

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Еурова Даниила Александровича

«Нанокompозитные материалы и структуры на основе монодисперсных сферических пористых частиц кремнезема для фотоники и тераностики»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности

01.04. 07 - «физика конденсированного состояния»

Диссертационная работа Даниила Александровича Еурова посвящена методам синтеза и экспериментальному исследованию пористых наночастиц окиси кремния и структур на их основе. Автором диссертации использованы химический синтез коллоидных наночастиц, химическое управление процессом их агрегации с последующим формированием структур типа фотонных кристаллов и фотонных стекол при высаживании наночастиц на подложку, заполнение пор, формирование наночастиц типа «ядро-оболочка» и проведены комплексные исследования подготовленных образцов, в том числе направленные на оценку их применимости для медицинской диагностики и терапии. Сочетание этих трех элементов – синтеза, исследований и оценки практической применимости и определяет значительность рассматриваемой диссертации.

Актуальность темы диссертации

Пористые среды, в том числе на основе окиси кремния, достаточно давно и успешно применяются в науке и технике и, тем не менее, в последние годы наблюдается повышенный интерес к пористым наноструктурам из этого же материала. Этот интерес, в первую очередь, связан с медицинским применением таких наноструктур в качестве целевого переносчика лекарственных препаратов, агента, позволяющего диагностировать и локализовать область

заболевания, в первую очередь опухолей, и, наконец, агента, позволяющего обеспечить локальное воздействие на область заболевания – термическое, оптическое, радиочастотное. Помимо этого, существенная область использования таких наноструктур связана с фотоникой, катализом, разработкой селективных адсорбентов и рядом других применений. Однако технология синтеза пористых частиц до настоящего времени развита недостаточно. Аналогично, недостаточно изучены свойства пористых частиц, существенные для упомянутых приложений. Таким образом, можно заключить, что тема представленного Д.А. Еуровым диссертационного исследования «Нанопозитивные материалы и структуры на основе монодисперсных сферических пористых частиц кремнезема для фотоники и тераностики» является актуальной.

Содержание диссертационной работы

Общий объем диссертации составляет 133 страницы, включая 50 рисунков и 6 таблиц. В него входят введение, 4 главы, заключение, список публикаций автора по теме диссертации и список цитируемой литературы, последний включает 125 наименований.

Во введении кратко освещено современное состояние проблемы, сформулированы цель исследования и обоснована его актуальность, охарактеризована научная новизна, приведены выносимые на защиту положения и представлена информация об апробации работы и публикациях автора диссертации.

Первая глава является обзорной. Здесь автор диссертации рассматривает существующие методы получения наночастиц окиси кремния, как сплошных, так и пористых, фотонных кристаллов (синтетических опалов) на основе таких наночастиц и не имеющих дальнего порядка структур – фотонных стекол – на этой же основе. В обзоре представлена литературная информация о свойствах рассматриваемых структур, также кратко освещаются их применения в медицине. Сюда входят адресная доставка лекарств, диагностика и комбинация этих двух функций, для которой в последние годы используется термин тераностика.

Во второй главе Д.А. Еуровым представлены использованные при выполнении работы методики синтеза различных типов коллоидных наночастиц окиси кремния и методики их организации в структуры типа фотонных кристаллов и фотонных стекол с различной степенью разупорядоченности. Здесь, также, уделяется внимание заполнению нанопор металлом (никелем) и получению композитных частиц, куда, помимо пористых частиц SiO_2 входят окислы европия и гадолиния. В заключение приводятся сводка методов диагностики и исследования экспериментальных образцов, включающих локальные зондовые методы, рентгеновскую дифрактометрию, оптическую спектроскопию и методы адсорбционно-структурного анализа и информация об использованной при исследованиях аппаратуре.

Третья глава диссертации посвящена получению синтетических опалов и фотонных стекол из наночастиц SiO_2 и исследованию этих структур. Автором диссертации из наночастиц, в том числе пористых, выращены пленки с различной степенью упорядоченности, от высококачественных фотонных кристаллов до существенно разупорядоченных фотонных стекол. В последнем случае степень разупорядоченности задается агрегацией наночастиц до седиментации, регулируемой добавками в водную суспензию таких изменяющих взаимодействие наночастиц реагентов, как хлорид аммония, соляная кислота и бромид цетилтриметиламмония. Помимо этого, Д.А. Еуровым представлены методика заполнения пор формируемых структур никелем, до 25% заполнения, результаты исследования механических свойств этих структур, способ получения наночастиц типа «непористое ядро–пористая оболочка» и данные о пропускании и отражении света структурами из таких наночастиц.

В четвертой главе приводятся результаты исследований, связанных с применимостью пористых наночастиц и композитных структур на их основе в медицине. Здесь рассмотрены их функциональность в диагностике опухолей методом магнитно-резонансной томографии при заполнении $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, применимость в качестве люминесцентных биомаркеров в спектроскопиче-

ской диагностике и в качестве наноконтейнеров для химиотерапевтических препаратов. В частности, здесь представлен метод синтеза субмикронных наночастиц, демонстрирующих широкополосную люминесценцию в видимой области спектра. Предполагается, что люминесцирующим агентом являются оксикарбиды кремния. Показано, что силанольные группы на поверхности пор и большая внутренняя поверхность пор, до $1600 \text{ м}^2/\text{г}$, могут обеспечить эффективную функционализацию наночастиц.

В заключении приводятся сводка основных результатов диссертационной работы.

Основные научные результаты, полученные автором, и их новизна

Все представленные в диссертационной работе решения экспериментальных задач являются новыми. Полученные результаты вносят существенный вклад в разработку пористых наночастиц на основе дисульфида кремния и структур на их основе. Наиболее важными новыми результатами, имеющими наибольшую научную и практическую значимость, на мой взгляд, являются:

- предложенные подходы к синтезу фотонных стекол с разной степенью разупорядочения и пористых нанокompозитных структур с оксидами гадолиния и европия с высокой степенью заполнения;
- данные исследований пористых наночастиц, модифицированных функциональными группами, применяемыми для иммобилизации биологических молекул.

Степень обоснованности научных положений, результатов и выводов

Достоверность и обоснованность построенной модели определяется использованием современных подходов к синтезу наночастиц и наноструктур и их сочетанием с высокоточными диагностическими методами. Достоверность полученных в работе результатов подтверждается совпадением ряда представленных в диссертации данных с известными из литературы.

Практическая значимость полученных автором результатов

Практическая значимость полученных автором экспериментальных результатов обусловлена тем, что разработанные и исследованные наноструктуры могут найти применение в медицинской терапии и диагностике.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в диссертации результаты представляют интерес для специалистов, работающих в области физики наночастиц, фотоники, адресной доставки лекарственных препаратов, применения наночастиц в терапии, катализа.

Результаты диссертации могут быть использованы на предприятиях, связанных с разработкой и производством элементов фотоники, каталитических элементов, лекарственных препаратов, в научных лабораториях соответствующего профиля и учебных организациях, осуществляющих подготовку специалистов в области физики конденсированного состояния. В частности, сюда относятся АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф.Стельмаха», научно-производственная корпорация «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова» ГОИ им С.И. Вавилова, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики и др.

Оформление диссертации, публикации и апробация

Диссертационная работа целесообразным образом структурирована, написана хорошим языком и оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Материалы диссертации опубликованы в девяти печатных работах, входящих в перечень ВАК. Основные результаты, представленные в диссертационной работе, многократно докладывались автором на научных конференциях. Содержание диссертации адекватно отражено в автореферате.

Замечания по диссертации

1. Один из результатов диссертации сформулирован как «Методом седиментации выращены пленки трехмерных фотонных кристаллов (ФК) и фотонных стекол (ФС) из субмикронных монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) с дисперсией размеров менее 5%...». В тексте

диссертации не хватает комментариев, относящихся к оригинальности этого результата в части фотонных кристаллов и к отличию фотонных кристаллов на основе пористых и сплошных частиц.

2. В описании техники исследования экспериментальных образцов написано «Удельная поверхность рассчитывалась по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) в интервале давлений $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.20$, а распределение пор по размерам с использованием нелокальной теории функционала плотности. Расчеты выполнялись с помощью встроенного программного обеспечения анализатора ASAP 2020.» Как правило, встроенное программное обеспечение ориентировано на расчет для сферических пор и включений, если специально не оговаривается другое. В диссертации это практически не обсуждается, хотя поры, очевидно, не сферические. К каким поправкам это должно привести? Возможно, для этого в диссертации следовало обсудить методику расчета с помощью нелокальной теории функционала плотности.
3. На странице 61 диссертации отмечено, что скорости продольной и поперечной звуковых волн в мезопористых частицах меньше, чем в объемном кремнеземе, однако их зависимость от содержания никеля незначительна, согласно таблице 3.2 при коэффициенте заполнения никелем 25% отличия скоростей составляют около 10%. В диссертации объяснение малого отличия скоростей в заполненных и незаполненных наночастицах отсутствует.

Помимо отмеченного, в диссертации имеются небольшие дефекты. На мой взгляд, текст со страниц 55-56, начиная со слов «Наличие системы взаимосвязанных пор» представляет собой часть обзора литературы, который следовало бы разместить в первой главе, а утверждение о возможном наличии микропор диаметром до 2 нм со страницы 97 появляется за две страницы до обсуждения возможной причины их возникновения.

Невзирая на вполне грамотно написанную и тщательно вычитанную, что сейчас не слишком частое явление, диссертацию, в ней присутствуют некоторые погрешности: на одну страницу сбита нумерация страниц в оглавлении; на стр. 29 написано «Авторы оценивали биораспределение таких частиц на *моделях мышей и крыс*. Оптические изображения показали, что после внутривенной инъекции...». Не вполне ясно, что здесь понимается под моделями мышей и крыс, которым можно сделать внутривенную инъекцию. Кроме того, имеются жаргонизмы, например, «На общем распределении пор по размерам (рисунок 4.7б, кривая 4) по-прежнему видна **затяжка** в область больших значений».

Отмеченные недостатки не влияют на основные результаты работы, отвечающие сформулированной во введении к диссертации цели исследований.

Заключение

Резюмируя сказанное, можно констатировать, что диссертационная работа Д.А. Еурова выполнена на высоком научном уровне и является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно и на высоком научном уровне. Полученные в работе результаты и выводы являются достоверными и обоснованными. Автореферат диссертации и публикации автора в высокорейтинговых научных изданиях полностью отражают научную новизну и содержание работы. Приведенные в работе научные результаты позволяют квалифицировать их как существенные для современной физики конденсированного состояния. Работа имеет большое практическое значение для развития методов терапии и медицинской диагностики, основанных на использовании пористых наночастиц.

Тематика выполненных Д.А. Еуровым исследований соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», а диссертационная работа Д.А. Еурова по форме и содержанию соответствует всем критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением №842 Правительства РФ от 24 сен-

тября 2013 г. Автор диссертации Даниил Александрович Еуров заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент

Профессор кафедры физики и технологии наногетероструктур
федерального государственного бюджетного учреждения
высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук»,
д.ф.-м.н.

Липовский Андрей Александрович

194021, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д.8, корпус 3, лит. А
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук»,
телефон: (812) 4488591, e-mail: lipovsky@sbpau.ru

Подпись руки А.А. Липовского заверяю:

Проректор Санкт-Петербургского национального исследовательского Академического университета Российской академии наук

А.Е. Жуков