30.04.2019



Александр Витальевич Анкудинов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.
Адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
Телефон: (812) 297-2245
Факс: (812) 297-1017
Электронная почта: alexander.ankudinov@mail.ioffe.ru



Анкудинова А.В.
Подпись _____ удостоверяю
Зав. канцелярией _____
ФТИ РАН 30.04.2019