

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

Для технического и биомедицинского использования требуются наноуглеродные материалы и, в первую очередь, их водорастворимые производные, поскольку углеродные структуры (фуллерены, нанотрубки, графены) не растворимы в воде. Отсюда вытекают важнейшие задачи модификации углеродных структур и изучения поведения этих объектов в водных растворах, которые могут быть решены с использованием структурных, физико-химических, гидродинамических и других экспериментальных методов. Такого рода новым и перспективным объектам и решению указанных задач посвящена диссертация Суясовой М.В., что определяет высокую **актуальность тематики и содержания работы**, поскольку она сконцентрирована на важнейших в фундаментальном и прикладном отношении исследованиях физико-химических и структурных свойств гидроксипроизводных фуллеренов и эндометаллофуллеренолов лантаноидов.

Автор использует развитые в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» ядерно-физические методы и научные подходы для достижения поставленной в работе **цели** – изучить механизмы самоорганизации и устойчивость форм упорядочения металлоуглеродных эндоэдральных комплексов с 4f-элементами их водорастворимых производных в растворах в зависимости от атомного номера, размера и электронных свойств инкапсулируемого атома в условиях изменения концентрации, pH среды и температуры. Развернутое систематическое исследование таких объектов выполнено впервые, а полученные автором **результаты обладают существенной новизной**, что наглядно видно из содержания диссертации.

Сформулированные автором цели работы определили постановку задач, продиктованных спецификой объектов. Одной из главных задач работы явилось сравнительное изучение строения, физических и физико-химических свойств фуллеренолов и металлофуллеренолов, анализу их поведения в водных растворах при изменении внутренних и внешних параметров систем.

Кроме фундаментального значения, анализ полученных в диссертации результатов важен, например, для успешного создания новых эффективных и наиболее безопасных

препаратов для магнитно-резонансной томографии. С этим связана **практическая значимость работы.**

В работе исследованы объекты, с одной стороны, имеющие общую физико-химическую природу - водорастворимые гидрокси-производные фуллеренов C_{60} , C_{70} и эндометаллофуллеренов, с другой стороны, обладающие существенными различиями за счет внедрения в углеродные кейджи атомов лантаноидов. Это определяет научную ценность исследований, т.к. выявляются общие физические закономерности упорядочения такого рода объектов в растворах благодаря водородным связям, гидрофобным взаимодействиям, наличию парамагнитных атомов.

Одно из важных достижений работы в том, что полученные результаты позволили впервые понять специфику самоорганизации водных систем гидрокси-производной C_{70} , опираясь на данные нейтронного и синхротронного рассеяния в условиях вариации доли углеродной компоненты, водородного показателя, температуры. Сравнив поведение производных C_{60} и C_{70} в воде, автор выявил сходства и различия в процессах самоорганизации, доказал общий многоуровневый характер упорядочения. Следующим шагом в диссертации стало решение более сложных фундаментальных задач с помощью взаимно дополняющих методов, с целью установления механизмов структурирования эндофуллеренолов лантаноидов в водных системах, приближенных к биологическим, что также имеет очевидную практическую значимость.

Ключевые моменты исследований суммированы в виде положений, выносимых на защиту, которые определяют связь между строением производных фуллеренов и эндометаллофуллеренов с явлениями их упорядочения в водных средах.

На всех этапах работы очевиден определяющий личный вклад автора - от анализа литературы и постановки задач, проведения измерений - до обработки и представления данных в виде статей (4) и докладов (11). Объем полученных данных свидетельствуют о крупной завершенной работе.

Диссертация хорошо оформлена (174 С.), содержит необходимый иллюстративный материал (95 рис.) и включает введение, обзор (1), описание методов (2), главы с обсуждением результатов (3-5), заключение и список литературы (246 позиций).

Основные моменты (актуальность, цели, задачи, положения, выносимые на защиту, новизна и значимость результатов) раскрыты во **введении.**

В **первой** главе разделы посвящены анализу современных представлений о строении, физико-химических свойствах фуллеренов и их производных, проблемах получения и сертификации образцов, особенностях растворимости, термодинамики и кинетики структурных превращений в растворах в связи с фундаментальными

проблемами физики конденсированного состояния, явлениями самоорганизации атомных и молекулярных объектов в жидкой фазе.

Вторая глава раскрывает методологию выбранных автором экспериментальных подходов. Её содержание свидетельствует о том, что автор хорошо владеет физическими методами измерений, обработки и интерпретации полученных данных, что убеждает в правильном применении методов и надежности полученных результатов.

Глава 3 посвящена экспериментальному изучению гидроксипроизводных C_{60} и C_{70} в водных растворах. Методами нейтронного и синхротронного рассеяния впервые проведен анализ природы упорядочения фуллеренолов в весьма широком диапазоне концентраций, от сильноразбавленных до гелеобразных систем, что дает достаточно полную картину структурной эволюции, характеризует специфику структурирования $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ с помощью найденных чисел агрегации, размеров и типов агрегатов, дополнительных данных динамического рассеяния света и атомно-силовой микроскопии.

В **четвертой** главе суммированы результаты изучения самоорганизации производных эндофуллеренолов гадолиния в водных растворах при вариации состава, температуры, pH среды. Сопоставляя результаты для органических и водных систем эндофуллеренов и эндофуллеренолов гадолиния, автор формулирует закономерности, определяющие основные свойства и характер упорядочения в зависимости от концентрации, температуры и pH. Показано, что упорядочение эндофуллеренолов в растворах является стабильным при вариации указанных факторов.

Пятая глава обобщает результаты поиска корреляций между строением (электронным, молекулярным) производных эндофуллеренолов лантаноидов (от празеодима до тулия) и поведением их водных систем. Автором установлен общий фрактальный механизм упорядочения с учетом формирования молекулярных групп и крупных агрегатов, определены характерные расстояния, на которых координированы агрегаты и их размеры, рассмотрены механизмы формирования твердой фазы из водных растворов.

Выводы обобщают основные достижения работы. Они демонстрируют, как строение и физико-химические свойства объектов определяют механизмы их организации и упорядочения с учетом внешних факторов (температуры, pH), каким образом вариация концентрации меняет характер образующихся надмолекулярных структур.

По тематике, объему и содержанию, полноте решения задач работа является **актуальной**, обладают **новизной**, представляют **научную и практическую ценность**.

Автор соединил в едином исследовании развитые им экспериментальные подходы, тщательный анализ, надежную интерпретацию данных, опираясь на современные теоретические представления, обобщил результаты, показал пути их использования в научных и прикладных целях.

Работа прошла **апробацию** на российских и международных конференциях, результаты опубликованы в четырех статьях.

В процессе выполнения работы Суясова М.В. продемонстрировала способности к самостоятельной научной деятельности, выполнив оригинальное исследование, сочетая использование различных экспериментальных методов и подходов к анализу полученных экспериментальных данных. Результаты работы, несомненно, обогащают научно-обоснованные представления о структурировании производных фуллеренов в водных растворах и их самоорганизации под влиянием различных факторов, рассмотренных выше.

Отдавая должное качеству и значимости диссертационной работы, следует отметить некоторые ее недостатки:

1. В диссертации недостаточно подробно проведено сравнение полученных оригинальных результатов с теоретическими моделями (капельной моделью, диффузионно-ограниченной агрегацией, реакционно-ограниченной агрегацией). В связи с этим возникает вопрос о том, какие модели наиболее адекватны полученным экспериментальным результатам.
2. В диссертации встречается такое понятие, как гидрофобное взаимодействие, играющее, по мнению автора, существенную роль в явлениях структурирования ансамблей фуллеренолов, но не уточняется, как оно связано с распределением гидроксильных групп по их поверхности (однородное и неоднородное).
3. В выводах сказано о корреляции между числами агрегации на первичном уровне и такими параметрами как радиус инкапсулируемого атома и степень его электроотрицательности, однако не дано объяснения, каким образом эти факторы могут вызвать усиление агрегации.

Недостатки оформления:

1) На стр. 37 и 38 в формулах (4-11) не отобразился знак квадратного корня, скобок и знак усреднения над величиной \bar{n}

2) Рис. 39 (стр. 73), рис. 41 (стр. 77) – нечеткие иллюстрации.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы по заявленной специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Успешно завершена научно-квалификационная работа, решен комплекс фундаментальных задач, положения и выводы, сформулированные в диссертации, надежно обоснованы и достоверны. Результаты обладают новизной и практической значимостью.

Работа написана ясным физическим языком, содержание структурировано и логично изложено. Результаты полностью опубликованы в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, прошли надежную апробацию. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание работы.

Тематика диссертации в полной мере соответствует 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 Положению о присуждении ученых степеней» (п.9-14), утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

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

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры молекулярной биофизики
и физики полимеров физического факультета
Санкт-Петербургского
государственного университета

Рюмцев Евгений Иванович

г. Санкт-Петербург
Петергоф, ул. Ульяновская, д.1
e-mail: rei39@mail.ru
тел. 8-921-932-03-71
29.09.2017 г.



*Подпись Рюмцева Е. И.
Заведующий кафедрой молекулярной биофизики
и физики полимеров физического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета
28.09.17*

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей