

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Лобанова Бориса Владимировича «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

Необходимость изучения свойств фуллеренов, обладающих набором интересных свойств, привела к возрастанию объема их производства. Стоимость такого производства определяется во многом степенью чистоты получаемого продукта (чистый фуллерен или смесь различных фуллеренов). Возникает вопрос о методах контроля чистоты получаемого продукта. В этой ситуации наиболее простым и дешевым методом контроля является оптический метод. Поэтому изучение оптических спектров фуллеренов представляет особый интерес. Именно это и делает тему диссертационного исследования Б.В. Лобанова **актуальной**.

Теоретическое изучение фуллеренов исторически продвигалось «от простого к сложному», и в какой-то момент стало ясно, что простейшим одноэлектронным гамильтонианом все известные свойства фуллеренов уже не описать. Необходимо продвижение в сторону более реалистичных моделей. Одним из таких шагов в этом направлении является учет кулоновского взаимодействия электронов. Ранее для этого привлекались диаграммная техника и приближения различной степени самосогласованности. Автор диссертации использовал разработанный ранее оригинальный подход, основанный на методе функций Грина, и довел свое исследование до сравнения полученных результатов с экспериментальными данными. Более того, совместная работа диссертанта с одной из экспериментальных групп Черноголовки позволила существенно продвинуться в решении проблемы идентификации вновь синтезированных

фуллеренов. На этом основании можно говорить и о **новизне данной диссертационной работы** и о ее **достоверности**.

Диссертационная работа Б.В. Лобанова состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 139 наименований. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков.

*Во введении* обоснована актуальность данного исследования, сформулированы цель работы и основные задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, указана апробация работы.

*В первой главе* приведены основные сведения о геометрическом и электронном строении фуллеренов и эндоэдральных комплексов на их основе, а также рассмотрены вопросы по изомерии и стабильности углеродных каркасов фуллеренов. На основе приведенных сведений об электронной структуре фуллеренов, а также результатов теоретических и экспериментальных работ по их изучению, показано, что, величина кулоновского взаимодействия  $\pi$ -электронов на одном узле в углеродных системах с  $sp^2$ -гибридизацией достигает величины  $\sim 10$  эВ, что требует рассмотрения их электронного строения в рамках модели Хаббарда. Обосновано использование приближения статических флуктуаций для этой модели, которое фактически обобщает метод среднего поля, но получение расчетных результатов в рамках данного приближения оказывается более простым, что подтверждается последующим подробным описанием метода вычисления энергетического спектра в рамках данного приближения.

Во второй главе «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ », приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований указанных фуллеренов, получены их энергетические спектры. В приближении молекулярных орбиталей с помощью уточненных правил отбора смоделированы спектры оптического поглощения данных фуллеренов в нейтральном состоянии.

Сравнив данные по экспериментальным спектрам поглощения со своими результатами, автор приходит к выводу о том, что для интерпретации наблюдаемых спектров поглощения необходимо учитывать 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  $C_{60}$  интенсивности различаются на два порядка.

В третьей главе «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена  $C_{80}$ » приведены рассчитанные в работе 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. Наблюдаемые вблизи ультрафиолетовой границы расхождения объясняются тем, что модельные спектры получены с учетом только запрещенных переходов. При этом удалось хорошо описать наблюдаемые спектры поглощения эндоэдральных металлокомплексов  $M@C_{80}$  ( $M= Ca, Ba, Sr$ ) при переносе заряда в  $-2e$  на углеродный каркас изомера № 7 ( $I_h$ ).

В четвертой главе «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена  $C_{82}$ » приведены результаты вычислений энергетических спектров и спектров оптического поглощения трех экспериментально синтезированных изомеров фуллерена  $C_{82}$  – № 3 ( $C_2$ ), № 6 ( $C_s$ ) и № 9 ( $C_{2v}$ ). Сопоставлены экспериментальные и теоретические спектры оптического поглощения изомера № 3 ( $C_2$ ) в нейтральном и анионных состояниях. 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 ( $C_{2v}$ )). Определена величина переноса заряда в случае

каждого эндодрального комплекса и проанализированы изменения в спектре оптического поглощения при изменении переноса заряда. Для эндодрального комплекса с гадолинием  $Gd_2C_2@C_{82}$  достигнуто хорошее согласие экспериментальной и теоретической кривых поглощения при переносе заряда в два электрона. То же самое можно сказать и о расчетных и экспериментально измеренных спектрах однократно ионизированных комплексов на основе изомера № 9 ( $C_{2v}$ ), содержащих атом гадолиния или гольмия. Спектр поглощения данных соединений в обычном состоянии интерпретирован с учетом поправки к энергиям уровней, возникающей из-за взаимодействия неспаренного электрона с молекулярным полем остальных электронов.

*В Заключении* приведены основные результаты и выводы диссертационного исследования.

Результаты, выносимые на защиту, являются, безусловно, новыми, математически и физически обоснованными. Достоверность результатов обеспечена как сравнением с результатами экспериментов, так и корректной постановкой задачи, и использованием современных методов теоретической физики.

Научная новизна диссертации определяется введением в задачу об электронном спектре фуллеренов кулоновского взаимодействия электронов и выявлением физических причин, приводящих к тем или иным особенностям энергетических и оптических спектров исследованных фуллеренов. Кроме того, возможность сравнения теоретических результатов с экспериментально полученными энергетическими и оптическими спектрами фуллеренов позволила решить проблему идентификации вновь синтезируемых фуллеренов.

Имеется одно несущественное замечание. В диссертации не проводится сравнение полученных результатов с результатами, полученными с

помощью других методов (диаграммная техника, функционал электронной плотности). Такое сравнение позволило бы более полно выяснить причины уникальных свойств фуллеренов.

Указанное замечание не влияет на общую положительную оценку диссертации и ее научное значение. Результаты диссертации опубликованы в российских журналах, рекомендованных ВАК, докладывались на международных и всероссийских конференциях различного уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Полученные результаты можно рекомендовать для использования в академических институтах и вузах, в частности: Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Институт проблем химической физики РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Казанский федеральный университет, Волгоградский государственный университет, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН.

Кроме того, материалы диссертации могут быть использованы для подготовки соответствующих курсов для студентов и магистрантов ряда специальностей, связанных с нанотехнологиями.

Диссертационная работа Лобанова Бориса Владимировича «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов и эндоэдральных наночастиц на их основе» представляет собой завершенную, актуальную научно-квалификационную работу, в которой получен ряд принципиально новых результатов. Она соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата 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 01 октября 2018 года), а ее автор Б. В. Лобанов

заслуживает присуждения ученой степени кандидата 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

25 февраля 2019 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