ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Н*ураевой Аллы Сергеевны «Формирование кристаллов производных аминокислот и их локальные пьезоэлектрические свойства»,* представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Одной из основных материаловедческих проблем является проблема синтеза материалов с прогнозируемыми физическими свойствами, удовлетворяющими потребностям различных областей техники. В последнее время все более востребованными становятся биосовместимые функциональные материалы. К их числу можно отнести структуры, синтезированные на основе природных аминокислот и их производных, таких как микротрубки энантиомеров дифенилаланина и монокристаллы дикарборан-содержащих производных аминокислот. Эти химические соединения достаточно хорошо известны, однако проблемы, связанные с пониманием процессов формирования из них кристаллов и их агломератов, анализом их кристаллической структуры, морфологии и определением их электромеханических свойств существуют до настоящего времени.

Эти проблемы в известной степени препятствуют практическому применения соединений на основе природных аминокислот в качестве биосовместимых электромеханических преобразователей.

Поэтому диссертация Нураевой А.С., **целью** которой стало исследование кинетики роста номинально чистых и модифицированных включениями наночастиц микротрубок энантиомеров дифенилаланина, а также исследование их локальных пьезоэлектрических свойств безусловно, является актуальной, как для физики конденсированного состояния, так и для развития технологии функциональных материалов.

В ходе работы над диссертацией были решены следующие задачи:

1) Исследована кинетика роста и морфология микротрубок энантиомеров дифенилаланина, в том числе композитных с наночастицами оксидов.

2) Измерены эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты чистых и композитных микротрубок дифенилаланина.

3) Измерены эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты монокристаллов ряда дикарборан-содержащих производных аминокислот.

4) Изучена связь структуры производных аминокислот и молекулярной упаковки их монокристаллов с величиной пьезоэлектрической активности.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, содержащего 200 наименований. Объём диссертации насчитывает 120 страниц машинописного текста, включая 48 рисунков и 9 таблиц.

Работа **хорошо апробирована**. Ее основные результаты были представлены на 11 международных и российских конференциях и семинарах, опубликованы в 22 научных трудах, 5 из которых входят в число рекомендованных ВАК РФ.

Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния». Ее автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации и адекватно отражает полученные в работе результаты.

Во ***введении*** соискателем обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и поставлены основные задачи, определены объекты исследования, отмечены новизна и практическая ценность полученных результатов. Отмечен личный вклад автора. Изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о публикациях, апробации работы, ее структуре и объеме.

Первая глава содержит литературный обзор по теме диссертации. Представлены общие сведения о материалах, обладающих пьезоэлектрическим эффектом. Описана структура и основные физические свойства дипептида дифенилаланина, состоящего из остатков аминокислот L- или D-конфигурации. Отмечено, что это соединение способно формировать нанотрубки путем «самосборки».

Изложены данные о производных аминокислот, содержащих остатки ортодикарборанов, которые могут образовывать монокристаллы, отличающиеся высокой химической, термической и электрохимической стабильностью, благодаря чему представляются перспективными для практического применения.

Во второй главе описаны методы получения микротрубок дифенилаланина L- и D-конфигураций, а также композитных материалов на основе микротрубок дифенилаланина и наночастиц диоксида кремния, оксида алюминия и оксида цинка.

Дано подробное описание применяемых в работе экспериментальных методик, использованных автором для изучения структуры, и локального пьезоэлектрического эффекта.

В третьей главе обсуждаются результаты исследования кинетики роста микротрубок энантиомеров дифенилаланина, их мофология и пьезоэлектрические свойства. Обнаружено, что микротрубки L-конфигураций вырастают приблизительно в два раза длиннее микротрубок D- конфигураций. Для них, как и микротрубок D-конфигурации отмечен скачкообразный рост, причем «скачки роста» нерегулярны. Для микротрубок обоих энантиомеров дифенилаланина наиболее высокая скорость роста наблюдается на начальном этапе, а впоследствие происходит ее снижение. Максимальная скорость роста микротрубок L- дифенилаланина достигала 6,9 мкм/с, а для микротрубок D- дифенилаланина она не превышала 3,5 мкм/с.

Сравнение кристаллической структуры микротрубок L- и D- дифенилаланина показало, что они имеют близкие параметры ячеек, однако группы симметрии различаются – *P*61 для L- и *P*65 для D- дифенилаланина. Эти группы различаются направлением вращения оси симметрии 6 по- рядка, что приводит к различному закручиванию нанотрубок.

Для объяснения обнаруженных различий в кинетике роста микротрубок L- и D- конфигураций были рассчитаны полные энергии колец из двух и шести мономеров дифенилаланина при продольной и радиальной агрегации. Установлено, что изменение энергии кольца при смещении одного из мономеров в любом направлении практически одинаково в случае обоих конфигураций. При сближении двух колец формировалась потенциальная яма. Найденное равновесное расстояние между кольцами при продольной и радиальной агрегации близко к параметрам ячеек микротрубок. Величины энергии взаимодействия при продольной агрегации практически одинаковы для L- D- дифенилаланина. Однако при радиальной агрегации абсолютное значение энергии взаимодействия для L- дифенилаланина примерно на 25% меньше, чем для D- дифенилаланина, что объясняет наблюдаемые различия в кинетике роста микротрубок.

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

Четвертая глава содержит данные о кинетике роста микротрубок энантиомеров дифенилаланина с наночастицами оксидов алюминия, цинка и кремния, их мофологии и пьезоэлектрических свойствах.

Результаты исследований показали, что включения наночастиц не влияют существенно на процесс формирования микротрубок. Установлено, что наночастицы локализованы, либо на поверхности микротрубок, либо внутри. При этом они заметно нарушают плотную упаковку индивидуальных трубок.

Включения наночастиц SiO_2 и TiO_2 заметно увеличивают длину микротрубок без существенного изменения диаметра.

Для всех композитных микротрубок с наночастицами наблюдался нерегулярный скачкообразный рост, скорость которого зависит от химического состава наночастиц. Для наночастиц ZnO скорости роста достигали 1,4 мкм/с, для TiO_2 –5,5 мкм/с, а для SiO_2 – 0,6 мкм/с.

Обнаружено, что величина пьезоэлектрического коэффициента в случае композиционных материалов заметно меньше, чем для номинально чистых микротрубок дифенилаланина. Выявлена зависимость латерального пьезоэффекта от размера наночастиц. Более крупным наночастицам соответствует меньший пьезоэффект. Автор связывает это с увеличения пористости микротрубок.

Пятая глава посвящена исследованиям морфологии и пьезоэлектрических свойств группы кристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот.

Получена совокупность данных о пьезоэлектрических свойствах исследуемых материалов.

Установлена связь пьезоэлектрических свойств монокристаллов родственных соединений с молекулярной упаковкой, ориентацией водородных связей в кристаллической решетке и структурой аминокислотного остатка.

На основании проведенных экспериментальных исследований соискателем получен ряд важных, принципиально ***новых результатов***:

1. Установлено, что микротрубки энантиомеров L - дифенилаланина и D- дифенилаланина обладают близкими значениями пьезоэлектрических коэффициентов.
2. Экспериментально показано, что полости, образующиеся в структуре микротрубок дифенилаланина с наночастицами оксидов алюминия, кремния и цинка, приводят к уменьшению эффективного пьезоэлектрического коэффициента вдоль полярной оси. В микротрубках с наночастицами пьезоактивного оксида цинка возникает радиальный пьезоэлектрический отклик.
3. Показано, что величины эффективных пьезоэлектрических коэффициентов монокристаллов ряда дикарборан-содержащих производных аминокислот зависят от молекулярной упаковки, ориентации водородных связей и структуры боковой цепи аминокислот.

Отметим, что полученные в работе результаты представляются **достоверными**, а выводы и основные положения, выносимые на защиту - **обоснованными**, что, в частности обеспечивается использованием апробированных экспериментальных методик, воспроизводимостью полученных результатов и их соответстви-

ем основным законам физики твердого тела, а также известным литературным данным.

Диссертация *Нураевой А.С.* имеет важное ***практическое значение***.

Наиболее значимыми практическими результатами на наш взгляд являются:

- лабораторная технология получения микротрубок энантиомеров дифенилаланина модифицированных наночастицами оксидов алюминия, кремния и цинка.
- совокупность экспериментальных данных относительно пьезоэлектрических свойств монокристаллов ряда дикарборан-содержащих производных аминокислот.

Эти результаты могут быть востребованы в лабораториях и научных центрах занимающихся проблемами технологии наноматериалов и электронной техники. В частности, это могут быть: ФТИ им. Иоффе РАН (г. С.-Петербург), Московский технологический университет (МИРЭА) и др.

Вместе с тем, работа не лишена ***недостатков***, некоторые из которых отмечены ниже.

1. На стр. 37 среди выводов по результатам главы 1 можно прочитать: «Биоорганические пьезоэлектрики имеют широкое применение в биомедицинских и микроэлектромеханических областях». Однако каких либо примеров такого применения в диссертации не приведено.
2. На стр. 39 представлена таблица «Параметры наночастиц, использованных для создания композитных микротрубок». Однако каких либо сведений о кристаллической структуре и физических свойствах этих частиц нет. Вместе с тем, очевидно, они оказывают определенное влияние на электромеханические свойства микротрубок энантиомеров дифенилаланина модифицированных этими наночастицами.
3. Неравномерный рост микротрубок D- дифенилаланина автор связывает со «степенью пересыщения в области растущего конца, которая циклически меняется в процессе роста» (стр. 59). Заметим, что физические предпосылки «циклического пересыщения» не очевидны и их следовало бы пояснить.
4. На стр. 62 есть раздел «Моделирование роста микротрубок энантиомеров FF». Однако, модель не приведена, возможные допущения, сделанные в ней, и границы ее применения не обсуждается.
5. На стр. 92 обсуждается структура монокристаллов ряда дикарборан-содержащих производных аминокислот. Поскольку сведения о структуре получены экспериментально, то на наш взгляд было бы целесообразно привести в диссертации и исходные рентгенограммы.
6. Автор использует в своей квалификационной работе не устоявшийся термин «пьезоотклик», который часто встречается в современной периодической литературе, но отсутствует в справочной. Смысл этого термина однозначно не определен. Поэтому, следовало бы, либо определить его в диссертации, либо пользоваться общепринятой терминологией.
7. В текст диссертации встречаются ошибки. Так, например, с ошибкой записана формула 2.7 на стр. 51.

Вместе с тем, сделанные замечания не уменьшают ценность работы и не влияют на ее основные выводы и защищаемые положения. Диссертация Н*ураевой А. С.* по актуальности, новизне, масштабу проведенных в ней исследований и по совокупности полученных результатов отвечает критериям п. 9 и другим требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, ут-

вержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 N 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Н*ураева Алла Сергеевна*, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

д.ф.-м.н., по специальности 01.04.07,
профессор Леонид Николаевич Коротков

29. 04. 2019 г.

Леонид Николаевич Коротков - профессор кафедры физики твердого тела федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ВГТУ).

Раб. телефон: 4732 46 66 47
Электронный адрес: *l_korotkov@mail.ru*

Адрес организации: 394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 14, ФГБОУ ВО ВГТУ.

Подпись Короткова Л.Н. удостоверяю
Ученый секретарь ученого совета ВГТУ Трофимов В.П.