

ОТЗЫВ

официального оппонента, ведущего научного сотрудника Института физики микроструктур РАН д.ф.-м.н. В.Л. Миронова, на диссертационную работу Морозовой Анны Сергеевны «Самосборка ряда короткоцепных олигопептидов с образование микро- и нанообъектов и их свойства по данным сканирующей зондовой микроскопии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа А.С. Морозовой посвящена исследованиям процессов формирования тонких слоев ряда олигопептидов на различных подложках и в различных условиях. Актуальность данной работы обусловлена, новизной и важностью объектов исследований. Особенности формирования планарных кристаллических структур на основе пептидов интенсивно изучаются многими группами в мире. Данные исследования имеют как фундаментальное значение, так и затрагивают различные прикладные аспекты, связанные с биосовместимыми технологиями. С этой точки зрения, исследования, проведенные в диссертационной работе А.С. Морозовой, являются важными и актуальными.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав и заключения.

Во введении сформулированы цели и основные задачи диссертационной работы, обоснованы актуальность темы, выбранной для исследования, научная новизна работы и ее практическая значимость, а также приводятся положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы и личном вкладе автора.

В первой главе приведен обзор литературы по основным проблемам, затронутым в диссертации.

Рассматриваются известные методы формирования наноструктур на основе олигопептидов за счет самоорганизации и самосборки. Обсуждаются различные факторы, влияющие на формирование слоев олигопептидов, такие как аминокислотный состав пептида, тип подложки, тип растворителя, а также методики и условия формирования слоев (температура, влажность). Кратко рассмотрены основные направления применений структур на основе олигопептидов в биотехнологиях и медицине.

Вторая глава является методической и содержит основные характеристики исследуемых образцов, описание экспериментальных установок и методик. Большое внимание уделено двум основным методам исследования образцов – атомно-силовой микроскопии и микроскопии пьезоэлектрического отклика.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований формирования слоев олигопептидов на различных подложках и в различных условиях. Автором проведены обширные исследования роста пленок глицил-глицина (GlyGly) и глицил-глицил-глицина (GlyGlyGly) на гидрофильных и гидрофобных подложках специально обработанного кремния, а также на подложках пиролитического графита (гидрофобная поверхность) и слюды (гидрофильная поверхность). Изучены особенности изменения структуры аморфных слоев данных материалов под действием паров различных органических соединений. Особое место в исследованиях занимают эксперименты по изучению влияния паров воды. Также обсуждаются механизмы влияния молекул воды на самосборку GlyGly и GlyGlyGly с привлечением квантово-химических расчетов.

Проведены экспериментальные исследования особенностей формирования слоев фенилаланил-лейцина (PheLeu) и лейцил-фенилаланина (LeuPhe) в присутствии паров метанола. На данных образцах обнаружен пьезоэффект посредством измерения локального пьезоэлектрического отклика методами силовой микроскопии.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

На мой взгляд, наиболее важными результатами диссертации А.С. Морозовой являются следующие два.

Первый результат

1. Проведена серия сравнительных исследований особенностей формирования слоев глицил-глицина (GlyGly) и глицил-глицил-глицина (GlyGlyGly) на гидрофильных и гидрофобных подложках в условиях насыщения парами различных растворителей. Установлена ключевая роль паров воды в процессе кристаллизации слоев при совместном воздействии с парами органических растворителей.

Замечания по данным исследованиям.

- А. Для исследования влияния паров воды на морфологию аморфных пленок GlyGly и GlyGlyGly на гидрофильных и гидрофобных подложках кремния (рис. 27) образцы выдерживались на воздухе в течение суток (влажность воздуха не указана). Более логичным выглядит эксперимент с помещением образца в атмосферу с определенной концентрацией паров воды. При этом автор утверждает, что после выдержки на воздухе (рис. 28) изменений в рельефе образцов не произошло. Это противоречит значениям разброса высот рельефа на рисунках 27 и 28. Видимо, изменения все-таки есть.

Частично, непосредственное влияние паров воды подтверждается данными рентгеновской дифракции (рис. 47), которые показывают рост кристаллической фазы в порошковых образцах GlyGly. Все это требует пояснений.

- В. На рис. 46 приведены результаты экспериментов по выдержке образцов в течение различных промежутков времени в парах различных растворителей. Для корректной оценки влияния растворителей здесь необходимо было бы привести изображения исходной поверхности образцов, зарегистрированные непосредственно перед обработкой.

То же самое относится и к результатам экспериментов по насыщению пленок GlyGly парами воды с разной концентрацией (рис. 48). Кроме того,

изображения на этом рисунке приведены в разных масштабах, что затрудняет сравнение результатов.

В качестве пожелания, лучше бы при таких исследованиях приводить изображения одних и тех же участков поверхности образцов до и после соответствующей обработки в парах растворителей.

Второй результат

2. Исследованы особенности формирования кристаллических структур на основе слоев фенилаланил-лейцин (PheLeu) и лейцил-фенилаланин (LeuPhe), а также их пьезоэлектрический отклик. Результаты по исследованию пьезоотклика на кристаллах PheLeu и LeuPhe являются новыми, очень интересными и перспективными.

Замечания по данным исследованиям.

- A. На рис. 57 и 61 нет обозначений атомов и ионов в кристаллических ячейках PheLeu и LeuPhe. Природа электрического дипольного момента в данных кристаллах не обсуждается.
- B. Утверждение автора о том, что «Векторы пьезоэлектрической поляризации доменов кристаллов на основе PheLeu, имеющих вытянутую вдоль поверхности пленки форму, расположены под углом к поверхности пленки. В то время как векторы поляризации доменов кристаллов LeuPhe преимущественно направлены перпендикулярно к поверхности пленки» не совсем корректно.

Например, анализ распределений амплитуды и фазы вынужденных колебаний кантилевера на кристаллах LeuPhe (рис. 63) показывает следующее.

При измерении величины амплитуды вертикальных отклонений кантилевера получено, что только некоторые выделенные кристаллы

LeuPhe (далеко не все) демонстрируют сильный отклик (четыре наиболее светлые области на рис. 63б), при этом изображения амплитуды и фазы колебаний практически совпадают (рис. 63б и рис. 63в), это говорит о том, что во всех данных выделенных кристаллах проекция вектора поляризации на нормаль к поверхности образца имеет один и тот же знак. При измерении латеральных отклонений данные выделенные кристаллы имеют малый отклик (но не ноль).

Есть другая группа кристаллов, которые демонстрирует сильный отклик при измерении латеральных колебаний кантилевера (три наиболее светлые области рис. 63г). В этом случае снова изображения амплитуды и фазы колебаний практически совпадают, это показывает, что проекции векторов поляризации на направление измерения латеральных отклонений одни и те же. Однако оценивать направление вектора поляризации посредством сравнения величины отклика на рис. 63б и рис. 63г не корректно, поскольку измеряются различные моды колебаний в различных условиях нагрузки кристаллов. При измерении вертикальных отклонений регистрируется амплитуда колебаний растяжения-сжатия практически ненагруженных кристаллов, а при латеральных измерениях регистрируется амплитуда сдвиговых колебаний в плоскости образца.

Наконец, есть третья группа кристаллов, которая демонстрирует слабый отклик и при вертикальных и при латеральных измерениях. По-видимому, вектор поляризации этих кристаллов направлен в плоскости образца, но перпендикулярно направлению проведенных латеральных измерений. Для корректной оценки направления осей поляризации в плоскости образца необходимо измерять угловые зависимости величины пьезоэлектрического отклика при повороте образца.

К несущественным замечаниям по тексту диссертации относятся следующие.

- А. АСМ изображения на рисунках 23, 24, 27, 31, 33, 34, 39, 40, 41, 42, 43, 46, 48, 55, 56, 60 приведены в разных масштабах. Лучше бы приводить их в

одинаковых масштабах, а особенности, которые необходимо подчеркнуть, показывать на вставках или отдельных изображениях в более крупном масштабе (как это сделано на рис. 49).

- В. Списки публикаций автора по теме диссертационной работы, приведенные в автореферате и диссертации, отличаются. Видимо, в автореферате приведен правильный список. В диссертации публикация А5 в сборнике КФТИ им. Е.К.Завойского ошибочно отнесена к журнальным статьям. В ссылке А1 диссертации первым автором ошибочно указана А.С.Морозова. В оригинальной статье первый автор М.А.Зиганшин (в автореферате все указано правильно, но только под номером А4).

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертация А.С. Морозовой является научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне. Работа имеет выраженный экспериментальный характер. Положения, выносимые на защиту, обоснованы и подкреплены результатами экспериментов.

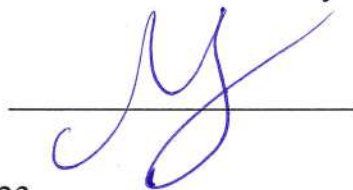
Результаты диссертации А.С. Морозовой являются новыми и практически значимыми. Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования органических структур, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим представлениям.

Результаты диссертационной работы хорошо апробированы. Они опубликованы в четырех статьях в реферируемых журналах, неоднократно докладывались на российских и международных научных конференциях. Автореферат соответствует представленной диссертации.

На мой взгляд, диссертационная работа А.С. Морозовой по объему и важности представленных результатов, а также по степени их апробации удовлетворяет требованиям и критериям п. 9 Положения о присуждении ученых

степеней (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и со всеми последующими изменениями), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Морозова Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Ведущий научный сотрудник
Института физики микроструктур ИФМ РАН,
доктор физико-математических наук



Миронов Виктор Леонидович

5 сентября 2023 г.

Подпись В.Л. Миронова заверяю:
Ученый секретарь ИФМ РАН, к.ф.-м.н.



Д.М. Гапонова

Миронов Виктор Леонидович
Институт физики микроструктур РАН — филиал Федерального
государственного бюджетного научного учреждения
«Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики
им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук»
Адрес: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-105
Телефон: +7 (831) 417-94-73;
Факс: +7 (831) 417-94-64;
Электронная почта: mironov@ipmras.ru

5 сентября 2023 г.