

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Омский государственный  
университет им. Ф. М. Достоевского», доктор  
исторических наук, профессор



Якуб Алексей Валерьевич

« 28 » сентября 2018 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Мурзашева Аркадия Ислибаевича  
«Электронное строение, оптические спектры и идентификация  
фуллеренов и углеродных нанотрубок

с сильным межэлектронным взаимодействием в модели Хаббарда»  
по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния  
на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

#### Актуальность темы диссертационного исследования

Диссертация А. И. Мурзашева посвящена исследованию электронных и оптических свойств аллотропных соединений углерода, фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ), проведённому в рамках модели Хаббарда. Почти тридцатилетняя история открытия и исследования данных материалов обусловлена их уникальными свойствами, которые уже используются (в металлургии и машиностроении, в медицине и биологии, в электронике и оптике) либо предполагаются к применению в различных отраслях техники и науки, поскольку это обещает прорывное их развитие. Уникальность свойств этих материалов обусловлена как наноразмерами, так и особенностями их электронного строения, которое характеризуется  $sp^3$ -гибридизацией валентных электронов углерода в этих системах. В результате такой гибридации три из четырех валентных электронов гибридируются, и их состояния образуют

сильные связи ( $\sigma$ -связи), формирующие геометрическую структуру рассматриваемых материалов, а четвертый, не гибридизированный, электрон, оставаясь частично локализованным, формирует слабые  $\pi$ -связи. Электроны в этих состояниях и дают определяющий вклад в электронные и оптические свойства исследуемых систем, так как граница между вакантными и занятыми состояниями формируется  $\pi$ -состояниями. В силу слабого перекрытия волновых функций  $\pi$ -состояний  $\pi$ -электроны являются частично локализованными.

Простейшей моделью для изучения электронной подсистемы с частично локализованными электронами является приближение сильной связи, в рамках которого полагается, что электроны преимущественно находятся в узлах системы, движение же электронов описывается лишь как их перескоки с узла на узел. Именно в рамках такого приближения в 1973 году был вычислен энергетический спектр фуллерена  $C_{60}$ . Однако тогда не было учтено, что кулоновское взаимодействие  $\pi$ -электронов в случае, когда они находятся на одном узле, велико и может достигать значений  $\sim 10$  эВ. Несмотря на это обстоятельство, исследования электронной структуры УНТ и фуллеренов велись без учета этого обстоятельства, хотя еще в 1963 г. Хаббардом было установлено, что сильное кулоновское внутриузельное кулоновское взаимодействие существенным образом перестраивает энергетический спектр системы.

Всё сказанное выше свидетельствует о **несомненной актуальности** диссертационной работы А. И. Мурзашева, посвящённой исследованию энергетических спектров и спектров оптического поглощения УНТ и фуллеренов в рамках модели Хаббарда, которая позволяет наиболее полно и корректно учесть влияние внутриузельного кулоновского взаимодействия электронов на одном узле на электронное строение конденсированных систем.

Диссертационная работа А. И. Мурзашева состоит из введения, основной части, изложенной в пяти главах, заключения, списка литературы и одного приложения. Работа изложена на 256 страницах и содержит 124 рисунка. Список цитируемой литературы включает 143 источника.

Во введении обоснована актуальность проведённого в диссертационной работе исследования, сформулированы цель работы и основные задачи,

аргументированы научная новизна и практическая ценность проведенного исследования, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертации. В этой главе рассмотрена геометрическая структура фуллеренов и УНТ, существующие в настоящий момент теории их электронного строения, их оптические свойства. На основе анализа экспериментальных и теоретических работ делается вывод о необходимости изучения электронных свойств рассматриваемых систем с учётом внутриузельного кулоновского взаимодействия, которое в этих системах велико ( $\sim 10$  эВ). Исходя из того, что полное и корректное описание систем с таким кулоновским взаимодействием возможно лишь в рамках модели Хаббарда, приводится описание этой модели и приближения статических флуктуаций для модели Хаббарда, с использованием которого в дальнейшем и выполнены все расчёты энергетического спектра фуллеренов и УНТ.

Во второй главе диссертационной работы в приближении статических флуктуаций для модели Хаббарда исследованы энергетические спектры фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{74}$ . Полученные результаты показали, что учёт кулоновского взаимодействия ( $\sim 10$  эВ) приводит к расщеплению энергетического спектра исследуемых систем на две группы уровней, которые принято называть «верхней» и «нижней» хаббардовскими подзонами. При этом обнаружено, что «верхняя» подзона оказывается вакантной, а «нижняя» – полностью заполненной. Вследствие такого заполнения оптическое поглощение определяется переходами между состояниями из «нижней» в «верхнюю» хаббардовские подзоны. Знание энергетических спектров (энергий уровней и их кратности вырождения), позволило А. И. Мурзашеву построить спектры оптического поглощения (СОП) рассмотренных фуллеренов, используя приближение молекулярных орбиталей. Сравнение полученных СОП с соответствующими экспериментальными данными продемонстрировало их хорошее качественное согласие.

В третьей главе диссертационной работы проведено исследование энергетических спектров фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$  и эндодральных комплексов на их основе. Анализ полученных энергетических спектров показал, что так же, как и в фуллеренах, исследованных во второй главе, энергетический спектр рассмотренных систем разбивается на две хаббардовские подзоны.

Смоделированные СОП исследованных фуллеренов качественно хорошо согласуются с экспериментальными спектрами оптического поглощения. Кроме этого, сравнение теоретических и экспериментальных кривых СОП эндоэдрального комплекса  $\text{Sm}@\text{C}_{76}$ , который был синтезирован в работе «Isolation and spectroscopic characterization of Sm-containing metallofullerenes» Т. Okazaki и др. (Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 320. – P. 435), позволило идентифицировать его как эндоэдральный комплекс на основе либо изомера № 17459( $C_1$ ) либо № 19138( $C_{2v}$ ). Это обстоятельство говорит о том, что развиваемый в рассматриваемой диссертации метод позволяет производить идентификацию различных изомеров по их СОП. Так же, как и во второй главе, в рассматриваемой главе обсуждается вопрос о стабилизации неустойчивых в чистом виде изомеров путём внедрения в их остов атомов металла.

В четвёртой главе диссертации изучаются энергетические спектры и энергетические характеристики  $\pi$ -электронной подсистемы кластеров УНТ хиральности (5,5), состоящих из конечного числа атомов. На основе расчётов группы Дресселхауз, выполненных без учёта внутриузельного кулоновского взаимодействия, было сформулировано так называемое «правило кратности трём», согласно которому, тип проводимости УНТ хиральности ( $n,m$ ) критически зависит от индексов хиральности  $n$  и  $m$ . Если разность  $n-m$  кратна трём, то УНТ являются проводниками, в противном случае – полупроводниками. Учитывая, что результаты группы Дресселхауз были получены без учёта кулоновского взаимодействия, в рассматриваемой главе с целью проверки корректности указанного правила автором вычислены энергетические спектры и энергетические параметры  $\pi$ -электронной подсистемы кластеров УНТ хиральности (5,5), состоящие из разного числа атомов. На основе анализа полученных результатов автор делает следующие выводы:

- с ростом числа атомов от 30 до 190 ширина верхней и нижней хаббардовских подзон стремятся к постоянному значению  $W = 6V$  (здесь  $V$  – интеграл перескока модели Хаббарда);
- с ростом числа атомов от 30 до 190 щель между занятыми и вакантными состояниями стремится к значению  $\Delta = U - W$  ( $U$  – интеграл кулоновского отталкивания в модели Хаббарда);

- УНТ хиральности (5,5), которые, в соответствии с «правилом кратности трём», по типу проводимости должны быть проводниками, являются полупроводниками, следовательно, «правило кратности трём» в этом случае не выполняется.

К интересным результатам, полученным в рассматриваемой главе, можно отнести также вывод, полученный для случая, когда число  $\pi$ -электронов не равно числу узлов, и избыточный электрон или недостающий электрон («дырка») распределяются по узлам неравномерно. Согласно результатам диссертации, электроны или «дырки» как бы втягиваются во внутренние области УНТ, то есть избыточный (положительный или отрицательный) заряд концентрируется в центре кластера.

Следует также отметить результат, согласно которому, средняя энергия, приходящаяся на один атом, максимальна для кластеров, состоящих из 60–70 атомов, что, по мнению автора, свидетельствует о том, что УНТ хиральности (5,5) из менее шестидесяти атомов при синтезе растут, поглощая энергию, а после достижения числа атомов  $\sim 60$ –70, рост трубок уже является энергетически выгодным. На основе этого автор делает вывод, что если по достижении числа атомов в кластере этого значения прекратить подачу энергии, то образуются фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , которые и наблюдаются в большом количестве при синтезе электродуговым способом.

Пятая глава диссертации посвящена исследованию энергетического спектра бесконечных УНТ. В этой главе получены энергетические спектры УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0), (15,0), (11,9), (12,8). Расчеты также выполнены в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций. Анализ кривых плотности  $\pi$ -электронных состояний показал, что все исследованные УНТ, независимо от хиральности, в противоречии с «правилом кратности трём», по типу проводимости являются полупроводниками.

В рассматриваемой главе также получены энергетические спектры с учетом перескоков  $\pi$ -электронов как на соседние, так и на дальние узлы. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что учёт дальних перескоков снижает щель между заполненными и вакантными состояниями со значения 1.0 эВ до значений  $\sim 0.01$  эВ, что подтверждается данными туннельной микроскопии для УНТ хиральности (9,0), (12,0), (15,0), причём, это снижение никоим образом

не зависит от индексов хиральности УНТ. Результаты, полученные в диссертации для бесконечных УНТ, являются следствием расщепления кулоновским взаимодействием каждого энергетического уровня на два уровня, отстоящие по энергии друг от друга на величину интеграла кулоновского взаимодействия  $U$ , что приводит к расщеплению энергетического спектра, так же, как и в исследованных во второй и третьей главах системах, на две хаббардовские подзоны.

На основе полученных энергетических спектров в рассматриваемой главе были смоделированы СОП, которые для всех исследованных УНТ находятся в хорошем качественном согласии с соответствующими экспериментальными данными.

В **Заключении** суммируются основные результаты и делаются выводы.

В **Приложении А** приведены формулы, полученные в процессе вычисления средних чисел заполнения  $\pi$ -электронами узлов в случае их избытка или недостатка в кластерах УНТ, состоящих из конечного числа атомов.

Степень достоверности полученных в рассматриваемой диссертации результатов определяется корректной постановкой задач, их физической обоснованностью, применением современных апробированных методов расчёта и хорошим качественным согласием полученных результатов с соответствующими результатами экспериментальных исследований. С учётом модельного характера расчётов и приближенного характера самой модели Хаббарда, имеющиеся незначительные расхождения экспериментальных и теоретических кривых несущественны.

Научная новизна диссертации определяется тем, что в ней впервые разработаны методы и теоретические положения, позволяющие в рамках модели, учитывающей внутривузельное кулоновское взаимодействие  $\pi$ -электронов, получать энергетические спектры УНТ и фуллеренов. Результаты диссертации в своей совокупности позволили выявить физические механизмы, определяющие уникальность свойств исследуемых материалов, фуллеренов и УНТ, и снять ряд противоречий между экспериментальными данными и результатами теоретических исследований, касающихся электронных и оптических свойств фуллеренов и УНТ, которые накопились за более чем тридцатилетний период их изучения. Положения, выносимые на защиту, теоретически обоснованы и физически мотивированы.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется тем, что в диссертации созданы и проверены новые представления об электронной структуре и оптических свойствах фуллеренов и УНТ, которые позволяют по-новому взглянуть на электронное строение и свойства углеродных наносистем и могут быть использованы при конструировании различных электронных и оптических устройств на базе данных материалов. Результаты, полученные в диссертации А. И. Мурзашева, на качественном уровне повышают точность расчётов энергетического спектра фуллеренов и УНТ. Наиболее важным результатом диссертации является то, что в ней однозначно доказывается, что изучение электронного строения фуллеренов и УНТ без учёта имеющего в них место сильного кулоновского взаимодействия  $\pi$ -электронов на одном узле, всегда будет неполным.

Диссертационная работа Мурзашева А. И. имеет незначительные недостатки, из которых можно выделить следующие:

1. Из текста диссертации не ясно, как сказывается на полученных для фуллеренов и УНТ результатах используемое приближение статических флуктуаций?

2. Следует пояснить, как влияет на конечный результат вычислений варьирование значений параметров модели, например  $U$  и  $V$ .

3. В тексте диссертации не объясняется выбор углеродной нанотрубки с хиральностью (5,5) в качестве объекта исследования.

Указанные недостатки не уменьшают научной значимости проведённого А. И. Мурзашевым исследования, и сама диссертационная работа представляет собой законченное исследование, написанное строгим научным языком и хорошо иллюстрированное. Положения, выносимые на защиту, и результаты исследования являются новыми и научно обоснованными.

#### **Отражение результатов диссертации в публикациях и автореферате**

Автореферат и публикации по теме в полной мере отражают основные положения диссертационного исследования. Полученные в работе результаты и выводы опубликованы в научных журналах, входящих в международные базы Scopus / Web of Science (26 статей, в том числе 19 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и входящих в базы данных Scopus / Web of Science).

Апробация результатов диссертационной работы проводилась на многих научных конференциях, в том числе, и международных.

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении учёных степеней**

Диссертация Мурзашева Аркадия Иселибаевича «Электронное строение, оптические спектры и идентификация фуллеренов и углеродных нанотрубок с сильным межэлектронным взаимодействием в модели Хаббарда» на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, представляет собой самостоятельную, завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему. Научная новизна в диссертационном исследовании выражена убедительно, положения, выносимые на защиту, имеют доказательную базу, а разработанные теоретические положения можно квалифицировать как научное достижение.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в научных коллективах, работающих в области моделирования, синтеза и исследования фуллеренов и УНТ и создания на их основе электронных устройств: в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт», Институте проблем химической физики РАН, Петербургском институте ядерной физики им. П. Б. Константинова РАН, Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН, Национальном исследовательском Томском государственном университете (в частности, в Сибирском физико-техническом институте имени академика В. Д. Кузнецова), в Омском государственном университете им. Ф. М. Достоевского, в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН и в ряде других научно-исследовательских организаций.

Диссертация Мурзашева Аркадия Иселибаевича соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 28 августа 2017 г.), а её автор заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв на диссертацию А.И. Мурзашева обсуждён и одобрен на заседании кафедры теоретической физики ОмГУ от 01 сентября 2018 г., протокол № 1.

Отзыв составил  
профессор кафедры теоретической физики  
федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского»  
(644077, г. Омск, пр. Мира, 55А; (38122) 670-104;  
rector@omsu.ru; http://www.omsu.ru),  
доктор физико-математических наук  
(01.04.07 – Физика конденсированного состояния),  
профессор

Прудников Павел Владимирович

01 сентября 2018 г.

Подпись Прудникова П. В. удостоверяю.

Ученый секретарь Ученого совета  
ФГБОУ ВО «ОмГУ им. Ф. М. Достоевского»

  
18.09.18

Л. И. Ковалевская