

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Мурзашева Аркадия Ислибаевича «Электронное строение, оптические спектры и идентификация фуллеренов и углеродных нанотрубок с сильным межэлектронным взаимодействием в модели Хаббарда», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Благодаря своим уникальным свойствам, фуллерены и углеродные нанотрубки являются теми объектами, которые интенсивно изучаются в последнее время как экспериментальными, так и теоретическими методами. Уникальность свойств фуллеренов и углеродных нанотрубок во многом обусловлена тем, что в них углерод находится в  $sp^2$ -гибридизированном состоянии, а  $\pi$ -электроны локализованы на узлах. Эти системы характеризуются сильным одноузельным кулоновским взаимодействием, достигающим 10 эВ. Энергетический спектр фуллерена  $C_{60}$  был вычислен еще в 1973 г., до его открытия, а энергетический спектр УНТ - в 1992 году. Расчеты, как для фуллеренов, так и для УНТ в то время были выполнены в рамках самого простого приближения в рамках модели сильной связи - хюккелевского приближения. Это приближение хорошо описывает главные особенности электронного строения систем, в которых носители тока сильно локализованы. Но сильным одноузельным кулоновским взаимодействием в хюккелевском приближении всегда пренебрегают, что, скорее всего, и приводит к результатам и выводам, которые находятся в противоречии с экспериментальными данными. Энергетические спектры фуллеренов и УНТ следует вычислять с учетом кулоновского взаимодействия  $\pi$ -электронов. Одной из моделей, в рамках которой это можно сделать, является модель Хаббарда. Поэтому изучение свойств фуллеренов и УНТ в рамках этой модели является **актуальным**. Исследованию энергетического спектра фуллеренов и УНТ с учетом сильного кулоновского взаимодействия и посвящено данное диссертационное исследование.

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 данного исследования, сформулированы цель работы и основные задачи, описаны научная новизна и практическая ценность полученных результатов и приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы по теме исследования: описана геометрическая структура фуллеренов и УНТ, используемые в настоящее время теоретические и экспериментальные методы исследования электронного строения и оптических свойств данных материалов. На основе

проведенного автором анализа имеющихся данных делается вывод о необходимости изучения электронных свойств рассматриваемых систем с учетом сильного внутриузельного кулоновского взаимодействия  $\pi$ -электронов, которое возможно осуществить в рамках модели Хаббарда. Дано подробное описание этой модели и приближения статических флуктуаций для нее, с использованием которого в работе и проведено исследование энергетического спектра фуллеренов и УНТ.

Вторая глава диссертационной работы посвящена исследованию энергетических спектров фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{74}$ , проведенного в рамках выбранного приближения и модели. Показано, что благодаря сильному кулоновскому взаимодействию энергетический спектр исследуемых фуллеренов разбивается на две группы подуровней, называемых «верхней» и «нижней» хаббардовскими подзонами. При этом «верхняя» подзона вакантна, а «нижняя» полностью заполнена. В результате оптическое поглощение будет определяться переходами между состояниями из «нижней» в «верхнюю» хаббардовские подзоны. Получив энергетические спектры и определив энергии уровней и кратности их вырождения, в рамках приближения молекулярных орбиталей строятся спектры оптического поглощения перечисленных выше фуллеренов, которые качественно хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

В третьей главе диссертации исследуются энергетические спектры фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$  и эндоэдральных комплексов на их основе. Также, как и в фуллеренах, исследованных во второй главе, энергетический спектр рассмотренных систем разбивается на две хаббардовские подзоны. Полученные для них спектры оптического поглощения хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными. В этой главе также рассматривается способ стабилизации неустойчивых в чистом виде изомеров с помощью внедрения в их остов атомов металла. Наконец, с помощью полученного в данной главе спектра оптического поглощения эндоэдрального комплекса  $Sm@C_{76}$  и экспериментального спектра оптического поглощения для этого комплекса, последний идентифицируется как эндоэдральный комплекс на основе изомера № 17459( $C_1$ ) или № 19138( $C_{2v}$ ). Предложенный в диссертации метод можно использовать для идентификации различных изомеров по их спектрам оптического поглощения, что является наиболее ценным результатом данного диссертационного исследования.

Четвертая глава посвящена энергетическим спектрам и энергетическим характеристикам  $\pi$ -электронной подсистемы кластеров УНТ хиральности (5,5), состоящих из конечного числа атомов. В работах группы Дресселхауз, выполненных без учета внутриузельного кулоновского взаимодействия, сформулировано «правило кратности трем», согласно которому, электропроводность УНТ хиральности  $(n,m)$  определяется кратностью (или не кратностью) разницы индексов хиральности  $n$  и  $m$  трем. В первом случае УНТ будут проводниками, а во втором – полупроводниками. Для проверки корректности данного правила в этой главе получены

энергетические спектры и энергетические параметры  $\pi$ -электронной подсистемы кластеров УНТ хиральности (5,5), состоящие из разного числа атомов. Обнаружено, что с ростом числа атомов от 30 до 190 ширины верхней и нижней хаббардовских подзон стремятся к постоянному значению  $W = 6V$  (где  $V$  – интеграл перескока модели Хаббарда), а щель между занятыми и вакантными состояниями – к значению  $\Delta = U - W$  ( $U$  – интеграл кулоновского отталкивания в модели Хаббарда), поэтому данные УНТ являются полупроводниками, а не металлами, как это следует из «правила кратности трем».

Нельзя не отметить еще два интересных результата. Согласно первому из них средняя энергия на один атом для кластеров, состоящих из 60–70 атомов, является максимальной. Это, по мнению автора, говорит о том, что УНТ хиральности (5,5) из менее шестидесяти атомов при синтезе растут с поглощением энергии. По достижении же числа в  $\sim 60$ –70 атомов рост трубок становится энергетически более выгодным. Из этого следует, что если при таком размере кластера прекратить подачу энергии, то должны образовываться фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Это действительно имеет место при синтезе УНТ электродуговым способом. Второй результат касается случая, когда число  $\pi$ -электронов не равно числу узлов, и избыточные электроны (или недостающие электроны – «дырки») распределяются по узлам неравномерно. Тогда, как показано в диссертации А. И. Мурзашева, они концентрируются в центре кластера УНТ.

В пятой главе диссертации проводится исследование энергетического спектра бесконечных УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0), (15,0), (11,9), (12,8). Полученные кривые плотности  $\pi$ -электронных состояний свидетельствуют о том, что и в этом случае «правило кратности трем» не выполняется, и все исследованные УНТ, независимо от хиральности, являются полупроводниками. В этой же главе получены энергетические спектры УНТ с учетом перескоков  $\pi$ -электронов как на соседние, так и на дальние узлы. Из полученных результатов следует, что независимо от хиральности трубок учет дальних перескоков понижает на порядок щель между заполненными и вакантными состояниями: с 1.0 эВ до  $\sim 0.01$  эВ. Это действительно подтверждается данными туннельной микроскопии для УНТ хиральности (9,0), (12,0), (15,0). Полученные на основе вычисленных в этой главе энергетических спектров кривые спектра оптического поглощения для всех УНТ качественно хорошо согласуются с экспериментальными кривыми.

В **Заключении** приведены основные результаты и выводы диссертационного исследования, а в **Приложении А** приведены формулы, которые были получены в процессе вычисления средних чисел заполнения  $\pi$ -электронами узлов для случаев их избытка или недостатка в кластерах УНТ конечных размеров.

Результаты, выносимые на защиту, безусловно, являются новыми, математически обоснованными и физически мотивированными. Сомнений в их достоверности не может быть, благодаря корректной постановке задач, использованием современных и в то же время хорошо апробированных

методов расчета, а также полученным качественным согласием теоретических и экспериментальных результатов. Научная новизна диссертации определяется разработанными методами и теоретическими положениями, обеспечившими возможность впервые учесть внутриузельное кулоновское взаимодействие  $\pi$ -электронов при исследовании энергетических и оптических спектров УНТ и фуллеренов. Это позволило автору получить принципиально новые результаты и выводы и выявить физические механизмы, определяющие уникальность свойств исследуемых в диссертации материалов, что определяет теоретическую и практическую значимость данной работы.

К диссертации имеются два замечания:

1. В диссертации упоминаются работы, в которых проводились расчеты методом функционала плотности, предназначенным для расчета характеристик основного состояния. Следовало бы более подробно обсудить полученные этим методом результаты для рассмотренных систем.

2. Фуллерены  $C_{72}$  и  $C_{74}$  в чистом виде не существуют. Поэтому для сравнения с экспериментом берутся эндоэдральные комплексы  $Ca@C_{72}$  и  $M@C_{74}$ . При этом спектры для этих комплексов не рассчитываются, а моделируются. Насколько корректно такое моделирование? Может быть, вместо расчета энергетического спектра фуллерена следует провести расчет спектра хотя бы для одного комплекса и сравнить его с модельным?

Указанные недостатки существенно не влияют на научное содержание диссертации и не меняют ее высокой оценки. Результаты диссертации опубликованы в российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, и включенных в Web of Science, они также докладывались на всероссийских и международных конференциях и школах. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Полученные результаты можно рекомендовать для использования в вузах и академических институтах, в которых осуществляются исследования и синтез фуллеренов и УНТ, в частности: Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Петербургский институт ядерной физики им. П. Б. Константинова РАН, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Институт проблем химической физики РАН, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Сибирский физико-технический институт имени академика В. Д. Кузнецова) и др.

Диссертационная работа Мурзашева Аркадия Ислибаевича «Электронное строение, оптические спектры и идентификация фуллеренов и углеродных нанотрубок с сильным межэлектронным взаимодействием в модели Хаббарда» представляет собой самостоятельную завершенную научно-квалификационную работу на очень актуальную тему, с получением

принципиально новых результатов и положений, выносимых на защиту, которые убедительно доказываются автором, и их можно квалифицировать как научное достижение. Данная работа соответствует всем требованиям и критериям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, установленным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции от 28 августа 2017 года), а ее автор, А. И. Мурзашев, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент  
заведующий лабораторией физики нелинейных сред  
ИФПМ СО РАН,  
доктор физико-математических наук  
(01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»),  
профессор

  
Хон Юрий Андреевич

08 октября 2018 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики прочности и материаловедения  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
Почтовый адрес: 634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4;  
Телефон: +7 (3822) 49-18-81;  
E-mail: root@ispms.tomsk.ru;  
Адрес сайта: <http://www.ispms.ru>

Подпись Хона Юрия Андреевича удостоверяю

Ученый секретарь ИФПМ СО РАН  
кандидат физико-математических наук





Матолыгина Наталья Юрьевна