



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе  
ФГАОУ ВО «Волгоградский  
государственный университет»,  
кандидат физико-математических наук,  
доцент

С. А. Корольков

« 28 » февраля 2019 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Лобанова Бориса Владимировича

«Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов и эндоэдральных наночастиц на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Кандидатская диссертация Б.В. Лобанова посвящена теоретическому изучению электронной структуры и спектров оптического поглощения фуллеренов, их ионов и эндоэдральных производных, которые рассматриваются как системы с сильными электронными корреляциями. В настоящее время исследованию свойств фуллеренов и различных соединений на их основе, в том числе эндоэдральных металлокомплексов, уделяется значительное внимание. При этом во многих теоретических исследованиях интерпретация электронных свойств данных систем делается на основании хюккелевских расчетов. Расчет энергетического спектра для фуллерена  $C_{60}$  в рамках хюккелевского приближения был сделан еще в 1973 году, задолго до экспериментального обнаружения данного фуллерена. Однако теоретические предсказания, сделанные на основе таких вычислений, не согласуются с результатами экспериментальных наблюдений. Другие, более продвинутые методы также не дают исчерпывающего объяснения экспериментально наблюдаемым свойствам фуллеренов.

По мнению автора диссертации, несогласованность результатов теоретических исследований и экспериментальных данных обусловлена тем, что используемые при описании электронной структуры фуллеренов методы не учитывают внутриузельное кулоновское взаимодействие пи-электронов. Еще в 1970 г. Левиным, а затем в более поздних работах (Т.О. Wehling et al.),

показано, что в  $sp^2$ -гибридизованных системах, к которым относятся и фуллерены, параметр внутриузельного кулоновского отталкивания имеет значительную величину ( $\sim 10$  эВ). Следовательно, необходимо пересмотреть результаты ранних работ, полученных без учета сильного кулоновского взаимодействия. Именно этим, а также огромными перспективами практического применения исследуемых материалов, и определяется **актуальность** диссертационной работы Лобанова Б.В.

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, изложенной в четырех главах, заключения и списка литературы. Работа изложена на 133 страницах и содержит 49 рисунков. Список цитируемой литературы включает 139 источников.

Во введении обоснована актуальность избранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость результатов и сформулированы выносимые на защиту научные положения.

В первой главе приводятся основные сведения о геометрическом и электронном строении фуллеренов. Рассматриваются вопросы, связанные с изомерией и стабильностью углеродных каркасов фуллеренов. Дается представление об эндодральных комплексах. Приводятся сведения об электронной структуре фуллеренов, а также результаты теоретических и экспериментальных работ по их изучению. Обсуждаются методы вычисления энергетического спектра в рамках модели Хаббарда. Делается вывод, что для решения поставленных задач наиболее подходящим является приближение статических флуктуаций. Далее излагается метод вычисления энергетического спектра в рамках данного приближения.

Во второй главе, посвященной изучению фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , рассматриваются результаты экспериментальных и теоретических исследований данных фуллеренов. С помощью описанного в первой главе метода решения модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций вычислены энергетические спектры упомянутых фуллеренов. В приближении молекулярных орбиталей с помощью уточненных правил отбора смоделированы спектры оптического поглощения данных фуллеренов в нейтральном состоянии. Полученный для нейтрального фуллерена  $C_{60}$  спектр оптического поглощения в сравнении с экспериментально измеренным спектром представлен на рисунке 1. Видно, что форма кривых и расположение основных полос поглощения в теоретическом и экспериментальном спектре качественно согласуются. Для фуллерена  $C_{60}$

был также получен спектр в моноанионном состоянии. При наличии одного избыточного электрона в экспериментально наблюдаемом спектре оптического поглощения возникают две полосы, расположенные при 900 и 1100 нм. Эти полосы, но с меньшей интенсивностью, появляются и в теоретическом спектре оптического поглощения. На основе анализа экспериментальных спектров поглощения сделан вывод о том, что для интерпретации наблюдаемых спектров поглощения необходимо брать во внимание два типа электронных переходов – разрешенных и запрещенных по симметрии. Разрешенные переходы формируют спектр в ультрафиолетовой области длин волн, а запрещенные – в видимой и ближней инфракрасной области. При этом интенсивность запрещенных переходов должна быть заметно ниже, чем у разрешенных: для фуллерена  $C_{60}$  эти интенсивности различаются на два порядка.

В третьей главе вычислены энергетические спектры и спектры оптического поглощения семи изомеров фуллерена  $C_{80}$ . Для изомеров, синтезированных экспериментально (изомеры №2( $D_2$ ) и №7( $I_h$ )), проведено сравнение теоретических спектров поглощения с имеющимися экспериментальными данными. На рисунке 2 приведены совмещенные экспериментальный и рассчитанный спектры оптического поглощения изомера №2( $D_2$ ), на рисунке 3 – экспериментальные и теоретические спектры изомера №7( $I_h$ ). В видимом диапазоне наблюдается удовлетворительное качественное согласие расчетных и измеренных кривых. Отличия, наблюдаемые вблизи ультрафиолетовой границы, связаны с тем, что представленные на рисунках 2, 3 спектры моделировались только на запрещенных переходах. Установлено, что при переносе заряда в  $-2e$  на углеродный каркас изомера №7( $I_h$ ) удается хорошо описать наблюдаемые спектры поглощения эндоэдральных металлокомплексов  $M@C_{80}$  ( $M=Ca, Ba, Sr$ ).

В четвертой главе были получены энергетические спектры и спектры оптического поглощения трех экспериментально синтезированных изомеров фуллерена  $C_{82}$  – №3( $C_2$ ), №6( $C_s$ ) и №9( $C_{2v}$ ). Были сопоставлены экспериментальные и теоретические спектры оптического поглощения изомера №3( $C_2$ ) в нейтральном и анионных состояниях. Совмещенные на одном графике экспериментальный и смоделированный спектры поглощения данного изомера в нейтральном состоянии показаны на рисунке 4. Также смоделированы спектры поглощения эндоэдральных металлокомплексов  $Gd_2C_2@C_{82}$  (№6( $C_s$ )),  $Gd@C_{82}$  и  $Ho@C_{82}$  и их моноанионов (№9( $C_{2v}$ )). Сравнением экспериментальных и теоретических кривых определена

величина переноса заряда в случае каждого эндоэдрального комплекса. Проанализированы изменения в спектре оптического поглощения при изменении переноса заряда. Так, в случае эндоэдрального комплекса с гадолинием  $Gd_2C_2@C_{82}$  было достигнуто хорошее совпадение экспериментальной и теоретической кривых поглощения при переносе заряда в два электрона (рисунок 5).

Выносимые на защиту результаты диссертации математически и физически обоснованы, что гарантирует их достоверность.

К диссертации имеются следующие замечания:

1. В графиках нет единообразия: используется разный размер и тип шрифта, подписи к рисункам приведены то на русском, то на английском языке.

2. В автореферате небрежно оформлены рисунки.

3. Не приведены сравнения полученных результатов с результатами, полученными методами Hubbard 1 и Hubbard 2.

4. К сожалению, не рассмотрены флейки, которые, по-видимому, являются наиболее перспективными после фуллеренов для использования данного метода.

5. Хотелось бы увидеть в явном виде температурный эффект, связанный с поглощением фуллеренов и эндоэдральных наночастиц на их основе. Это могло бы улучшить работу.

Однако перечисленные замечания не влияют на научное содержание диссертации Лобанова Б.В. и не умаляют ее оценки.

Стоит отметить практическую ценность работы. Оптический метод контроля является самым дешевым, не требует изменения анализируемого вещества в отличие от химических методов. С этой точки зрения достоинством и новизной диссертации является вычисление оптических спектров фуллеренов и эндоэдральных наночастиц.

Диссертационная работа Лобанова Б.В. «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов и эндоэдральных наночастиц на их основе» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, соответствующую всем требованиям и критериям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, установленным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции от 01 октября 2018 года), а ее автор, Лобанов Борис Владимирович, заслуживает присуждения искомой

ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры информационных систем и компьютерного моделирования ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет» от 28 февраля 2019 г., протокол № 1.

Отзыв составили

доцент кафедры информационных систем  
и компьютерного моделирования  
ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»,  
кандидат физико-математических наук  
(01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика  
экстремальных состояний вещества),  
доцент



Конобеева Наталия Николаевна  
E-mail: yana\_nn@volsu.ru

заведующий кафедрой информационных систем  
и компьютерного моделирования  
ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»,  
доктор физико-математических наук  
(01.03.02 – Астрофизика и звездная астрономия),  
профессор



Хоперсков Александр Валентинович  
E-mail: khoperskov@gmail.com

28 февраля 2019 г.

Подписи Конобеевой Наталии Николаевны и  
Хоперскова Александра Валентиновича удостоверяю

Ученый секретарь Волгоградского  
государственного университета



Н. В. Лисовская

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Волгоградский государственный университет»,

Почтовый адрес: 400062, г. Волгоград, просп. Университетский, 100;

Телефон: (8442) 46-02-79; e-mail: rector@volsu; адрес сайта: <http://www.volsu.ru>