

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

д.ф.-м.н. А. В. Николаева

на диссертационную работу 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)

Актуальность работы

Одним из наиболее перспективных научных направлений в настоящее время является развитие нанотехнологий, тесно связанное с разработкой новых физико-химических методов исследования и получением новых функциональных материалов. Многие из данных материалов обладают так называемой пониженной размерностью, или нано-размерностью. К их числу, в частности, относятся тонкие слои и пленки, квантовые ямы (в гетероструктурах и сверхрешетках), а также: квантовые точки и нанотрубки – как многостенные, так и одностенные. Во всех этих наноматериалах проявляются квантовые эффекты, связанные с конфайнментом и дискретностью энергетического спектра. В научной литературе активно обсуждаются возможные применения таких материалов в энергетике, катализе, а также для задач создания принципиально новых технологий. Таким образом, изучение свойств нанотрубок является одной из наиболее востребованных и актуальных задач современной науки о материалах и технологий.

В рамках данного направления в работе Д. О. Краснова ставится и решается задача изучения электронных и механических свойств одномерных одностенных наноструктур – неуглеродных нанотрубок. Эти совершенно новые нано-материалы – неуглеродные нанотрубки – были недавно синтезированы на основе благородных металлов и соединений переходных

элементов. Надо отметить, что в настоящее время уделяется большое внимание изучению внешних воздействий на электронные свойства таких нанотрубок. Так, оказалось, что с помощью кручения, растяжения, сжатия, сгибания нанотрубок можно регулировать их электронные и оптические свойства. Изменения электронной структуры нанотрубок, вызванные их изгибом, осевыми и радиальными деформациями, можно использовать для создания датчиков деформации и скорости, наноскопических маятников и гироскопов, нано-весов для измерения массы атомных и молекулярных частиц, а также миниатюрных нано-роторов. В представленной диссертационной работе Д. О. Краснова исследования электромеханических свойств трубок проводится методом теоретического моделирования.

Краткий анализ содержания диссертационной работы.

Диссертационная работа Д.О. Краснова состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объем составляет 145 страниц печатного текста. По теме диссертации соискателем опубликовано 10 печатных работ.

Во введении обоснованы актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Сформулированы цель и задачи исследования. Приведены основные положения, выносимые на защиту. Отмечен личный вклад автора и указаны сведения об апробации работы.

Первая глава содержит постановку задачи исследований на основе обзора литературы по выбранному направлению исследований. В ней приведено описание методов синтеза нанотрубок из благородных металлов и обсуждение области их применения. Анализ существующих программных комплексов показывает, что для расчетов углеродных и неуглеродных структур используются общие пакеты программ, тогда как в диссертационной работе используются специализированные пакеты программы, разработанные в том числе и самим диссертантом, которые в своей основе исходят из трубчатой формы нанообъекта. Использование таких программ приводит к повышению точности расчетов и полученных результатов.

Во второй главе диссертационной работы Д.О. Краснова представлен метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ), который был использован диссертантом в программном комплексе для моделирования свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов. Данный метод использует базис цилиндрических волн, что обеспечивает относительно быструю сходимость решений и учитывает трубчатую структуру нанотрубок. На основе базиса ЛПЦВ разработаны методы расчета магнитных и электромагнитных полей в хиральных нанотрубках. В этой главе также приведено описание способов учета спин-орбитального взаимодействия, что очень важно для описания свойств нанотрубок из тяжелых элементов.

Третья глава посвящена разработке и описанию алгоритмов квантово-химического моделирования электронных свойств нанотрубок любого состава с учетом спин-орбитального взаимодействия, на основе методов, представленных в главе 2. Описана переработка программного комплекса с языка С# на С++ и организация ускорения вычислений (в 3-6 раз по сравнению с первоначальным вариантом). Разработано программное обеспечение, позволяющее проводить расчеты электронных свойств нанотрубок с учетом спин-орбитального взаимодействия. Внесенные в первоначальный пакет программ изменения позволили проводить расчеты не только углеродных нанотрубок, но и трубок любого состава, в том числе из благородных и цветных металлов. Также программный модуль предусматривает возможность проведения исследования влияния механических деформаций.

В главе 4 представлены результаты моделирования электронных свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов: золотых, серебряных, платиновых, палладиевых и медных. Установлены качественные аналогии между зонными структурами нанотрубок из различных металлов и их количественные отличия. Оказалось, что спин-орбитальное взаимодействие в нанотрубках из благородных металлов достигает 0,5 эВ. Показано, что спин-орбитальное взаимодействие уменьшается при увеличении радиуса

нанотрубок, но возрастает с увеличением длины связи между атомами. Также установлено, что нанотрубки из золота, серебра и меди обладают исключительно металлическим типом зонной структуры, палладиевые – как металлическим, так и полупроводниковым, а платиновые – квазиметаллическим, с сильной спиновой зависимостью электронного транспорта.

Большой интерес представляют результаты моделирования влияния различных механических деформаций. Результаты показали, что механические деформации не оказывают значимого влияния на зонную структуру нанотрубок из золота, серебра и меди, но проявляются в электронной структуре платины и палладия. У палладиевых трубок механические деформации влияют на ширину запрещенной зоны, а у платиновых – на спиновую плотность состояний. Также были рассчитаны магнитные характеристики для хиральных нанотрубок из золота, серебра и меди с металлическим типом электронного строения. Определены зависимости между геометрией трубок, баллистическим транспортом и генерируемыми магнитными полями при прохождении постоянного электрического тока. Показано, что нано-антенны из хиральных нанотрубок способны создавать высокие магнитные поля, при этом собственные частоты электромагнитных колебаний лежат в рентгеновском диапазоне.

В главе 5 представлены результаты моделирования электронных свойств углеродной нанотрубки (10, 0), внутренняя область которой заполнена цепочками из атомов переходных металлов. Проведенные расчеты показали, что для достижения высокой проводимости нано-проводов наиболее эффективным допантом является титан при размещении четырех атомов металла в поперечном сечении нанопровода, и марганец — при использовании трех атомов. Внедрение нано-проводов из атомов переходных металлов в углеродные нанотрубки улучшает их электронные и магнитные свойства, что открывает новые возможности для применения этих композитных материалов в наноэлектронике и спинтронике.

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна работы

Все выводы, содержащиеся в диссертации, обоснованы. Научная новизна данной диссертационной работы, а также обоснованность её научных положений и выводов получили должную оценку, поскольку её результаты опубликованы в профильных реферируемых журналах – *Chemical Physics Letters*, *Computational nanotechnology*, Журнале неорганической химии. Отметим также активность соискателя по апробации результатов научных исследований: работа была доложена на 6 профильных научных конференциях. Не вызывает сомнения и личный вклад диссертанта в данную научную работу: в семи из десяти опубликованных по теме диссертационной работы статьях в реферируемых журналах Д. О. Краснов является первым автором.

Практическая значимость работы

В качестве практической значимости рассматриваемой работы необходимо отметить следующее:

1) разработан программный комплекс, состоящий из программных модулей, позволяющий проводить квантово-химическое моделирование электронно-механических свойств широкого класса нанотрубок с учетом спин-орбитального взаимодействия;

2) полученные результаты расчетов свойств нанотрубок открывают перспективы для их использования в различных направлениях. Например, нанотрубки из золота, серебра и меди могут применяться в наноэлектронике в качестве нано-соленоидов и излучающих антенн, а палладиевые и платиновые нанотрубки – в спинтронике.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлены применением метода ЛПЦВ для квантово-механических расчетов свойств нанотрубок. В частности, сравнение результатов расчетов плотностей

состояний в нанотрубках с результатами, опубликованными ранее, показало совпадение полученные данных.

Также отметим, что по теме диссертации опубликовано десять работ в профильных журналах, которые прошли экспертную оценку выбранных журналами рецензентов.

Рекомендация по практическому использованию результатов исследований

Результаты квантово-химического моделирования электронно-механических свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов, полученные в данной работе, могут быть использованы при разработке нанотехнологий: нанотрубки из золота, серебра и меди могут применяться в качестве нано-соленоидов и излучающих антенн, а палладиевые и платиновые нанотрубки – в спинтронике.

Разработанное программное обеспечение может быть использовано при проведении научно-исследовательских работ по изучению свойств конкретных нанотрубок из благородных и цветных металлов, а также для изучения электронного строения других нанотрубок.

Для лучшего понимания результатов диссертационной работы и представленных выводов, полагаю полезным **задать следующие вопросы и сделать следующие замечания:**

1. Метод ЛПЦВ не свободен от некоторых структурных параметров, которые должны определяться независимым образом и задаваться на входе в программу. Это относится, в частности, к радиусам внутреннего и внешнего цилиндрических потенциальных барьеров, а также к выбору радиусов атомных сфер. Чем обусловлен их выбор? По отношению к радиусам сфер: если для одноатомных нанотрубок их, по-видимому, можно полагать равными половине межатомных расстояний, то в случае рассмотренных в последней главе диссертации легированных переходными металлами углеродных нанотрубок такого простого выбора этих радиусов не существует. Чем тогда руководствовался диссертант?

2. Недостаточно внимания уделено способам построения геометрии нанотрубок сложного состава.

3. Диссертант указывает на быструю сходимость метода ЛПЦВ применительно к расчетам нанотрубок; к сожалению, это утверждение не иллюстрировано детальными результатами расчетов сходимости зонных структур и плотностей состояний изученных соединений.

4. Во второй главе, где диссертант делает обзор других методов, обсуждается метод функционала электронной плотности (ФЭП). К сожалению, в диссертационной работе не делается акцент на том, что разрабатываемый диссертантом метод также основан на ФЭП. В целом, в будущем было бы полезно сравнить расчеты нанотрубок, выполненные с различными выборами обменно-корреляционными потенциалами, а не использовать только один вариант, указанный в уравнении (2.8).

5. К сожалению, в диссертационной работе используются неудачные термины (например: «внутренние состояния валентной зоны») и содержится относительно много опечаток (например: «в начале решают», «вшивают функций», с. 38 и другие).

Указанные замечания не снижают положительную оценку работы. Основные положения и выводы диссертационной работы оригинальны и являются результатом самостоятельной научно-исследовательской работы диссертанта и могут быть использованы для практических целей.

Общая характеристика работы и соответствие специальностям.

Считаю, что рассмотренная диссертационная работа является научно-квалификационной работой, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость не вызывают серьезных замечаний.

Диссертационная работа Д.О. Краснова соответствует указанным специальностям: 1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ в части: «разработка, обоснование и тестирование

эффективных вычислительных методов с применением современных компьютерных технологий», и другим; 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», и другим.

Считаю, что диссертационная работа заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренными Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», и Положением о диссертационном совете, утвержденных 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

Ведущий научный сотрудник
лаборатории физики наноструктур и
радиационных эффектов
ФГБОУ ВО «Московский
государственный университет имени
М.В. Ломоносова», НИИЯФ имени
Д.В. Скобельцына
Доктор физико-математических наук

Николаев Александр Васильевич

Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

119234, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2

Тел.: 8(495)9391818
E-mail: nikolaev@sinp.msu.ru

Подпись А. В. Николаева удостоверяю,
Е. А. Сигаева, к.ф.-м.н.,
Ученый секретарь НИИЯФ МГУ имени Д.В. Скобелыцына
29.10.2024

