

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, профессора Боженко

Константина Викторовича

на диссертацию Краснова Дмитрия Олеговича на тему: «Квантово-химическое моделирование электронно-механических свойств нанотрубок», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ (технические науки), 1.4.4. Физическая химия (технические науки)

Работа Краснова Дмитрия Олеговича посвящена квантово-химическому моделированию электронного строения, электронно-механических и магнитных свойств неорганических нанотрубок. Интерес к нанотрубкам обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, которые предоставляют возможность их применения в разнообразных наукоемких и промышленных отраслях. Углеродные нанотрубки обладают низкой плотностью, высокой механической прочностью и термостойкостью, и различными типами электропроводности – металлической, полупроводниковой и сверхпроводимостью, что делает их перспективными материалами для дизайна нанотранзисторов, нанодиодов, наносенсоров и других элементов электроники вплоть до создания компьютера на нанотрубках. В составе композитов, они применяются для улучшения характеристик полимеров и других материалов, в частности, повышая их долговечность и устойчивость к внешним воздействиям. Нанотрубки из благородных металлов обладают новыми уникальными механическими, оптическими, электрическими и магнитными свойствами, которые позволяют их использовать в наноэлектронике и наноспинтронике, а также в энергосберегающих технологиях и катализе. Эти трубки используются, в частности, в производстве солнечных батарей, топливных элементов и в водородной энергетике. Принимая во внимание их использование в наноэлектронике, экологически чистых технологиях и в биомедицине, можно не сомневаться в том, что теоретическое моделирование свойств углеродных и металлических нанотрубок необходимо для более глубокого понимания связей

между их строением, составом и физико-химическими свойствами, чем обусловлена **актуальность** диссертации Д.О. Краснова.

**Анализ основных положений диссертационной работы.** Структура диссертационной работы традиционная. Она состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 101 наименования и двух приложений. Общий объем составляет 145 страниц, включая 11 таблиц и 77 рисунков.

Во введении отражены актуальность, цели и конкретные задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Представлены методология и перечислены методы исследования, приведены выносимые на защиту положения, степень достоверности полученных результатов, а также личный вклад автора.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы в области изучения нанотрубок из благородных металлов, представлен обзор методов их синтеза, а также области применения. Рассмотрены стандартные квантово-химические программные комплексы для расчетов свойств нанотрубок. Представлены отличия и преимущества разрабатываемой диссертантом программы расчетов нанотрубок от существующий аналогов. Описаны основные этапы разработки программного комплекса и различия в его версиях. Поставлены задачи исследования.

Во второй главе изложен метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн. Приведены основные определения и приближения, которые используются для проведения расчетов. Представлен вывод основных соотношений и уравнений, включая описание способов учета спин-орбитального взаимодействия при расчете электронного строения нанотрубок этим методом. В рамках метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн и моделей магнетизма разработаны способы расчета магнитных и электромагнитных полей в хиральных нанотрубках из благородных и цветных металлов.

В третьей главе диссертант излагает разработанные им новые способы и алгоритмы компьютерных расчетов нанотрубок симметризованным



релятивистским методом линеаризованных присоединенных цилиндрических волн. Предварительно он указывает на недостатки предыдущих компьютерных реализаций метода и предлагаемые им способы оптимизации вычислительных процессов и их ускорения. Обновленный диссертантом программный комплекс позволяет проводить большее количество расчетов нанотрубок более сложного состава и геометрического строения.

В четвертой главе начинаются собственно применения метода и разработанных программ для получения физико-химической информации о свойствах новых нанотрубок. Она посвящена моделированию электронных свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов. Рассчитаны зонные структуры и плотности электронных состояний нанотрубок. Установлено, что в таких нанотрубках спин-орбитальное взаимодействие вызывает расщепление нерелятивистских дисперсионных кривых, причем этот эффект ослабевает от порядка 0,5 эВ до 0,1 эВ при переходе от состояний на уровне Ферми к внутренним уровням валентной зоны, а также при увеличении радиусов нанотрубок. Установлено, что нанотрубки из золота, серебра и меди проявляют только металлический тип зонной структуры, палладиевые - металлический тип и полупроводниковые свойства, а платиновые – квазиметаллические с сильной спиновой зависимостью электронного транспорта. В случае изученных металлических нанотрубок число каналов баллистического транспорта приблизительно равно сумме индексов хиральности трубки, что согласуется с экспериментальными исследованиями. Плотности электронных состояний изученных трубок также коррелируют с литературными данными.

Специальный параграф в этой главе посвящён влиянию механических деформаций на электронные свойства нанотрубок. Результаты расчетов демонстрируют, что сжатие, растяжение и скручивание трубок не оказывают резкого изменения состояний в фермиевской области золотых, серебряных и медных нанотрубок. Зонные структуры платиновых и палладиевых более заметно возмущаются при механической воздействию на материалы.

Заканчивается эта глава расчётами магнитных и электромагнитных полей, образующихся при прохождении постоянного или переменного электрического тока сквозь хиральные нанотрубки из золота, серебра и меди. Установлены зависимости между геометрией трубок, баллистическим транспортом и магнитными полями. Показано, что такие хиральные нанотрубки можно использовать как наноантенны для создания переменных магнитных полей и что собственные частоты электромагнитных колебаний лежат в рентгеновском диапазоне.

В пятой главе представлены результаты моделирования электронных свойств бинарных, то есть более сложных соединений - углеродных нанотрубок (10, 0), внутренняя область которых заполнена цепочками из трех и четырех атомов различных переходных металлов. Внедрение атомов переходных металлов в углеродные нанотрубки создаёт сильное взаимодействие между металлическими атомами и углеродной матрицей, что способствует улучшению электронных и магнитных характеристик композита. Расчеты показали, что наилучшие показатели проводимости нанопроводов достигаются при использовании титана с четырьмя атомами металла в поперечном сечении нанопровода и марганца — с тремя атомами. Легирование делает нанотрубки более эффективными для использования в тех случаях, когда требуются повышенные электронная и спиновая проводимости нанопровода, что может найти применение в наноэлектронике и спинтронике.

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы.

### **Научная новизна**

В результате квантово-химического моделирования электронно-механических свойств нанотрубок было установлено:

1. Спин-орбитальное взаимодействие вызывает расщепление нерелятивистских дисперсионных кривых, интенсивность которого снижается при переходе к внутренним состояниям валентной зоны и увеличении радиуса нанотрубок.



2. В случае золотых, серебряных и медных нанотрубок количество каналов баллистического транспорта примерно равно сумме индексов хиральности нанотрубок.

3. С помощью механических деформаций нанотрубок можно управлять их электронными свойствами: регулировать ширину запрещенной зоны для палладиевых трубок и спиновую плотность состояний для платиновых трубок.

4. В наноразмерных системах можно создать очень высокие магнитные поля с помощью наносоленоидов, изготовленных из хиральных металлических нанотрубок. Частоты низкоэнергетических собственных колебаний электромагнитного поля зависят от радиуса нанотрубок и лежат в рентгеновском диапазоне.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Разработанное программное обеспечение можно использовать при проведении научно-исследовательских работ по изучению свойств нанотрубок любого состава с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Полученные диссертантом результаты исследования свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов можно использовать при разработке способов их практического применения в различных направлениях.

### **Достоверность и обоснованность результатов**

Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлены применением метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн для квантово-механических расчетов свойств нанотрубок. Продемонстрировано согласие результатов расчетов плотностей состояний в нанотрубках с имеющимися результатами, опубликованными в мировой литературе, которое показало адекватность полученных данных.

**В качестве замечаний** необходимо отметить следующее:

1. В разработанном диссертантом программном комплексе отсутствует интуитивно понятный интерфейс ввода данных и вывода полученных результатов. Это приводит к проблеме легкого вхождения в процесс использования программы для изучения свойств нанотрубок.

2. Диссертантом не уделено внимание демонстрации влияния количества выбранных базисных функций на результаты расчетов.

3. Разработанные версии метода цилиндрических волн и соответствующих компьютерных программ не предусматривают оптимизацию геометрии материалов. Поэтому определение строения нанотрубок, например, межатомных расстояний и углов между связями должно осуществляться на основании косвенных, например, экспериментальных данных. Проблеме определения геометрии нанотрубок в тексте диссертации уделяется недостаточно внимания.

4. Для интеркалированных переходными металлами нанотрубок хотелось бы видеть расчеты их энергий образования и стабильности.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертационная работа Краснова Дмитрия Олеговича «Квантово-химическое моделирование электронно-механических свойств нанотрубок» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технологические решения.

Диссертационная работа Д.О. Краснова соответствует паспортам научных специальностей 1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ в части: «разработка, обоснование и тестирование эффективных вычислительных методов с применением современных компьютерных технологий», «реализация эффективных численных методов и алгоритмов в виде комплексов проблемно-ориентированных программ для проведения вычислительного эксперимента»; |1.4.4 Физическая химия в части: «изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», «получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об элементарной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений



химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Считаю, что диссертационная работа заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г № 103ОД, а ее автор – Краснов Дмитрий Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научным специальностям 1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ (технические науки), 1.4.4. Физическая химия (технические науки).

#### Официальный оппонент

Главный научный сотрудник  
лаборатории структурной химии  
ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН  
доктор химических наук, профессор

05.11.24 

Боженко Константин Викторович

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и  
медицинской химии РАН.

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1

Тел.: 8(916)0737435

E-mail: [bogenko@icp.ac.ru](mailto:bogenko@icp.ac.ru)

Подпись К.В. Боженко удостоверяю.





(Б.А. Психа)