

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата физико-математических наук Фадеева Максима Сергеевича**  
**на тему: «МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**  
**ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОТРУБОК И НАНОЧАСТИЦ»**  
**по специальности 1.3.8. - физика конденсированного состояния**

В диссертации представлены результаты исследования наноматериалов, полученных на основе распространенного элемента - железа. Физико-химические свойства этого элемента, казалось бы, изучены достаточно хорошо. Однако в ходе развития науки, появления новых методов изучения и приемов получения наноматериалов обнаружились их необычные свойства, связанные с размерными эффектами. В этой связи представляется совершенно своевременным обращение к теме изучения наночастиц, получаемых, в частности, в форме трубок. Особую практическую ценность исследованию придает присутствия в них железа - столь важного компонента особенно в жизнедеятельности живых организмов. В диссертации приводятся многочисленные ссылки на литературу, подтверждающие актуальность темы, входящей к тому же в государственные программы теоретических и практических разработок.

Выбор для изучения железосодержащих систем мессбауэровской спектроскопии совершенно логичен, поскольку самой природой созданы редкие условия для удобного получения уникальной информации на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  о физико-химических (валентных, магнитных, структурных, динамических) свойствах материалов.

Большие возможности для применения таят в себе оксиды железа, приготовленные в виде наночастиц. Помимо того, что с химической точки зрения они приобретают повышенную активность в реакциях с другими веществами, они сами перспективны как рабочие тела в устройствах, в которых используются их электромагнитные свойства

На защиту вынесены утверждения, закономерно вытекающие из содержания диссертации. В первую очередь речь идет о железных, железо-

кобальтовых и железо-никелевых нанотрубках, получаемых электрохимическим осаждением в нанополостях полимеров. Критическому рассмотрению предлагаются определение элементного состава, геометрического размера, кристаллической структуры, влияние напряжения электрохимического осаждения при получении нанотрубок, распределение атомов в различных композициях, спектральное определение магнитных полей, магнитной анизотропии текстуры. Весьма просто по спектрам Мессбауэра определяются магнитные поля и объясняются их изменения при замещении атомов железа на атомы кобальта или никеля.

Известная проблема идентификации оксидов железа, осложняемая размером и, как следствие, дефектностью и нестехиометричностью наночастиц, разрешается с использованием программы SpectrRelax. Выдвигается модель расшифровки мессбауэровских спектров смеси наночастиц магнетита и маггемита, принимая во внимание электронный обмен между соседними двух- и трёхвалентными ионами железа и супермагнитную релаксацию магнитных моментов наночастиц.

Значительное внимание уделено морфологии наночастиц железосодержащих оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  и  $\text{Fe-Ni/Fe-Ni-O}$  и ее изменения с увеличением температуры отжига. Под воздействием электронного облучения гематита в нем уменьшается доля локально неоднородных областей. Как следствие, улучшаются кристаллические и магнитные структуры, снимаются деформации решетки, усиливаются обменные взаимодействия.

Особенно можно выделить представляемую модель расшифровки мессбауэровских спектров оксидов железа, полученных в виде наночастиц крайне нестехиометрического магнетита с примесью маггемита. Спектры таких частиц сложны из-за значительного уширения линий поглощения. Для их интерпретации привлекаются различные механизмы электронных взаимодействий: наличие быстрого электронного обмена между соседними двух- и трехвалентными ионами железа и суперпарамагнитной релаксации

магнитных моментов наночастиц. О правильности выбранной модели говорит точное описание по ней экспериментальных спектров.

Проведено комплексное изучение фазовых превращений и морфологии  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$  и  $\text{Fe-Ni} / \text{Fe-Ni-O}$  наночастиц с увеличением температуры отжига, а также электронного облучения наночастиц гематита. В последнем при увеличении дозы доля локально неоднородных областей уменьшается с восстановлением кристаллической и магнитной структуры вещества.

Соискатель участвовал в совместной работе в нескольких научных коллективах, известных своими достижениями. Следовательно, он имел доступ к современному оборудованию и возможность его использования. Судя по многим публикациям, его вклад в работу увеличивался с годами, но всегда был под контролем авторитетных коллег. Достоверность научных выводов подтверждается также применением программных средств обработки и анализа экспериментальных данных, их согласованности между собой и с известными литературными данными.

Результаты исследований М.С.Фадеева значительно расширяют наши знания о наноксидах железа, способах сохранения их размеров и функций с помощью покрытий инертными ионами и органическими веществами. Следует согласиться, что это способствует более "эффективному применению железосодержащих наноструктур в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (отожженные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$  и  $\text{FeNi} / \text{Fe-Ni-O}$ , облученные электронами наночастицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), носителей лекарств для их адресной доставки (нанотрубки  $\text{Fe-Co}$  и  $\text{Fe-Ni}$ ), носителей ядер  $^6\text{10B}$  для бор-нейтронозахватной терапии рака (покрытые карбораном наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и гипертермии (отожженные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ )".

Автореферат с необходимой полнотой передает содержание диссертации.

По содержанию диссертации возникли некоторые замечания.

1. В методической части в отношении темплатного метода синтеза железосодержащих нанотрубок нет определенного указания на литературный

источник, которым диссертант руководствовался при получении нанотрубок. Это позволяет думать, что эта довольно сложная методика разработана им самим. В других разделах диссертации этот недостаток отсутствует.

2. Некоторые мессбауэровские спектры (рис. 21) измерены с небольшой статистикой. Однако из них получена богатая информация. Хотелось бы, чтобы алгоритм обработки спектров был представлен более подробно. Это относится и к спектрам с вкладом от суперпарамагнитной релаксации.

3. Это, быть может, не очень существенное замечание по терминологии относится к терминам сдвиг мессбауэровского спектра и квадрупольное смещение. Более употребительные и точно определенные - изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление.

4. В главе 4 говорится о твердом растворе магнетита и маггемита. Что из себя может представлять такой раствор?

5. Среди положений, выносимых на защиту, отсутствуют материалы пункта 4.2. о модификации поверхности частиц магнетита с помощью органических веществ. Почему?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8. - физика конденсированных состояний (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Фадеев Максим Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, главный научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

ПЕРФИЛЬЕВ ЮРИЙ ДМИТРИЕВИЧ

*подпись*

*04.04.2023*

Дата подписания

Контактные данные:

тел.: , e-mail: perf@radio.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04 – физическая химия и

02.00.14 - радиохимия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

ГСП-1, МГУ, химический факультет

Тел.: +7(495)9391671; факс: +7(495) 9328846

Подпись сотрудника Ю.Д.Перфильева удостоверяю:

руководитель/кадровый работник

И.О. Фамилия

дата