

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Лобанова Бориса Владимировича

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

Диссертационная работа Б. В. Лобанова посвящена исследованию электронного строения и спектров оптического поглощения фуллеренов C_{60} , C_{70} , изомеров фуллеренов C_{80} и C_{82} и эндоэдральных комплексов на их основе ($M@C_{80}$ ($M=Ca, Ba, Sr$), $Gd_2C_2@C_{82}$, $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$) с учетом сильного внутриузельного кулоновского взаимодействия. Эти материалы являются перспективными кандидатами для применения в устройствах хранения и преобразования энергии (водородная энергетика, солнечные элементы), в медицине для транспортировки лекарств, а также в качестве элементной базы для микроэлектроники вследствие уникальных оптических и электропроводящих свойств фуллеренов.

Электронное строение фуллеренов определяется аллотропной формой углерода с sp^2 -гибридизацией. Три гибридные орбитали образуют жесткие σ -связи с тремя соседними атомами, формируя остов молекулярной структуры фуллерена, а негибридная орбиталь формирует частично делокализованные электронные состояния. Именно негибридизированные электроны (π -электроны) дают основной вклад в электронные свойства фуллеренов. Эндоэдральные фуллерены представляют собой углеродный каркас, внутрь которого внедрен инородный атом либо группа атомов. Атом либо группа атомов, инкапсулированные в фуллерены, передают свои валентные электроны на углеродный каркас, приводя к изменению свойств фуллеренов. Знание энергетического спектра π -электронной подсистемы фуллеренов, изомеров и эндоэдральных комплексов на их основе очень важно именно для практического применения этих систем. Для идентификации фуллеренов и их разделения в зависимости от структуры применяют метод оптического

поглощения, который также чувствителен к зарядовому состоянию молекулы фуллерена. Учитывая все это, расчет спектров оптического поглощения на основе данных о геометрической структуре изомеров для последующего сравнения с экспериментальными данными является актуальной научной задачей.

Поскольку π -электроны являются частично локализованными, т.е. находятся между занятыми и вакантными энергетическими уровнями, то для их изучения применяют приближение сильной связи, в рамках которого с учетом перескоков электронов с узла на узел, и вычисляются обычно энергетические спектры фуллеренов. Применяемый в настоящее время усовершенствованный метод Хюккеля дает заметную ошибку в определении положений максимумов поглощения (~ 0.5 эВ) и позволяет достигнуть качественного согласия с экспериментальными спектрами оптического поглощения только после дополнительной подгонки. По мнению автора рассматриваемого диссертационного исследования, несогласованность экспериментальных результатов оптического поглощения с теоретическими предсказаниями, сделанными на основе расчетов метода Хюккеля, связана с тем, что в данном методе не учитывалось кулоновское взаимодействие электронов на одном узле. При движении π -электронов по каркасу фуллерена может возникнуть ситуация, когда на одном узле будут находиться два электрона. При этом, согласно последним исследованиям, параметр кулоновского отталкивания на одном узле может достигать значений ~ 10 эВ. Следовательно, для корректного учета сильных корреляций, возникающих в системах с большим кулоновским взаимодействием, необходимо использовать модель Хаббарда. Таким образом, диссертационная работа Б. В. Лобанова «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов и эндоэдральных наночастиц на их основе», в которой исследуются электронные свойства фуллеренов и эндоэдральных комплексов на их основе с учетом сильных электронных корреляций (~ 10 эВ) на одном узле, является, несомненно, актуальной как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей четыре главы, заключения и списка литературы из 139 наименований. Работа изложена на 133 страницах и содержит 49 иллюстраций.

Во введении обоснована актуальность проведенного в диссертационной работе исследования, определена степень разработанности темы, сформулированы цель работы и задачи, решение которых позволит достичь ее, обоснованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертации, в которой приведены основные сведения о геометрической структуре, электронном строении и оптических свойствах фуллеренов, изомеров фуллеренов (C_{80} и C_{82}) и эндодральных комплексов на их основе. Анализ экспериментальных и теоретических работ, выполненный автором в настоящей главе, приводит к выводу о необходимости изучения электронных свойств фуллеренов, изомеров фуллеренов и эндодральных комплексов на их основе с учетом сильного кулоновского взаимодействия (~ 10 эВ). Именно поэтому для описания π -электронной подсистемы исследуемых структур берется гамильтониан Хаббарда, который наиболее корректно описывает такие системы. В данной главе достаточно подробно описывается модель Хаббарда и обосновывается использование приближения статических флуктуаций.

Во второй главе диссертационной работы, в рамках выбранных автором модели и приближения статических флуктуаций, получены энергетические спектры фуллеренов C_{60} и C_{70} . Показано, что переходы в длинноволновой области в оптических спектрах поглощения не являются разрешенными, но их необходимо учитывать при интерпретации электронной структуры фуллеренов. На основе анализа экспериментальных данных [F. Cataldo, S. Iglesias-Groth, Y. Hafez // *European Chemical Bulletin* (2013), Vol. 2, P. 1013; S. Leach, M. Vervloet, A. Despr'es, et. al // *Chemical Physics* (1992), Vol. 160, P. 451] автором данной работы делается вывод о необходимости учета разрешенных и запрещенных электронных переходов для проведения корректной

интерпретации оптических спектров поглощения. В результате достигнуто хорошее качественное согласие теоретических спектров с экспериментальными данными, что говорит об адекватности выбранного в диссертации подхода к изучению электронного строения исследуемых систем.

В третьей главе диссертационной работы приведены результаты расчетов энергетических спектров фуллерена C_{80} и семи его изомеров, а также эндоэдральных металлокомплексов $M@C_{80}$ ($M = Ca, Ba, Sr$). Показано, что с использованием предложенной автором модели с достаточной точностью (ошибка $\sim 6\%$) удается описать положение пиков, наблюдаемых в экспериментальном спектре оптического поглощения изомера № 2 (D_2), который является основным изомером фуллерена C_{80} . Особо интересные результаты приведены для изомера № 7 (I_h), который является преобладающим углеродным каркасом в эндоэдральных комплексах. В частности, получены кривые оптического поглощения для эндоэдральных соединений вида $M@C_{80}$ ($M = Ca, Ba, Sr$) и установлена величина переноса заряда в этих комплексах. Таким образом, используемый автором подход, основанный на ионном приближении и учете вклада запрещенных переходов, позволяет установить положение основных полос поглощения с хорошей точностью.

В четвертой главе получены энергетические спектры и спектры оптического поглощения трех экспериментально синтезированных изомеров фуллерена C_{82} – № 3 (C_2), № 6 (C_s) и № 9 (C_{2v}). Показано, что модель Хаббарда позволяет смоделировать спектры оптического поглощения для нейтральной молекулы изомера № 3 (C_2) фуллерена C_{82} и ее анионов C_{82}^{-1} , C_{82}^{-2} , C_{82}^{-3} . Кроме этого в данной главе проведены результаты вычисления спектров для эндоэдрального комплекса на основе изомера № 6 (C_s) с включением гадолиния $Gd_2C_2@C_{82}$ при различном переносе заряда. В частности, автором показано, что наилучшее соответствие теории и эксперимента наблюдается при переносе заряда $N_e = -2e$. Это говорит о том, что перенос заряда от инкапсулированной частицы Gd_2C_2 к углеродному каркасу имеет величину $-2e$. Особо следует

отметить результаты, связанные с расчетом металлофуллеренов $Gd@C_{82}$ и $No@C_{82}$ на основе изомера № 9 (C_{2v}) фуллерена C_{82} . Автор показал, что добавление в электронную систему молекулы C_{82} дополнительных четырех электронов приводит к полному соответствию теоретических и экспериментальных кривых оптического поглощения для моноаниона $Gd@C_{82}$ и $No@C_{82}$. При добавлении трех электронов такого согласия не обнаруживается, что объясняется тем, что система с четным числом «лишних» электронов вследствие своей возможной связанности в синглетные пары взаимодействует с молекулярным полем сильно коррелированных электронов остова фуллерена C_{82} весьма слабо. Таким образом, автор показал, что учет взаимодействия нескомпенсированного спина с молекулярным магнитным полем сильно коррелированных электронов остова фуллерена C_{82} в случае нечетного количества дополнительных электронов в системе позволяет достичь хорошего согласия экспериментальных и теоретических спектров оптического поглощения эндоэдральных металлофуллеренов $Gd@C_{82}$ и $No@C_{82}$.

В заключении автор суммирует основные результаты и делает выводы.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе Лобанова Б.В., определяется корректной постановкой задач, их физической обоснованностью, применением современных апробированных методов расчета, и хорошим качественным согласием полученных результатов с соответствующими экспериментальными данными оптического поглощения.

В диссертационной работе впервые получены энергетические спектры различных изомеров фуллеренов C_{80} и C_{82} с учетом сильного хаббардовского взаимодействия электронов, а также показано влияние перестройки электронной структуры на оптическое поглощение фуллеренов и их изомеров. Диссертантом смоделированы спектры оптического поглощения для изучаемых фуллеренов и их изомеров в приближении молекулярных орбиталей. Одним из важных результатов диссертации является построение теоретических спектров оптического поглощения эндоэдральных соединений $M@C_{80}$ ($M=Ca, Ba, Sr$), $M@C_{82}$ ($M=Gd, No$) и $Gd_2C_2@C_{82}$ с учетом переноса дополнительных

электронов в рамках простого ионного приближения. Полученные в данной работе спектры оптического поглощения на качественном уровне хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными в литературных источниках. Таким образом, научная новизна диссертационной работы определяется тем, что в ней впервые применена модель Хаббарда для описания электронной структуры фуллеренов C_{80} , C_{82} , их изомеров и эндоэдральных соединений и проведено сопоставление с экспериментальными данными, полученными для данных систем. Теоретическая и практическая значимость данной работы определяется тем, что полученные в диссертации смоделированные спектры оптического поглощения, возможно использовать для идентификации различных изомеров исследуемых фуллеренов, а также для определения величины переноса заряда в эндоэдральных металлокомплексах, поскольку спектры оптического поглощения чувствительны к зарядовому состоянию фуллеренов.

Диссертационная работа Лобанова Б. В. имеет и некоторые недостатки, из которых можно выделить следующие:

1. В главе 2 отсутствует сравнение полученных результатов моделирования для фуллеренов C_{60} и C_{70} , с аналогичными результатами, полученными с использованием других теоретических подходов и методов, например, DFT. Такое сравнение наглядно бы показало недостатки других теоретических методов и выделило среди них метод Хаббарда.

2. Автор проводит сравнение экспериментальных и полученных в данной работе спектров оптического поглощения. Однако, нигде не указан разброс в положении наблюдаемых пиков для смоделированных кривых относительно экспериментальных спектров.

Указанные недостатки не умаляют научной и практической значимости, актуальности проведенного Б. В. Лобановым исследования, а сама диссертационная работа представляет собой законченное исследование, написанное хорошим научным языком. Положения, выносимые на защиту, и

результаты исследования, безусловно, являются новыми и обладают достаточной аргументацией.

Автореферат и публикации по теме диссертации в полной мере отражают основные положения данного исследования. Полученные в работе результаты и выводы опубликованы в научных журналах рекомендованных ВАК при Минобрнауки России (6 статей), переводные версии которых входят в международную базу Web of Science. Результаты исследования прошли всестороннюю апробацию на научных конференциях, симпозиумах, школах и семинарах.

Полученные результаты можно рекомендовать для использования в научных коллективах, исследующих или синтезирующих фуллерены и эндоэдральные комплексы на их основе: в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» (г. Москва), Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), Петербургском институте ядерной физики им. П.Б. Константинова РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург), Национальном исследовательском Томском государственном университете, в т.ч. Сибирском физико-техническом институте имени академика В. Д. Кузнецова, и в других образовательных и научных учреждениях.

Диссертация «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов и эндоэдральных наночастиц на их основе» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему и соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации

от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 01 октября 2018 г.), а ее автор – Лобанов Борис Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Омского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (644024, г. Омск, пр. Карла Маркса, 15; тел. (3812) 37-17-36; e-mail: adm@oscsbras.ru; <http://www.oscsbras.ru>), кандидат физико-математических наук (01.04.07 – Физика конденсированного состояния)

Корусенко Петр Михайлович

27 февраля 2019 г.

Подпись П. М. Корусенко удостоверяю

Ученый секретарь ОНЦ СО РАН



Р. Х. Каримова