

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу
Суясовой Марины Вадимовны «АГРЕГИРОВАНИЕ И МЕХАНИЗМЫ
САМООРГАНИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ»,
представленную на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автором выбрана **новая** область науки, направленная на решение фундаментальных проблем связи строения, физико-химических свойств и определяемых ими гидродинамических характеристик и особенностей поведения оригинальных водных суспензий гидроксипроизводных фуллеренов и эндометаллофуллеренов. Фундаментальный и прикладной интерес к этим объектам обусловлен их необычным химическим строением, определяющим разнообразие физико-химических свойств - потенциал применений в технологиях функциональных материалов – от сорбентов, полупроводников и компонент солнечных батарей, до носителей лекарственных препаратов.

По этим причинам, выполненная в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» работа является **актуальной** и отвечает приоритетным научно-техническим направлениям. Как показывает ознакомление с диссертацией, её результаты обладают **новизной**, представляют **научную и практическую ценность**.

М.В. Суясовой впервые ставилась цель - системно исследовать механизмы упорядочения металлоуглеродных эндоэдральных комплексов с 4f-элементами и их водорастворимых производных в растворах в зависимости от атомного номера, размера и электронных свойств инкапсулируемого атома в условиях изменения концентрации, pH среды и температуры в сравнении с явлениями упорядочения пустых фуллеренолов.

Цель диссертационной задачи определила круг задач, включая, прежде всего, расшифровку строения полученных эндофуллеренов 4f-элементов и их гидроксипроизводных в связи с физико-химическими свойствами, определяющими взаимодействия этих объектов в различных условиях (температура, pH среды, действие электрических и магнитных дипольных сил между фуллеренолами). Решение этих задач приводит к выбору эффективных экспериментальных методов – EXAFS спектроскопии, рассеяния нейтронного и синхротронного излучения, динамического рассеяния света, атомно-силовой микроскопии, которые позволили подтвердить предполагаемое эндоэдральное строение объектов, понять специфику их упорядочения в различных системах и выявить структурные особенности водных растворов эндофуллеренолов в сравнении с органическими системами исходных эндофуллеренов.

Выбранная широкая серия исследуемых объектов (от празеодима до тулия) дает основания распространить результаты на ряд эндофуллеренов лантаноидов в целом. Таким образом, полученные научные результаты расширяют общие представления о роли инкапсулированных металлов в формировании физико-химических свойств и структурных особенностей водных систем этих объектов. Состояние водных систем фуллеренолов и эндофуллеренолов охарактеризовано на пространственных масштабах от молекулярных размеров до 100 нм, выявлено многоуровневое структурирование ансамблей, что интерпретируется в связи с атомарными свойствами инкапсулированных элементов. Полученные результаты являются существенными достижениями, которые придают работе **новизну, научную и практическую значимость, что видно из положений, выносимых на защиту.**

В диссертации показано, что гидродинамические свойства фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ и эндофуллеренолов лантаноидов в водных средах подобны, для всех систем характерна трехуровневая организация. Напротив, в ароматическом растворителе эндофуллерены $Gd@C_{82}$ образуют практически молекулярный раствор. С другой стороны, гидроксипроизводные $Gd@C_n(OH)_{38-40}$ в водной среде формируют глобулярные суперструктуры фрактального типа, стабильные при варьировании концентрации, температуры. Положения обоснованы данными о гидродинамических и физико-химических характеристиках объектов.

Результаты прошли **апробацию** на одиннадцати российских и международных конференциях, опубликованы в четырех статьях. **Личный вклад** автора проявлен **на всех стадиях работы** – от проведения опытов, обработки данных и их анализа, до подготовки и представления результатов в печать.

Выполненная работа (174 с., 95 иллюстраций) хорошо оформлена и включает введение, пять глав, заключение, список литературы (246 наименований). **Введение** содержит мотивацию темы, целей и задач, положения, выносимые на защиту, обоснование новизны и практической значимости в сравнении с мировым уровнем. В **Первой главе** изложены экспериментальные данные о строении, физико-химических свойствах фуллеренов и их производных, особенностях растворимости. Представлены также и теоретические данные – описаны термодинамика и кинетика структурных превращений в растворах данных макромолекул. **Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных подходов и методов характеристики фуллеренов и их производных. Анализируются экспериментальные возможности физико-химических и ядерно-физических методов для изучения растворов фуллеренов и фуллеренолов относительно явлений упорядочения этих молекулярных систем. В **третьей главе** представлены результаты исследования

гидродинамических свойств пустых фуллеренолов в водных растворах, агрегации макромолекул на основании данных малоуглового нейтронного и рентгеновского рассеяния, динамического рассеяния света. Описано моделирование в прямом и импульсном пространстве, даны выводы о структуре водных растворов фуллеренолов, характере упорядочения молекул в кластерах, определены числа агрегации для разных систем. **Четвертая глава** посвящена изучению явлений самоорганизации производных эндофуллеренов гадолиния в водных растворах при вариации состава, температуры, pH среды, анализу влияния параметров системы на формирование структурных уровней – от малых кластеров до цепных и глобулярных агрегатов масштабами в десятки нанометров. Проведенный анализ позволил сделать выводы о характере упорядочения эндофуллеренов и эндофуллеренолов в растворах, сравнить их с системами пустых фуллеренолов, установить диапазоны, в которых системы стабильны при вариации концентрации (0.05–3 % масс.), изменении температуры (20, 37 оС) и pH- фактора. В **пятой главе** даны результаты исследований корреляций строения (электронным, молекулярным) эндофуллеренолов с редкоземельными элементами (от празеодима до тулия) и их поведения в растворах. **Выводы** обобщают результаты проведенных исследований гидроксипроизводных фуллеренов, раскрывая связь физико-химических свойств объектов и гидродинамического поведения, влияния на механизмы упорядочения внешних и внутренних факторов систем.

Содержание и большой объем данных, умелый подход к их обработке и анализу позволил автору решить поставленные задачи и достичь цели, о чем свидетельствует текст диссертации, раскрывающий научное и практическое значение проведенных исследований, новизну и актуальность результатов.

К достижениям работы следует отнести: комплексный анализ корреляций между гидродинамическими и физико-химическими свойствами фуллеренолов, проведенный с помощью рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов в сочетании с ЯМР и гидродинамическими подходами (вискозиметрии, кондуктометрии) и аттестацией образцов по составу химическими методами; впервые найденные гидродинамические и физико-химические характеристики указанных систем при вариации pH среды, содержания, температуры, типа инкапсулируемого атома; раскрытые механизмы упорядочения фуллеренолов в водных растворах.

Экспериментальные результаты представляются надежными, подтверждены несколькими методами, а также теоретическими расчетами. Используемая методология эффективна для изучения выбранных объектов. В итоге работа явно расширяет представления о физико-химических, гидродинамических свойствах водорастворимых

производных фуллеренов и эндофуллеренов, механизмах структурирования фуллеренолов в растворах при вариации их содержания, температуры, рН-фактора.

Отдавая должное качеству и значимости работы, стоит отметить следующий недостаток:

1. Исследования мотивированы перспективностью объектов, как агентов для магнитно-резонансной томографии. Это действительно показано автором в выполненных ЯМР экспериментах, однако интерпретация их результатов является недостаточно полной и не доведена до количественных моделей.

2. Изложение материала относительно агрегации фуллеренолов и эндофуллеренов, являясь одной из самых интересных частей диссертации, представлено в описательном стиле. Подробный анализ малоугловых данных, качественно выполненный автором диссертации, позволил получить микроскопические характеристики агрегатов и оценить их зависимости от разных свойств растворов и макромолекул. Хотелось бы увидеть физический анализ полученных закономерностей с точки зрения современных знаний о коллоидных системах.

Остальные замечания касаются оформления диссертационной работы:

3. Названия глав и разделов стоило выделить отдельным форматом текста, для лучшего восприятия.
4. Также, учитывая объем диссертации и выполненной научно-исследовательской работы, полезным было бы представить в конце каждой главы раздел, обобщающий результаты.
5. В некоторых разделах диссертации в тексте представлено большое количество значений параметров исследуемых суспензий при разных условиях и для разных металлов. Напрашивается наглядное представление этих данных в виде таблиц.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации Суясовой Марины Вадимовны "Агрегирование и механизмы самоорганизации фуллеренолов в водных растворах". Данная диссертация, представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, изложена ясным физическим языком и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, обладающую существенной новизной. В ней решен ряд актуальных фундаментальных задач, что вносит важный вклад в развитие физики систем на основе наноуглерода. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, надежно обоснованы и достоверны. Её содержание структурировано и логично изложено. Результаты полностью

опубликованы в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, прошли апробацию. Автореферат отражает основное содержание работы.

Таким образом, диссертация полностью соответствует заявленной теме по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, по которой представлена к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

По актуальности, научной новизне и практической значимости, представленная к защите работа Суясовой Марины Вадимовны удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук и полностью соответствует Положению о присуждении ученых степеней» (п.9-14), утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Суясова М.В. заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

старший научный сотрудник

Научно-экспериментального отдела

нейтронных исследований конденсированных сред

Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка

Объединенного института ядерных исследований

(ОИЯИ ЛНФ им. И.М. Франка)

кандидат физико-математических наук

Тропин 02.10.2018

Тимур Васильевич Тропин

Объединенный институт ядерных исследований

Почтовый адрес: 141980, Московская обл., г. Дубна,

ул. Жолио-Кюри, д. 6

Телефон: +7-(49621)-64165, +7-(49621)-64040

e-mail: ttv@jinr.ru, post@jinr.ru

Подпись Т.В. Тропина заверяю

Уч. секретарь ЛНФ ОИЯИ



Д. Худоба