

Отзыв официального оппонента на диссертацию
Волкова Владимира Владимировича
**"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

Диссертация В.В. Волкова посвящена развитию алгоритмов и программного обеспечения, предназначенного для изучения состава и строения веществ сложного состава, которые требуют применения неразрушающих способов исследования. В диссертации рассмотрены два из таких методов исследования: спектроскопический анализ состава неразделяемых систем смесей химических соединений и способы определения морфологических параметров наноразмерных частиц как в полидисперсных смесях, так и в образцах, содержащих одинаковые по форме частицы, в частности, биомакромолекулы.

Актуальность темы исследования определяется, прежде всего, необходимостью постоянного развития методов изучения строения разрабатываемых сегодня материалов, сложность состава которых привела к необходимости использования комплексных подходов к исследованию связей структура — свойство. Успешное решение этой задачи возможно только при анализе результатов, полученных альтернативными и взаимодополняющими методами исследований, основанных на применении различных физических воздействий на изучаемые объекты. Как правило, математическая неустойчивость решений соответствующих обратных задач, связанная с их возможной неоднозначностью и плохой математической обусловленностью требует не только тщательной проработки алгоритмов и выработки методических рекомендаций по их использованию. В представленной к защите диссертации этому моменту автор уделяет значительное внимание и подчеркивает его ключевое значение, которое обуславливает **общую методологию работы**. При решении реальных задач для оценивания стабильности получаемых результатов автор рекомендует проведение предварительного моделирования, которое должно не просто дополнять, но являться частью методологии решения обратных задач.

Объектами исследований в диссертационной работе являются смеси, физико-химическое разделение которых невозможно по ряду причин и системы, содержащие наночастицы или наноразмерные неоднородности различной природы. Анализ смесей проводится путем математического расчета контуров спектров компонентов по набору экспериментальных данных. Структурный анализ смесей наночастиц осуществляется

путем обработки данных малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, в результате которого получают распределения по размерам в полидисперсных системах, структурные модели многокомпонентных биомакромолекул по многомерным данным с вариацией контраста. Предложенные методы применены и для поиска моделей однокомпонентных макромолекул, форму которых невозможно получить другими способами. Разработанные алгоритмические подходы спектроскопического анализа применены и для обработки данных малоуглового рассеяния, что определило **внутреннее единство структуры работы**. Предложенные методические подходы объединяет проводимый анализ устойчивости и однозначности решений.

Работу алгоритмов автор демонстрирует решениями модельных примеров с подробным обсуждением особенностей решений. Для оценивания надежности результатов автор предложил ряд процедур, основанных на сравнении решений с применением статистических и эмпирических критериев сходства и различия, а сами решения получать путем варьирования начальных параметров спектральных контуров, структурных моделей, а также параметров метода поиска. Данный подход представляется для рассматриваемых задач вполне обоснованным, так как аналитические оценки дисперсии решений, если и существуют, на практике оказываются слишком завышенными и часто не отражают реальный разброс получаемых моделей.

Обоснованность и достоверность представленных в работе результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации подтверждается в работе проверкой всех разработанных автором подходов на модельных примерах различной сложности. При анализе данных малоуглового рассеяния от белков полученные модели молекул или их компоненты сравниваются с известными кристаллическими структурами, если такая информация существует. Автор демонстрирует, что при спектроскопическом анализе модельных смесей рассчитанные спектральные контуры показывают хорошее согласие с априори известными.

Алгоритмы анализа спектроскопических данных были разработаны автором до появления аналогичных общедоступных процедур. Методы анализа данных малоуглового рассеяния разрабатывались также в течение длительного времени и во многом являются пионерскими. Это обуславливает **научную новизну** полученных результатов.

Автором работы получены основные результаты в области методов спектроскопического анализа смесей и сделан значительный вклад в развитие методологии интерпретации данных малоуглового рассеяния. В тексте диссертации достаточно полно представлены ссылки на источники, откуда автор заимствует материалы

или отдельные результаты. В необходимых местах текста диссертации отмечены идеи и разработки, принадлежащие соавторам.

Поставленные цели и задачи, сформулированные во введении, соответствуют полученным результатам.

Разработаны алгоритмы и программы для анализа наборов аддитивных спектров смесей, включающие оценку числа компонентов, расчет контуров их спектров и способы оценивания устойчивости решений. Представленные подходы применены для анализа ИК спектров смесей органических соединений, колебательных спектров жидкой воды, анализа серий измерений интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния, в частности, для коррекции данных малоуглового нейтронного рассеяния с вариацией контраста, по которым были в результате построены структурные модели 4-х фазных частиц рибосомы 70S *E-Coli* и 2-х фазных 30S *Thermus Thermophilus*.

Автором проведено большое количество модельных расчетов форм наночастиц по данным малоуглового рассеяния, продемонстрированы единственность и устойчивость решений в зависимости от типа формфактора и определены параметры анизометрии простых геометрических форм, являющиеся пограничными для устойчивых решений. Полученные выводы чрезвычайно полезны для исследователей в данной области, так как снабжают их информацией о возможных ошибках при решении конкретных задач.

С помощью развитых и усовершенствованных автором алгоритмов поиска структурных моделей частиц по данным малоуглового рассеяния от раствора проведено подробное сравнительное исследование морфологии частиц иммуноглобулина М и ревматоидного фактора человека. Найденное в результате различие между макромолекулами, заключающееся в меньшей заселенности периферийных участков ревматоидного фактора дополнено исследованием гибкости периферийных фрагментов методами электронного парамагнитного резонанса и масс-спектрометрии.

Автором модифицирован алгоритм поиска размерных распределений частиц по данным малоуглового рассеяния и на решении реальной задачи показано достигнутое повышение устойчивости решений.

Довольно широкий спектр применений разработанных подходов, который отражен как в тексте работы, так и в списке работ автора, демонстрирует **важное значение выводов и рекомендаций**, полученных в диссертации, для науки и практики.

Представленные в диссертации **выводы и положения, выдвинутые на защиту, соответствуют содержанию текста и его структуре**. Обе части, спектроскопическая и структурная, объединены общим методологическим подходом, который включает анализ устойчивости решений с применением статистических и эмпирических

критериев. Общим в диссертационной работе является и то, что большинство разработанных программ, как отмечает автор, основаны на разработанной им единой библиотеке алгоритмов.

Анализ списка литературы показывает его соответствие содержанию диссертации, как по содержанию, так и по качеству. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 63 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, внесенных в Перечень журналов и изданий, утвержденных Высшей аттестационной комиссией. Большое количество работ с участием автора опубликовано в ведущих зарубежных журналах, а часть программного обеспечения находится в свободном доступе в сети Интернет и широко используется исследователями во всем мире. Результаты работы прошли апробацию на более чем 30-ти Российских и зарубежных научных конференциях.

Не вызывает сомнения, что полученные результаты найдут применение во многих лабораториях, занятых исследованием новых материалов, которые требуют применения неразрушающих методов анализа, в организациях, разрабатывающих композитные сложноорганизованные вещества, в биологических исследованиях макромолекул и их комплексов. Предложенные методические разработки, направленные на изучение неполностью упорядоченных систем, являются важным дополнением к кристаллографическим методам исследования высокоорганизованного вещества.

Тексты диссертации и авторефера оформлены аккуратно, количество опечаток невелико. Стиль изложения материала достаточно последователен, работа написана ясным языком, читается с интересом, все описываемые автором выводы сопровождаются наглядными иллюстрациями и таблицами. Общие выводы соответствуют представленному материалу и тематике публикаций.

Объем работы, степень проработки методической части, широта затронутых и решенных проблем, обоснованность выводов и позволяют сказать, что данная работа представляет собой законченное исследование, как с методической, так и с практической точек зрения.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, сформулированные в ней основные идеи и выводы.

Однако, несмотря на положительное впечатление от работы хотелось высказать ряд критических замечаний

1. Название работы не вполне удачно, оно слишком общее. По названию трудно судить о конкретных областях применения результатов.

2. Сформулированная цель работы претендует на единство методологического подхода, развитого в работе. Было бы уместным отразить связь между общими моментами предложенных методов спектроскопического и структурного анализа данных.

3. Недостаточно полно сформулирована научная новизна результатов. Не отражено, что алгоритмы анализа спектроскопических данных были разработаны автором до появления других общедоступных процедур и что методы анализа данных малоуглового рассеяния во многом являются пионерскими.

4. Автору было бы желательно показать применимость статистических и других критериев оценки устойчивости решений с точки зрения общей методологии, объединив полученные частные результаты.

5. В текст диссертации можно было включить результаты малоугловых исследований и других систем, по данным, опубликованным с участием автора. Эти работы отражены в списке публикаций, но конкретные результаты почему-то не отражены в тексте.

7. Приложение в диссертации слишком кратко, хотелось бы более подробного описания разработанного пакета алгоритмов. Из приведенного в Приложении перечня программ не виден большой объем проделанной автором работы.

6. В тексте диссертации и автореферата присутствует несколько опечаток, в частности, неверна ссылка на рисунок 7 в подписи под рисунком 8 в автореферате.

Указанные недостатки не влияют на общую высокую оценку работы. Диссертация В. В. Волкова представляет собой законченную научно-квалификационную работу, теоретические и практические аспекты которой можно квалифицировать как новое достижение в области исследования состава и структуры вещества с помощью неразрушающих методов. Большой значение имеет и методологический аспект работы, в котором особое внимание уделяется анализу надежности решений.

Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость считаю, что представленная диссертационная работа является значительным вкладом в развитие методологии изучения строения вещества. Значимость такого вклада будет все более возрастать по мере усложнения структуры новых материалов и необходимости оперативного и надежного установления связей структура - свойство. Таким образом, 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".

Официальный оппонент,
профессор,
начальник Отделения кристаллографии и материаловедения
Курчатовского НБИКС-центра НИЦ «Курчатовский институт»,
доктор химических наук

 / С. Н. Чвалун /

123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1. НИЦ "Курчатовский институт",
Отделение кристаллографии и материаловедения.
Тел. 7-499-196-74-60, эл. почта: s-chvalun@yandex.ru

Подпись С.Н. Чвалуна заверяю
Главный Ученый секретарь
НИЦ Курчатовский институт

В.И. Ильгисонис

