«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по академической молодежной политике
Южного федерального университета
_____ Н.Н.Михайлов
«19» ноября 2014г.

ОТЗЫВ
ведущей организации

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» о диссертации Аль-Зубайди Асаада Абдулхуссейна Мозана «Исследование физико-химических свойств металл-замещенного нанокристаллического кальций-дефицитного гидроксиапатита», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертационной работы. Кальций-дефицитный гидроксиапатит (КДГАП) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)– фосфат кальция, наиболее схожий с минеральной составляющей костной ткани. Ионы металлов, входящие в структуру ГАП костной ткани, в том числе, определяют оптические и механические свойства эмали зубов и участвуют в процессах остеогенеза. По результатам современных исследований известно, что допирование гидроксиапатита ионами различных металлов позволяет улучшить как биохимические так и физико-механические свойства ГАП. Для замены утраченных участков кости и зубной эмали чрезвычайно востребованными являются материалы с оптическими и механическими свойствами, близкими к естественной костной ткани. Поэтому получение и исследование характеристик гидроксиапатита, допированного металлами, является **актуальным** и своевременным.

Наиболее часто используемым методом для получения порошков нанокристаллического ГАП является метод жидкофазного осаждения, позволяющий легко менять условия получения материалов и осуществлять внедрение различных примесей. Однако использование ионов металлов в качестве допантов для изменения характеристик гидроксиапатита ставит перед исследователем вопросы о зависимости фазового состава, структуры и физико-химических свойств от условий получения и обработки апатитных материалов.

В костной ткани человека встречают гидроксиапатиты с различными типами замещения в катионной и анионной подрешетках в зависимости от участка скелета. Кроме того, в костной ткани может

может наблюдаться дефицит по кальцию, влияющий на свойства биогенного ГАП. Известно, что внедрение различных катионов влияет на люминесцентные свойства ГАП. В этой связи актуальными являются исследования оптических свойств и создание на их основе экспресс-методик анализа зубной эмали и искусственных материалов для стоматологии методами фотолюминесцентной спектроскопии.

Определение микротвердости апатитов в зависимости от концентрации ионов допирующих металлов имеет практическое значение для разработки цементов для стоматологии и имплантатов для хирургии.

Таким образом, создание апатитных материалов, допированных ионами различных металлов, и установление взаимосвязи между структурой, элементным составом и свойствами КГАП (оптическими, термическими и механическими) является значимой и актуальной задачей физики конденсированного состояния, перспективной с точки зрения использования полученных материалов в области медицины. В связи с вышеизложенным тематика диссертационной работы Аль-Зубайди А.А.М. представляется своевременной и актуальной.

Содержание, научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения с выводами.

Во введении представлена актуальность диссертационной темы, описаны цель и задачи исследования, указана научная новизна, обоснованы практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о публикациях и апробации работы.

В первой главе на основании литературных данных дается обзор современных методов получения различных апатитов кальция и материалов на их основе, рассматриваются способы изменения свойств материалов на основе ГАП, производится сопоставление с известными данными для металл-замещенного гидроксиапатита, получаемого методом химического осаждения. Представлены литературные данные о структурных превращениях в твердых растворах на основе гидроксиапатита, изменениях кристаллической структуры, физико-химических свойств и морфологии подобных материалов. На основе анализа литературных источников сделаны выводы, сформулирована цель и задачи исследования.

Во второй главе описываются методики получения кальций-дефицитного гидроксиапатита (КДГАП) ($Ca_{10-x}((HPO_4)_y(PO_4)_{1-y})_6(OH)_2$) и металл-замещенного гидроксиапатита (Ме-ГАП) $Ca_{10-x-z}Me_z(HPO_4)_y(PO_4)_{1-y})_6(OH)_2$ на основе метода химического осаждения,

представлены режимы температурных обработок, описаны используемые методы анализа структуры и свойств полученных образцов: рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного микроанализа, ИК-спектроскопии, фотолюминесцентной спектроскопии и микротвердости.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований по изучению атомного строения, фазового состава и морфологии методами РД, ИК, РЭМ, РСМА, образцов полученных кальций-дефицитного КДГАП и металл-замещенного Ме-ГАП. Проведено обсуждение результатов рентгенофазового анализа, приведены расчеты по определению величины размеров нанокристаллов, параметров и объема элементарной ячейки ГАП. Определены особенности ИК-спектров всех образцов, уточнены комплексные группы в составе КДГАП и Ме-ГАП. Установлено влияние сорта и размеров атомов металлов, замещающих атомы кальция, на фазовый состав и параметры гексагональной элементарной ячейки Ме-ГАП.

В четвертой главе приводятся результаты экспериментальных исследований оптических и механических свойств КДГАП и Ме-ГАП, полученных методами фотолюминесцентной спектроскопии и методом определения микротвердости по Виккерсу. Установлено, что все образцы КДГАП и Ме-ГАП имеют широкую полосу фотолюминесценции с максимумом в области 2.6 эВ, интенсивность и тонкая структура которой изменяется в зависимости от сорта атомов металла (Zn, Cu, Mg), замещающих атомы кальция в структуре гидроксиапатита. Установлено, что при повышении температуры отжига образцов интенсивность фотолюминесценции снижается, в то время как твердость увеличивается. Список литературы содержит 132 наименования.

К несомненным достоинствам работы следует отнести комплексный аналитический подход при интерпретации полученных результатов, включающий сочетание нескольких методов исследования,

Научную новизну работы представляют следующие результаты, характеризующие фундаментальные свойства полученных материалов:

-Определение пределов термической стабильности образцов недопированного кальций-дефицитного гидроксиапатита $Ca_{10-x}(HPO_4)_y(PO_4)_{1-y})_6(OH)_2$ и металл-замещенного гидроксиапатита $Ca_{10-x-z}Me_z((HPO_4)_y(PO_4)_{1-y})_6(OH)_2$ до 400^0C, полученных методом жидкофазного осаждения.

-Обнаружение у недопированного кальций-дефицитного гидроксиапатита с соотношением Ca/P=1.43 широкой полосы фотолюминесценции с максимумом интенсиности при ~490 нм (2.55 эВ).

-Формирование в образцах Cu-ГАП медьсодержащей фазы второй фазы $Ca_{19}Cu_2H_2(PO_4)_{14}$ при введении в раствор более 1 атомного процента меди.

-Обнаружение фотолюминесцентных свойств в образцах допированного кальцийдефицитного гидроксиапатита с замещениями в катионной подрешетке атомов Ca, атомами Zn, Cu, Mg.

Практическая значимость результатов диссертационной работы определяется тем, что полученные в работе данные могут быть использованы для создания технологии получения нанокристаллического металл-замещенного гидроксиапатита и моделировании процессов, происходящих в костной ткани. Результаты, полученные экспериментально, могут быть успешно реализованы при получении биоактивных материалов с регулируемым введением ионов металлов в качестве примесей, изменяющих структурные и механические свойства ГАП.

Заслуживает внимания воспроизводимость предложенной методики получения материалов с заданными свойствами и их тщательная диагностика на высокоточных современных приборах, а также согласование некоторых частных результатов исследования с результатами работ российских и зарубежных авторов.

Все вышеизложенное убеждает в **достоверности полученных** результатов и обоснованности научных положений и выводов диссертационной работы Аль-Зубайди А.А.М.

Результаты диссертации могут быть использованы в научных исследованиях, проводимых в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Белгородском государственном университете, Самарском государственном университете, Воронежском государственном техническом университете, Южном федеральном университете, ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова и других организациях Минобрнауки РФ и РАН.

По работе имеются следующие **замечания**:

1) В тексте диссертации автор справедливо указывает, что при получении гидроксиапатитов жидкофазным методом осаждения происходит включение ионов CO_3^{2-}, что и обнаруживается по представленным в работе ИК-спектрам. В то же время далее не обсуждается ни концентрация ионов CO_3^{2-} , ни возможное их влияние на свойства полученных материалов.

2) При определении элементного состава металл-замещенных образцов гидроксиапатита в разделе 3.2 методом РСМА не обсуждается чувствительность метода и не указана приборная погрешность, что могло бы дать более адэкватное представление об определяемых величинах.

3) При исследовании элементого состава образцов автором было установлено, что жидкофазным методом невозможно достичь закладываемых концентраций металлов (1,3,5 ат.%). В связи с этим, автору следовало бы в тексте диссертации указывать обнаруженные концентрации элементов, которые существенно отличаются от закладываемых концентраций. Это позволило бы внести большую ясность в объяснение представленных на диаграммах результатов фотолюминесценции и микротвердости.

4) Отсутствует детальное обсуждение характеристик предполагаемых центров люминесценции HPO_4^{2-} и CO_3^{2-} . Для более точного определения природы фотолюминесценции следовало бы провести сопоставление с материалами, обладающими этими дефектами по отдельности, а также бездефектным ГАП.

5) В схемах получения образцов КДГАП на стр 32 и 33 указано, что образец сушится при температуре 100С, а температуры отжига составляют 200-400С. В то же время в Таблице 2.1. указана температура отжига начиная со 100С. В чем различие между сушкой при 100С 2ч и отжигом при 100С 2ч?

6) На стр.70 частота 880 см-1 приписана группе H(PO4)2- , а на стр. 71 указано, что для этой группы характерна частота 870 см-1.

7) На стр.33 указано, что образование групп P2O7 из комплекса HPO4 происходит выше 400С, что определило выбор максимальной температуры отжига. На стр.70 при рассмотрении ИК спектров сказано, что в спектрах всех образцов обнаруживаются поглощение на частоте 725 см-1, приписываемое группе P2O7. Означает ли это, что (1) эти группы образуются уже при 100С, (2) температура отжига не влияет на образование групп, так как на стр.70 упомянуто, что во всех образцах эти колебания малоинтенсивные?

8) Для более точной идентификации типа апаптита АВ или В по частотам карбонатной группы имело смысл построить вторую производную от колебательного спектра в рассматриваемом диапазоне частот, исключив возможные сомнения, связанные с наблюдаемыми малоинтенсивными колебаниями в районе 1500-1550 см-1 для образцов, отожжённых при 100С (Рис.3.13, 3.14).

9) Автор дважды указывает на недостаточную температурную стабильность образцов, в первом случае (стр.73) связывая это с появлением моды второй фазы в Cu-ГАП образцах, а во втором (стр.77) в общей фразе, идущей после выявления факта стабильного

присутствия колебательной моды карбоната во всех образцах. Очевидно, что вывод о недостаточной температурной стабильности всей линейки образцов должен быть подкреплен более четко прописанными аргументами.

10) В заголовках таблиц 3.14 и 3.15 не очень понятно, что имеется в виду под литературными данными: таблицы обобщают экспериментально наблюдаемые частоты или являются сводом литературных данных?

Однако, приведенные замечания относятся в основном к стилю изложения и не снижают общей положительной оценки работы.

Общая оценка содержания диссертации

Материалы, изложенные в диссертационной работе, полностью изложены автором в 4 статьях в ведущих отечественных и одном международном физических журналах, индексирующихся международными базами данных Web of Science и Scopus, и входящих в перечень ВАК Минобрнауки России рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния в пунктах

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.

2) Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы.

Диссертационная работа Аль-Зубайди А.А.М. «Исследование физико-химических свойств металл-замещенного нанокристаллического кальций-дефицитного гидроксиапатита» является законченной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, в соответствии с п.7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней и присвоения ученых званий», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 30.01.2002 № 74 (в ред. Постановления Правительства РФ от 20.06.2011 N 475).

Диссертация Аль-Зубайди А.А.М. содержит научно-обоснованные решения по важной народно-хозяйственной задаче, имеющей существенное значение для физики конденсированного

состояния в области создания и исследования кальцийфосфатных биоматериалов.

Диссертантом решены следующие задачи: разработана методика получения нанокристаллических образцов кальций-дефицитного металл-замещенного гидроксиапатита; исследована зависимость фазового состава образцов от концентрации металлов-допантов и термической обработки; прослежено влияние элементного состава металл-замещенного гидроксиапатита на его фотолюминесцентные и механических свойства; выявлены закономерности формирования фотолюминесценции образцов КДГАП и Ме-ГАП; проведен сравнительный анализ структурных и морфологических характеристик образцов.

Таким образом, по актуальности исследований, новизне полученных результатов, объему и достоверности экспериментальных данных, глубине научных положений и выводов, а также научной и практической значимости, диссертация полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант Аль-Зубайди А.А.М. заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв составил заведующий кафедрой физики наносистем и спектроскопии, доктор физико-математических наук, профессор Александр Владимирович Солдатов (тел. 8-863-2975128, e-mail: soldatov@sfedu.ru).

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры физики наносистем и спектроскопии (протокол № 24 от 18 ноября 2014 г.).

Заведующий кафедрой физики
наносистем и спектроскопии Южного
федерального университета
доктор физико-математических наук,
профессор А.В.Солдатов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
личную подпись А.В.Солдатова
ЗАВЕРЯЮ:
Специалист по кадрам
«26»

344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге 5, телефон: +7(863)297-51-20