

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Давыдова Валерия Александровича** «Полимеризованные состояния высокого давления фуллерена C₆₀: синтез, идентификация и исследование свойств», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Развитие методов получения, исследование свойств и оценка технологического потенциала новых типов углеродных материалов на основе различных наноформ углерода относятся к числу одних из актуальных проблем естествознания и современного материаловедения.

Диссертационная работа Давыдова В.А. посвящена изучению твердофазных превращений систем на основе фуллерена C₆₀ при высоких давлениях, идентификации и исследованию свойств новых типов углеродных материалов, образующихся в результате превращений такого рода. В работе исследованы индуцируемые давлением превращения как мономерных, так и ряда полимеризованных состояний C₆₀. При этом следует отметить, что превращения систем на основе фуллерена C₆₀ исследованы в работе в условиях гидростатического и квазигидростатического сжатия, а также в условиях комбинированного воздействия на эти системы высокого давления и высоких температур, высокого давления и высоких сдвиговых деформаций, высокого давления и лазерного облучения. Работа является одной из немногих систематических комплексных исследований превращений систем на основе C₆₀ в широкой области давлений и температур с использованием как *ex situ*, так и *in situ* методов изучения поведения вещества при высоких давлениях.

В диссертации проведено детальное исследование кинетики образования различных полимеризованных состояний C₆₀ при высоких давлениях и температурах. При этом впервые была изучена кинетика димеризации молекул C₆₀ за счет реакции (2+2) циклоприсоединения в условиях гранецентрированной кубической (ГЦК) и простой кубической (ПК) фаз фуллерита C₆₀. Результатом комплексных исследований стало построение одного из первых вариантов неравновесной p-T диаграммы превращений C₆₀ в широкой области давлений и температур и развитие методов синтеза однофазных поликристаллических и монокристаллических образцов орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз C₆₀. Получение качественных образцов различных полимерных фаз C₆₀ позволило впервые осуществить определение подлинно индивидуальных свойств этих фаз и пересмотреть существовавшие в мировой литературе данные по структуре, колебательным и термодинамическим свойствам кристаллических полимерных фаз C₆₀. На базе полученных материалов предложены эффективные спектроскопические методики качественного и количественного молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации C₆₀, которые в значительной мере и обеспечили высокую достоверность результатов исследования свойств полимерных фаз C₆₀.

Для работы характерна новизна основной массы полученных результатов. В работе впервые была отмечена особая роль явления «ориентационной» политипии в процессах структурного упорядочения молекулярных упаковок различных типов полимеров C₆₀. Впервые обнаружено явление фотоиндуцируемой межцепной полимеризации линейных полимеров C₆₀ под давлением, приводящей к образованию новой полимерной фазы на базе молекулярной упаковки димеров из цепных полимеров C₆₀. В работе впервые было

отмечено образование в процессах индуцируемой давлением полимеризации трехмернополимеризованных состояний C_{60} с твердостью, не уступающей твердости алмаза. Впервые проведено сравнительное изучение химических свойств различных полимерных фаз C_{60} , продемонстрировавшее существенное возрастание реакционной способности молекулярного кластера C_{60} при переходе от индивидуальной молекулы фуллерена к линейному и далее двумерным полимерам C_{60} .

Полученные результаты имеют несомненную практическую значимость, поскольку они наглядно показывают, что использование фуллерита C_{60} в качестве исходного состояния в процессах обработки при высоких давлениях открывает широкие возможности для создания новых типов углеродных материалов на базе одномерных, двумерных и трехмерных полимеров C_{60} , характеризующихся необычайно широким диапазоном вариации физико-химических свойств.

В качестве замечания отмечу следующее:

1. Докторскую диссертацию надо было защищать лет 10 тому назад.
2. Фуллерен и его многочисленные производные, в том числе и описанные в данной работе, по-прежнему остаются красивыми объектами для академической (фундаментальной) химии и физики. Существенно хуже с получением их из материалов с некоторыми полезными и, как ожидалось в 80 г.г. XX века, весьма необычными свойствами. Одно из таких свойств обнаружено в данной работе – это сверхтврдость. Ну а что с ней делать далее? Востребован ли этот материал где-либо и кем-либо? В автореферате об этом нет сведений.

Результаты работы, представленные в автореферате, свидетельствуют о высоком научном уровне проведенных исследований, выполненного с использованием широкого спектра аппаратуры высокого давления и современных методов анализа различных углеродных состояний, полученных в работе.

Считаю, что выполненная работа по актуальности, новизне, объему и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утверженного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Давыдов Валерий Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Борис Михайлович Булычев,
профессор
доктор химических наук по
специальности неорганическая
химия, 02-00-01

119991, Москва, Ленинские горы, 1-3,
Химический факультет МГУ

Заведующий лабораторией химии высоких давлений,
кафедры химической технологии и новых материалов,
Тел. (495) 9393691

Эл адрес: b.bulychev@highp.chem.msu.ru

Дата подписания отзыва: «15» сентября 2015

