

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Давыдова Валерия Александровича «Полимеризованные состояния высокого давления фуллерена C₆₀: синтез, идентификация и исследование свойств», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Возможность образования углеродом двух, совершенно различных по своим физико-химическим свойствам, аллотропных форм (графит и алмаз) известно человечеству с незапамятных времен. Однако только в 50ые-60ые годы прошлого века был сделан колоссальный прорыв, когда были найдены статические P-T условия по искусственному получению алмаза из графита.

Следующий прорыв в изучении и понимании «углеродного мира» относится к 1996 году, когда Р.Керлу, Х.Крото и Р.Смолли за открытие фуллеренов была присуждена Нобелевская премия в области химии. Это, действительно, революционное открытие положило начало «фуллереновому буму», и множество лабораторий и научных коллективов по всему миру принялись активно исследовать новые полиморфные модификации углерода. Учитывая, что плотность фуллерита (кристалла из молекул фуллерена) существенно меньше плотностей графита и алмаза, естественно было ожидать, что под действием давления могут образовываться новые углеродные состояния, в том числе, на основе полимеризованных фуллеренов. В настоящее время получение и исследование таких состояний представляют значительный фундаментальный интерес и являются весьма важными с точки зрения прикладного использования углеродных материалов в таких областях, как энергетика, медицина, нанoeлектроника, транспорт, нелинейная оптика, строительство, материаловедение твердых и сверхтвердых соединений и т.д.

Диссертационная работа В.А.Давыдова, посвященная систематическому и детальному изучению физико-химических свойств фуллерита и его полиморфных модификаций, как раз и направлена на конструирование новых функциональных материалов на основе различных структурных состояний углерода, полученных путем варьирования температуры и/или давления синтеза. Поставленные в диссертации сложные задачи экспериментального определения P-T областей существования различных кристаллических и аморфных фаз на основе фуллерена в сочетании с определенными автором оптимальными маршрутами их синтеза позволяют стабильно получать однофазные поли- и монокристаллические образцы полимерных фаз C₆₀ и других углеродных модификаций. Экспериментально измеренные и теоретически рассчитанные физико-химические и механические свойства новых углеродных фаз, полученных в диссертационной работе, уже сейчас позволяют использовать некоторые из них в качестве специальных конструкционных и функциональных

материалов. С этой позиции диссертационная работа В.А.Давыдова, безусловно, является актуальной и своевременной.

Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения (содержащего основные результаты работы и выводы), списка цитированной литературы (361 наименование) и приложения, в котором размещены расчеты термодинамических параметров фуллерена и его полимерных производных. Диссертация является фундаментальным научным трудом, включающим в себя как поиск новых модификаций C_{60} и определение P-T условий их получения, так и детальные исследования атомарной структуры, колебательных спектров и термодинамических характеристик этих фаз.

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель, поставлены задачи, обоснованы научная новизна, научная и практическая значимость и достоверность результатов работы, представлены положения, выносимые на защиту, дана информация по апробации результатов, включенных в диссертацию.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по углеродным материалам. Автор детально и скрупулёзно описывает методы и подходы, применяемые для изучения и классификации углеродных материалов, приводит экспериментальные результаты и теоретические расчеты по структуре, колебательным спектрам и фазовым переходам фуллерита и указывает на взаимную противоречивость и нестыковку ряда литературных данных по полимеризации C_{60} .

Во **Второй главе** описываются используемые в проведенных исследованиях образцы, аппараты и камеры высокого давления, методы исследования при высоких давлениях (рентгеновская дифракция, ИК спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, электронно-микроскопические исследования, калориметрия). Особое внимание обращает на себя большое разнообразие установок высокого давления. Это дало возможность не только значительно расширить температурный и барический диапазоны измерений, но и использовать два качественно различных подхода в физике высоких давлений: *in situ* и *ex situ*. По отдельности, каждый из этих подходов имеет свои достоинства и недостатки, а их сочетание позволяет проводить измерения разнообразных физических свойств как на микро, так и на массивных образцах.

В **Третьей главе** изложены экспериментальные результаты по фазовым превращениям фуллерита C_{60} при высоких давлениях. Использование комбинированного метода барического воздействия (всестороннее давление+сдвиг) на фуллерит позволило зафиксировать 4 фазовых перехода при давлениях <0.5 , 2.3 ± 0.3 , 6.0 ± 0.5 и 18 ± 2 ГПа, связанных с переходом исходной ГЦК фазы фуллерита C_{60} в ориентационно-упорядоченную ПК фазу, переходом ПК фазы в стеклообразное состояние и с процессами низкомолекулярной, а затем трехмерной высокомолекулярной полимеризации C_{60} , индуцируемой высокими давлениями и сдвиговыми деформациями. В результате проведенных исследований было однозначно установлено, что продуктом превращения фуллерита C_{60} при комнатной

температуре и давлениях 20–40 ГПа в условиях высоких сдвиговых деформаций является не алмаз, а трехмерно полимеризованное состояние C_{60} . Причем визуальный анализ процесса трехмерной полимеризации позволил сделать весьма важный вывод о том, что твердость трехмерно полимеризованного фуллерита сопоставима с твердостью алмаза при 20 ГПа.

На основе структурного анализа продуктов термобарических обработок фуллерита была построена метастабильная фазовая P-T-диаграмма превращений C_{60} в области давлений до 15 ГПа и температур до 2200 К. Полученные состояния были классифицированы как чисто молекулярные, полимолекулярные и атомные. Для ряда обнаруженных состояний были определены P-T области устойчивости и проведены исследования их термической стабильности. Найдено качественное различие продуктов полимеризации C_{60} и продуктов их термической деструкции при давлениях выше и ниже 9 ГПа, связанное с необычным переходом углеродной молекулярной системы из состояния слабых гелей в состояние гель-фракции.

Четвертая глава посвящена изучению процессов димеризации C_{60} , индуцированных давлением. Проведенные детальные сравнительные исследования димеризованных состояний C_{60} позволили определить характеристические линии димерной молекулы $(C_{60})_2$ в ИК спектрах (478 и 796 см^{-1}) и в спектрах комбинационного рассеяния (96 и 1462 см^{-1}), которые оказались эффективным маркерами для детектирования процесса димеризации C_{60} . Наиболее удобной и чувствительной линией для количественного анализа содержания в образце димерных молекул $(C_{60})_2$ оказалась ИК полоса при 796 см^{-1} , и она использовалась диссертантом при изучении кинетики димеризации. Эти исследования показали, что при давлении 1,5 ГПа имеется характеристическая температура 423 К, ниже которой образование ПК фазы C_{60} характеризуются выраженным периодом индукции, тогда как выше этой температуры период индукции отсутствует, и образование значительных количеств $(C_{60})_2$ наблюдается уже в первые секунды изотермической выдержки. Было также установлено, что димеризации мономерных фаз C_{60} при высоких давлениях не приводит к образованию чистой димерной фазы, поскольку димер является промежуточным продуктом превращения. На основании детального анализа большого массива рентгеновских данных и моделей разупорядоченных димеризованных состояний автором была предложена структурная модель этих фаз, основанная на координационно и ориентационно разупорядоченных упаковках димеров $(C_{60})_2$ с примесью различных количеств мономерных и тримерных молекул C_{60} .

В Пятой главе представлены результаты по получению, идентификации и структуре различных кристаллических полимерных фаз C_{60} . Основной, исходной задачей было получение однофазных образцов орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической фаз, и эту задачу автору удалось успешно решить, проведя многочисленные эксперименты по определению оптимальных P-T условий и (P,T) «маршрута». Отмечу, что для получения однофазных образцов автором было применено оригинальное

техническое решение, когда для направленного роста требуемой фазы использовались условия анизотропного сжатия в аппаратах высокого давления с выраженным одноосным воздействием давления. Для этих целей в качестве сред, передающих давление, брались порошки (гексагональный BN) или жидкости, затвердевающие в процессе обработки (петролейный эфир, полисилоксановая жидкость), что позволило получить несколько монокристаллических образцов орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз C_{60} . Проведенный всесторонний анализ рентгеновских данных на основе современных модельных подходов выявил ряд весьма важных структурных особенностей кристаллических полимерных фаз C_{60} . Так, впервые было показано, что:

- в орторомбической полимерной фазе упаковка линейных полимеров C_{60} относится к $Pm\bar{3}n$, а не предлагавшемуся в других работах $Im\bar{3}m$ типу симметрии.
- в тетрагональной полимерной фазе имеет место смесь двух типов кристаллических упаковок «тетрагональных» полимерных слоев C_{60} с $P4_2/mnc$ и $Im\bar{3}m$ типом симметрии
- в ромбоэдрической полимерной фазе наиболее стабильным вариантом кристаллической упаковки «гексагональных» полимерных слоев C_{60} является упаковка $R\bar{3}m(60^\circ)$, а не предполагавшаяся ранее $R\bar{3}m$.

Шестая глава посвящена экспериментальному изучению и теоретическому анализу колебательных спектров полимеризованных состояний C_{60} . Развитые автором методы получения однофазных образцов орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз C_{60} позволили однозначно определить индивидуальные колебательные спектры линейных, «тетрагональных» и «ромбоэдрических» полимеров C_{60} . На основании проведенных исследований были выделены характеристические (аналитические) линии димерных молекул полимеров C_{60} в ИК спектрах и спектрах комбинационного рассеяния, что, в свою очередь, позволило создать методику молекулярного фракционного анализа продуктов одномерной и двумерной полимеризации фуллерена. Надо заметить, что данная методика оказалась весьма важной для разрешения имевшихся в литературе противоречивых данных о спектрах полимеризованных фаз C_{60} , и оригинальные работы автора на эту тему имеют весьма высокий уровень цитирования.

В Седьмой главе диссертации представлены результаты по термодинамическим свойствам полимерных фаз фуллерена. Сюда вошли результаты экспериментальных измерений теплоемкости большого количества образцов, расчеты основных термодинамических функций и построенная на их основе фазовая диаграмма фуллерена в области давлений до 2,0 ГПа и температур до 1000 К. Для проведения теплофизических измерений автор задействовал разнообразные калориметрические установки, что обеспечило получение экспериментальных данных в широком температурном интервале от ~ 5 К до 650 К, необходимом для корректного

расчета термодинамических функций. Температурные зависимости теплоемкости полимеризованных фаз имели подобный характер, однако тепловые эффекты процессов деполимеризации димерной, орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз сильно различались и составили 7.0, 20.1, 17.7 и 10.3 кДж/моль, соответственно. Наиболее важные результаты этой главы, на мой взгляд, относятся к расчету фазовой Р-Т диаграммы, на которой были определены области устойчивости орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической фаз, что имеет существенное значение для дальнейших экспериментальных исследований.

Восьмая глава посвящена изучению химических свойств полимерных фаз C_{60} на примере реакции фторирования. Было найдено, что активное присоединение фтора при малых временах выдержки образца во фторводородном реакторе начинается при температурах выше $100^{\circ}C$, тогда как увеличение времени выдержки до 1 часа значительно понижает температурный порог начала фторирования. Максимальное насыщение фтором полимерных фаз C_{60} происходит при температурах в районе 200 С и в зависимости от исходной структуры составляет ~51-70 атомных процента. Для проведения этих исследований весьма важными оказались результаты, полученные автором для исходных полимерных фаз фуллерена при изучении их структурных и спектроскопических характеристик. Эти данные позволили надежно трактовать сложные процессы деполимеризации при фторировании полимерных фаз C_{60} . За разработку метода получения растворимых фторированных полимеров C_{60} автором получен патент РФ.

В Девятой главе приведены экспериментальные данные по фазовым превращениям под давлением полимерных фаз, синтезу и изучению физических свойств которых были посвящены предыдущие главы диссертации. Интерес к исследованиям фазовых превращений полимерных состояний был связан как с надеждами на обнаружение изменения типов молекулярных упаковок димерных молекул под давлением, так и с возможностью того, что при определенных условиях сжатия упаковок 1D или 2D типов может возникать межцепная и межслоевая полимеризация, приводящая к образованию трехмерного кристаллического полимера. Проведенные автором *in situ* исследования превращений полимерных фаз при высоких давлениях были выполнены на примере димеризованного состояния (ДС), орторомбической и тетрагональной фаз C_{60} . Было впервые экспериментально обнаружено превращение ДС исходной ГЦК фазы в тригональную $P3_1$ фазу, предсказанное ранее теоретически. Еще одна новая полимерная фаза была найдена и исследована при воздействии давления на орторомбическую фазу фуллерена. Диссертантом была предложена структурная модель этой новой фазы, представляющая собой упаковку димеров из 1D полимеров C_{60} с более низким ($Pm\bar{3}m$) типом симметрии, чем исходная орторомбическая фаза.

В Заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы, полученные при исследованиях превращений

фуллерита C_{60} при высоких давлениях и температурах, а также в условиях комбинированного воздействия давления и сдвиговых деформаций.

Диссертация выполнена на очень высоком экспериментальном уровне и является цельным и законченным исследованием.

Достоверность положений и выводов диссертации определяется применением комплекса современных структурных методов диагностики (рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия, ИК и КР спектроскопия) и использованием современных теоретических моделей и подходов для обработки и анализа экспериментальных результатов. Достоверность результатов диссертации также базируется на воспроизводимости результатов и согласованности характеристик, полученных методами рентгеновской дифрактометрии и оптической спектроскопии.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в установлении основных закономерностей индуцируемых давлением и температурой превращений фуллерена C_{60} и возможностью получения новых наноструктурных углеродных материалов. Определенные автором P-T области существования различных состояний высокого давления в сочетании с определением оптимальных маршрутов их синтеза, имеет важное прикладное значение для разработки технологий по получению однофазных поли- и монокристаллических полимерных фаз C_{60} . Предложенная в работе методика получения растворимых фторированных полимеров C_{60} (патент РФ), позволяет синтезировать новые классы углеродных соединений на основе химических производных различных типов полифуллеренов.

Вместе с тем, работа не свободна от недостатков:

1. На Рис.3.1 дано распределение давления в условиях комбинированного воздействия на образец: всестороннего давления и сдвиговой деформации. Учитывая, что исследования проводились в алмазных камерах, автору следовало бы представить соответствующие фотографии различных по цвету и величинам давлений областей образца. Отмечу также, что в процессе сдвиговой деформации температура в различных областях образца могла меняться неконтролируемым образом. Анализировался ли такой сценарий образования различных по фазовому составу областей?
2. Для описания фазовых превращений в метастабильных системах диссертант постоянно использует термин «предел стабильности», «область стабильности» и т.д. Этот термин относится к термодинамически стабильным фазам, а для описания соответствующих процессов в метастабильных фазах обычно используют такие термины как: «предел устойчивости», «область устойчивости» и т.д.
3. Используя формулу Уоррена-Шеррера, автор оценил размеры графеновых слоев, возникающих в ходе термобарических воздействий на образец. Надо отметить, что при таких

воздействиях в образцах могут создаваться микронапряжения, также приводящие к изменению формы дифракционных пиков, поэтому неясно, можно ли быть уверенным в правильности сделанных оценок размеров графеновых слоев хотя бы по порядку величины.

4. Для изучения кинетических особенностей превращений при различных термобарических воздействиях автором производились выдержки при фиксированных Р-Т условиях в течении 1сек, 10сек, 100сек и т.д. Надо заметить, что в процессе изменения давления в камере происходит заметное изменение температуры. В использованных диссертантом камерах типа «тороид» типичное время выхода на фиксированные значения давление-температура составляет порядка 100 сек. В связи с этим, указанные в работе времена выдержки меньше 100 сек являются весьма условными.
5. На рис.3.6 показана эволюция дифрактограмм в процессе нагрева ГЦК фазы фуллерита при 15 ГПа. Видно, что в области аморфных состояний положение 1-го гало значительно меняется по мере приближения к линии превращения в алмаз. Возможно, это связано с изменением ближнего порядка и типа гибридизации от графитоподобного к алмазоподобному состоянию. Делался ли автором подобного рода анализ?
6. При исследовании процессов фторирования в работе использовалась фторо-водородная смесь с гелием. Как известно, водород также хорошо реагирует с молекулой C_{60} , поэтому возникает вопрос о наличии водорода в исследованных образцах.

Приведённые замечания, однако, не влияют на высокую оценку представленной диссертационной работы.

Диссертационная работа написана строгим научным языком, в очень хорошем стиле и имеет четкое логическое построение. Полученные в работе результаты расширяют наши представления о полиморфизме углеродных систем и процессах полимеризации фуллерена, Р-Т областях устойчивости различных полимеризованных фаз, возможности получения сверхтвердых материалов на основе трехмернополимеризованных состояний фуллерена. Научные положения, выносимые на защиту, вполне обоснованы. Результаты, полученные автором, хорошо известны специалистам в данной области как по публикациям в ведущих научных журналах, так и по выступлениям диссертанта на российских и международных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа В.А. Давыдова соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов.» и п.5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в

экстремальных условиях высоких температур и давлений.»), а также п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней».

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.

Синицын Виталий Витальевич
Доктор физико-математических наук
(01.04.07 – физика конденсированного состояния)
Доцент

142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка,
Улица академика Осипьяна, д. 2
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)
Ведущий научный сотрудник
Лаборатория физики высоких давлений
Тел. 8(496)52 219-82 Эл. адрес: sinitsyn@issp.ac.ru

Дата подписания отзыва: « 30 » сентября 2015

Подпись доктора физико-математических наук В.В. Синицына,
ведущего научного сотрудника Лаборатории физики высоких давлений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института физики твердого тела Российской академии наук, заверяю.

Ученый секретарь ИФТТ РАН
в.н.с., д.ф.-м.н.



Г.Е.Абросимова