

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Давыдова Валерия Александровича «Полимеризованные состояния высокого давления фуллерена C_{60} : синтез, идентификация и исследование свойств», представленную на соискание ученой степени **доктора химических наук** по специальности 02.00.04 - физическая химия

Диссертационная работа В.А. Давыдова посвящена развитию методов синтеза и всестороннему изучению димеров и полимеров на основе фуллерена C_{60} , которые получают при высоком давлении. Задача, поставленная в диссертации, относится к важной области исследований, которая лежит на границе физической химии и физики твердого тела. Это с одной стороны отработка методов синтеза димеров и полимеров фуллерена C_{60} в индивидуальном виде, а с другой стороны изучение их структуры и физико-химических свойств. В настоящее время в мире наблюдается большой интерес к соединениям на основе углеродных материалов и, в частности, к фуллеренам. Это связано с тем, что на основе фуллеренов получены соединения с уникальными физическими свойствами, такими как сверхпроводимость и ферромагнетизм. Показана возможность использования фуллеренов и его производных в качестве компонентов для солнечных элементов и различных фотовольтаических устройств. Углеродные наноструктуры могут стать базой для развития молекулярной электроники, в частности в литературе обсуждаются возможности их применения для создания квантовых компьютеров, квантовых точек, одноэлектронных транзисторов. Последние годы проводятся активные исследования графена из-за его уникальных электронно-транспортных свойств. Поэтому большой интерес к димерам и полимерам фуллеренов является вполне логичным.

Работа В.А. Давыдова является важной и основополагающей для синтеза и исследования фуллереновых структур, так как впервые димерные и полимерные фазы фуллерена C_{60} были получены в относительно чистом виде, что позволило провести их полную идентификацию. Сейчас уже можно говорить о создании и развитии В.А. Давыдовым целого направления, связанного с синтезом и исследованием нейтральных димеров и полимеров фуллерена C_{60} .

Хотя методы получения нейтральных димеров и полимеров фуллеренов развивались в различных лабораториях, большинство продуктов димеризации и полимеризации фуллерена получались в виде порошков, которые обычно представляли собой смеси двух или нескольких фаз, поэтому было большое разночтение в интерпретации структуры и оптических свойств димеров и полимеров фуллеренов. В.А. Давыдов пошел по другому

пути. Сначала были отработаны условия для получения чистых димерных и полимерных фаз при определенной температуре и давлении, после чего использование монокристаллов фуллерена C_{60} дало возможность получить монокристаллические образцы этих фаз. Такой подход позволил установить точную структуру димерных и полимерных фаз по рентгеноструктурным данным на монокристаллах, а так же получить ИК- и КР-спектры чистых димеров и полимеров. Эти данные с успехом могут быть использованы для идентификации новых димерных и полимерных фаз на основе фуллеренов. Следует отметить, что в некоторых случаях недостаток экспериментальных данных с успехом был дополнен теоретическими расчетами как кристаллических упаковок димеров и мономеров, так и их оптических спектров. Ценность данной работы, заключается именно в том, что в ней отработаны методы получения индивидуальных димеров и полимеров фуллерена C_{60} , которые являются относительно чистыми соединениями и получение димерных и полимерных фаз непосредственно из монокристаллов фуллерена C_{60} , что позволило установить их молекулярную структуру. Это является очень актуальной задачей на современном этапе развития химии и физики димеризованных и полимеризованных фуллеренов. Получение индивидуальных димеров и полимеров фуллерена C_{60} открывают большие для создания новых углеродных материалов с широчайшим диапазоном физико-химических и механических свойств, поэтому **актуальность работы** не вызывает сомнений.

В результате проведенных исследований был впервые получен ряд важных научных результатов:

1. Построена p - T диаграмма превращений C_{60} в условиях квазигидростатического сжатия в области давлений до 15 ГПа и температур до 2200 К. Определены области существования мономерных и полимерных фаз C_{60} .

2. Обнаружена твердофазная димеризация молекул C_{60} в ГЦК и ПК фазах C_{60} , определены константы скорости и энергии активации димеризации при различных температурах. Построена структурная модель реально наблюдаемой димерной фазы с примесью мономерных и тримерных молекул C_{60} .

3. Определены оптимальные условия синтеза однофазных образцов полимерных фаз C_{60} и, исходя из этих условий, разработаны методы получения монокристаллических образцов этих фаз. Такой подход впервые позволил определить индивидуальные свойства полимеров C_{60} .

4. Экспериментально определены колебательные спектры димеров и полимеров C_{60} и предложены варианты интерпретации их ИК- и КР-спектров. Выделены

характеристические линии, что позволило развить методики качественного и количественного анализа продуктов димеризации и полимеризации фуллеренов.

5. Показано, что реакционная способность кластера C_{60} существенно возрастает при переходе от индивидуальной молекулы к полимеризованному состоянию, что объясняется возникновением энергетически не эквивалентных позиций и различной степени напряженности кластера C_{60} в димерах. Состав фторполимеров отвечает формуле $(C_{60}F_x)_n$, где $x = 36-44$.

6. Впервые проведена последующая полимеризация полученных димерных и полимерных фаз, в некоторых случаях выделены совершенно новые полимерные фазы. Обнаружено явление фотоиндуцированной полимеризации при облучении образцов лазером при очень малых давлениях.

Полученные данные являются существенным вкладом в развитие химии и физики нейтральных димеров и полимеров на основе фуллерена C_{60} и открывают дорогу к получению и исследованию новых полимерных фуллереновых структур при использовании в качестве объектов приложения давления молекулярных комплексов и солей, в которых упаковка фуллеренов может варьироваться в очень широких пределах от одномерных цепочек и слоев с различной геометрией до трехмерных упаковок.

Достоверность результатов. Работа представляет собой законченное и логичное исследование, хорошо написанное и оформленное. Все димерные и полимерные фазы, представленные в диссертации, получены автором и охарактеризованы с привлечением большого арсенала физических и физико-химических методов анализа, таких как рентгеноструктурный анализ на порошках и монокристаллах, оптическая ИК- и КР-спектроскопия, в работе так же широко используются теоретические расчеты. Все экспериментальные выводы сделаны квалифицированно и полностью соответствуют содержанию диссертации, а их обоснованность не вызывает сомнений, что позволяет сделать заключение о достоверности основных положений диссертации. При этом хочется отметить высокий научный уровень представленной работы, что позволило опубликовать результаты, полученные в данной работе, в ведущих мировых журналах по химии и физической химии.

Практическая значимость работы заключается в том, в ней показана возможность создания принципиально новых модификаций углеродных материалов. При этом следует отметить, что в работе развита методика анализа продуктов полимеризации C_{60} , позволяющая контролировать этот процесс, характеризовать степень превращения системы и идентифицировать продукты полимеризации. Такой подход дал возможность получать

однофазные поли- и монокристаллические образцы различных полимерных фаз. В работе определены структура, колебательные спектры, термодинамические характеристики, пределы термической стабильности, механические свойства новых углеродных материалов, некоторые из которых уже сейчас могут быть использованы в качестве конструкционных материалов. Работа имеет не только важное фундаментальное значение, но и может иметь **прикладное значение** для направленного синтеза новых наноструктурированных материалов с заданными свойствами. Полученные результаты и выводы диссертационной работы представляют интерес для исследователей, специализирующихся в области изучения углеродных материалов и могут быть использованы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (Москва), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка), Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург), Институте органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН (Казань).

Диссертационная работа В.А. Давыдова разбита на девять глав, которые включают обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов по синтезу и исследованию димерных и полимерных фаз C_{60} , выводы, список цитируемой литературы и приложение. В обзоре литературы дана информация об структуре, колебательных спектрах и кристаллических фазах исходного фуллерена C_{60} , обобщены имеющиеся в литературе исследования термодинамических свойств конденсированных состояний C_{60} и исследования фуллерена C_{60} при высоких давлениях и температурах.

Во второй главе представлено описание экспериментальных установок высокого давления, которые были использованы в работе, а так же кратко методы исследования состояний высокого давления при нормальных условиях, такие как рентгеновская дифракция, ИК- и КР-спектроскопия, микроскопические исследования и калориметрические измерения.

В главах 3-5 подробно рассмотрены методы получения димерных и полимерных фаз C_{60} при высоких давлениях и температурах, структурные модели этих фаз, особенности получения, идентификация по данным ИК- и КР-спектров.

В главе 6 рассмотрены колебательные спектры индивидуальных димерных и полимерных фаз C_{60} , предложен вариант интерпретации их ИК- и КР-спектров, а так же выделены характеристические линии по которым можно качественно и количественно анализировать продукты реакции полимеризации.

В главе 7 для димерных и полимерных фаз C_{60} определены температурные зависимости теплоемкости, проведен расчет значений термодинамических функций (H° , G° , ΔS° при различных температурах), определена относительная стабильность этих фаз при различных давлениях и температуре, построена равновесная p - T фазовая диаграмма C_{60} .

В главе 8 обсуждается фторирование полимерных фаз C_{60} и их свойства фторполимеров.

В главе 9 обсуждается обработка при высоком давлении полученных ранее димерной, орторомбической и тетрагональной фаз C_{60} , что приводит к образованию новых ранее неизвестных димерных и полимерных структур.

Имеются несколько замечаний, которые были указаны автору при обсуждении. В литературном обзоре и обсуждении результатов приводится большое число данных по длинам связей в мономерных, димерных и полимерных фуллеренах, а так же параметры кристаллических ячеек. Однако, в большинстве случаев отсутствуют ошибки в определении этих длин связей и параметров ячеек, что затрудняет сравнений этих величин и оценку точности определения. В.А. Давыдов работает в области нейтральных димеров и полимеров C_{60} , которая успешно развивается во много благодаря его работам. Однако параллельно с этими исследованиями существует целая область, связанная с синтезом и исследованием анионных и даже катионных димеров и полимеров фуллеренов. Эта область развивается с середины 90-х годов прошлого столетия и насчитывает около сотни работ. Получено большое разнообразие не только структур анионных димеров и полимеров, но и уникальные свойства, например полимеры проявляют металлическую проводимость и, возможно, сверхпроводимость, получены полимеры с высокой ионной проводимостью и димеры $(C_{60}^-)_2$ с триплетным состоянием. Однако, в литературном обзоре данная область исследований не упоминается, а в обсуждении результатов приведено всего несколько работ. Такой подход несколько обедняет литературный обзор и не позволяет сформировать представление о всей области исследований, связанных с димерами и полимерами на основе C_{60} . Оценивая диссертационную работу В.А. Давыдова «Полимеризованные состояния высокого давления фуллерена C_{60} : синтез, идентификация и исследование свойств», в целом, можно констатировать, что она является завершенной научно-исследовательской работой на актуальную тему в области физической химии димеров и полимеров фуллерена C_{60} , выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне и вносит значительный вклад в исследование химии и физики фуллеренов. Можно сказать, что автор сформировал и развил новое направление, которое можно сформулировать как конструирование углеродных материалов на основе нейтральных димеров и полимеров C_{60} . Автореферат и опубликованные работы адекватно

отражают основное содержание диссертации. Считаю, что выполненная работа по актуальности, новизне, объему и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым диссертациям на соискание ученой степени доктора, а ее автор Давыдов Валерий Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.



Конарев Дмитрий Валентинович
Доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия)

142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка,
Проспект академика Семенова, 1
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)
Ведущий научный сотрудник
Отдел кинетики и катализа

Тел. 8 915 3137550 Эл. адрес: konarev3@yandex.ru

Дата подписания отзыва: « 24 » сентября 2015 года

Подпись доктора химических наук Д.В. Конарева,
Ведущего научного сотрудника Отдела кинетики и катализа
Института проблем химической физики Российской академии наук
заверяю.

Ученый секретарь ИПХФ РАН



Психа Б.Л.