

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Нармандаха Жаргалана**
«КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ И РОСТ КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ
ФУЛЛЕРЕНОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ»

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Одним из наиболее перспективных направлений использования наноуглеродных материалов является биомедицинское, что подразумевает создание водорастворимых и водно-дисперсных систем и определение условий взаимодействия между наночастицами в конденсированных средах. Диссертационная работа Нармандаха Жаргалана посвящена изучению этих вопросов применительно к молекулам фуллеренов в слабополярных и полярных растворителях. Проведено экспериментальное и теоретическое исследование особенностей кластерной организации конденсированных фаз фуллеренов в растворителях различной полярности. Их кинетической и термодинамической устойчивости.

Актуальность темы диссертации

Образование кластеров сопряжено с вопросами термодинамической и кинетической устойчивости дисперсных систем, поскольку они принимают участие в многоступенчатом механизме фазообразования и во многом определяют возможный полиморфизм возникающих конденсационных структур. Таким образом, исследование кластерного состояния вещества является актуальным направлением физики конденсированного состояния.

Несмотря на то, что фуллерены, в отличие от известных наноуглеродных материалов, хорошо растворяются в большинстве органических растворителей, даже в неполярных растворителях наблюдается кластеризация. Эта тенденция в полярных растворителях достигает значительных масштабов. Кластеризация и последующая агрегация приводят к изменению свойств и устойчивости растворов фуллеренов. В работе Н. Жаргалана проводится анализ физических факторов, определяющих образование кластеров, а также оценка их характеристических свойств. Эти задачи особенно актуальны для полярных жидкостей, включая воду, в которых фуллерен нерастворим. Возможность контролировать кластерное состояние в таких системах, а именно определение условий уменьшения размера и полидисперсности агрегатов C_{60} , рассматриваемое в данной работе, актуально с точки зрения перспективы использования этих растворов.

Одним из разработанных подходов для солюбилизации C_{60} является метод замещения растворителя, когда фуллерены переводят из органических растворов с хорошей растворимостью в воду под воздействием ультразвука. Полярные растворы фуллерена выбраны в качестве модельных систем для апробации теоретических подходов к описанию кластерообразования C_{60} . Проводимые в работе Н. Жаргалана исследования кинетики роста кластеров, а также экспериментальное определение кинетических коэффициентов растворения и комплексообразования в этих растворах являются решением этой важной фундаментальной задачи. Оно стало возможным благодаря получению зависимостей кинетических коэффициентов от температуры и условий приготовления растворов,

расширению типов жидкостей (бензол, толуол, CS_2 , N-метил-2-пирролидон (NMP)), в которых исследуются растворы фуллеренов. Для определения свойств фуллеренов и их кластеров в растворах в работе используются высокоэффективные современные методы спектрофотометрии, малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и динамического рассеяния света (ДРС).

Новизна и достоверность результатов исследований

В работе впервые предложено теоретическое описание кинетики роста кластеров фуллерена в полярных растворах. Предложены две кинетические модели, отличающиеся временами растворения и комплексообразования.

Разработанный в работе метод расчета стационарных функций распределения кластеров фуллерена по размерам в растворах средней полярности позволил провести моделирование данных МУРН. Результаты модельных расчетов сравнивались с экспериментальными данными.

Получены стационарные функции распределения кластеров по размерам, которые используются для моделирования кинетических изменений кривых МУРН для раствора C_{60}/NMP . Показано, что агрегация фуллеренов в исследуемых системах может быть описана с помощью модели ограниченного роста. В этой модели одновременно с растворением рассматриваются процессы комплексообразования.

Впервые определена зависимость кинетических коэффициентов системы от температуры и скорости перемешивания растворов. Они были использованы для теоретического описания агрегации частиц в полярных растворах фуллеренов.

Определены размеры устойчивых кластеров фуллеренов в слабополярных и полярных растворителях методом МУРН и ДРС. Размеры образующихся устойчивых кластеров в полярном растворе C_{60}/NMP превышают 100 нм. Показано, что размер частиц в слабополярных растворах C_{70} не зависит от метода приготовления (равновесное растворение, перемешивание и ультразвук).

Структура и основное содержание диссертации

Диссертационная работа представлена на 102 листах машинописного текста и содержит 51 рисунок и 3 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературных данных, трёх глав с результатами исследований, полученных диссертантом, основных выводов работы, списка работ, опубликованных по теме диссертации, и библиографического указателя. К диссертации приложен автореферат объемом 23 страницы, достаточно полно отражающий содержание работы.

Диссертация хорошо структурирована и написана грамотным научным языком.

Во введении обоснована актуальность исследований и описана основная цель диссертационной работы. Приведены положения, выносимые на защиту. Раскрывается научная новизна и значимость исследования и теоретического описания кинетических процессов в растворах наночастиц, апробация работы и отмечается личный вклад диссертанта. Обсуждается практическая значимость растворов фуллерена.

В первой главе приведен литературный обзор по теме работы. Обсуждаются теоретические методы для описания кинетики агрегации, в частности, кинетические уравнения для описания сегрегации частиц в растворах. Описаны свойства молекул

фуллеренов C_{60} и C_{70} , перечислены их возможные применения. Отражены предыдущие теоретические и экспериментальные исследования растворов фуллерена, классификация и некоторые физико-химические свойства данных систем.

Во второй главе рассматриваются две противоположных теоретических модели влияния кластерообразования на агрегацию фуллеренов в полярных растворах. Показана возможность моделирования экспериментальных кривых МУРН в рамках данных моделей.

В третьей главе приведены исследования кинетики растворения фуллерена в растворителях различной полярности. В первой части главы представлено измерение кинетики растворения в двух слабополярных растворителях - бензоле и толуоле при различных условиях приготовления. Для этих растворителей измеренная кинетика растворения фуллерена описывается с помощью уравнения Нойеса-Уитни. Использование различных условий приготовления дало возможность расширить диапазон исследований. Далее исследуется и описывается с помощью предложенной модели температурная зависимость коэффициентов комплексобразования и растворения в полярном растворе C_{60}/NMP для разных температур и скоростей перемешивания. Данные результаты исследования растворения и комплексобразования вносят важный вклад в исследования растворов фуллерена.

В четвертой главе представлены результаты исследований некоторых растворов фуллерена методом МУРН. В начале главы даны основные принципы экспериментов по МУРН, описаны некоторые приближения и методы обработки экспериментальных данных. Далее рассмотрены экспериментальные результаты исследования растворов фуллеренов C_{70} в CS_2 методом МУРН, выполнены обработка и анализ данных. Во второй части главы рассматриваются эксперименты по МУРН и ДРС на полярных растворах C_{60}/NMP , обсуждаются полученные результаты.

Каждую из глав завершает раздел выводов по материалу, что упрощает восприятие материала и позволяет проследить за логикой проводимого исследования, выбора объектов, методов, цели и задач исследования, а также критериев верификации получаемых результатов.

Практическая ценность диссертационной работы

Развитие теоретических методов описания кинетики необратимых процессов в жидких наносистемах важно для различных практических задач. Так, количественное описание эволюции кластерного состояния различных растворов позволяет оптимизировать производство, хранение и эксплуатацию материалов, например, в пищевой промышленности и фармацевтике. Исследование и описание кинетических эффектов в различных растворах фуллеренов дает основу для понимания взаимодействия между биологическим объектом и фуллеренами, что необходимо для развития биомедицинских приложений нанотехнологии.

В качестве недостатка оформления работы можно отметить следующее:

Ряд ошибок допущен автором по невнимательности. Несогласования слов в предложениях на стр. 42-44.

Стр. 42 - второй абзац три последних строки;

Стр. 43 – первый абзац; в подписи к рис. 2.6; в последнем абзаце;

Стр. 44- первая строка.

Это предложение не понятно: «Поэтому C_{60}/NMP самый существенный раствор для исследования растворов фуллеренов как модельные и пригодные».

Стр. 64 – ссылка на рис.ба.

Стр. 68. Подпись к рис. 3.12

Стр. 83 Концентрация определялась методом взвешивания. Нет такого метода.

Имеются замечания к терминологии; используется калька с английского: fit-фитировать:

стр.49 абзац 3, первая строчка; абзац 4, строчка 3,

стр.50, строчка 4.

По существу диссертации можно высказать следующие вопросы и замечания:

1. Результаты исследований методом МУРН растворов C_{60}/NMP и C_{70}/CS_2 выглядят не законченными, желательно бы дополнить их результатами исследований методом рентгеновского рассеяния, или провести новые измерения в нейтронных центрах.

2. В теоретических исследованиях, описанных во второй главе диссертации, не указано влияние на результаты моделирования значений термодинамических параметров системы, таких как удельная поверхностная энергия (коэффициент поверхностного натяжения), в то время как она может играть ведущую роль в механизме образования кластеров.

3. Полученные результаты можно распространить на системы, в которых наблюдается медленный рост кластеров, в частности, спирты. Желательно было бы более детально рассмотреть системы, содержащие воду в качестве одного из компонентов, как элемента, влияющего на поверхностную энергию.

Сделанные замечания носят частный характер и не умаляют научной и практической значимости диссертации.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Нармандаха Жаргалана «Кинетика растворения и кластерообразование в растворах фуллеренов» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с «Положением о присуждении ученых степеней» (п. 9-14), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - «физика конденсированного состояния»

Заведующая лабораторией
физико-химических исследований
наноуглеродных материалов,
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института геологии Карельского
научного центра, РАН,
доктор химических наук

Рожкова Наталья Николаевна

ИГ КарНЦ РАН, ул. Пушкинская 11,
Петрозаводск 185910,
Тел.: 8142 780189,
Факс: 814 2 780602,
E-mail: rozhkova@krc.karelia.ru

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

СТАРШИЙ ДОКУМЕНТОВЕД

Н.С. ПРОТАСОВА *Протасова*

"18" 12 2016г.

