

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор ФГАОУ ВО  
«Волгоградский государственный  
университет»

В.А. Дзедик

«25» октября 2024 г.



**Отзыв ведущей организации –  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский  
государственный университет»**

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)

**Актуальность темы диссертации**

Нанотрубки представляют собой один из самых перспективных материалов для будущих наноэлектронных систем благодаря своим уникальным свойствам. Их исключительная прочность, легкость и высокая электрическая проводимость открывают возможности для создания миниатюрных электронных устройств. Углеродные нанотрубки имеют огромный потенциал для использования их в транзисторах, сенсорах и других компонентах. Одним из ключевых преимуществ нанотрубок является их способность изменять свои физические и электронные свойства под воздействием механических деформаций, таких как сжатие или изгиб. Это открывает путь к созданию устройств, управляемых не только электрическим

током, но и механическими изменениями. Однако развитие этой области сталкивается с рядом проблем, главной из которых является недостаток теоретических данных об электромеханических свойствах нанотрубок. В связи с этим важно уделить внимание теоретическому моделированию не только углеродных, но и новых видов нанотрубок, например, трубок из благородных и цветных металлов.

### **Анализ основных положений диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Общий объем работы 145 страниц, включая 77 рисунков, 11 таблиц, библиографию из 101 наименования, два приложения.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** проведен обзор научно-технической литературы, посвященной методам синтеза нанотрубок из благородных металлов и исследованию их свойств. Представлен детальный анализ областей применения нанотрубок, созданных из каждого изучаемого благородного металла. Также рассмотрены существующие программные комплексы, используемые для расчета свойств углеродных нанотрубок. В ходе анализа описаны особенности, преимущества и недостатки этих программных решений, а также проведено сравнение их возможностей с разработанным в рамках работы программным комплексом.

**Во второй главе** представлен метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн, который был использован диссертантом для моделирования свойств нанотрубок, а также метод расчета магнитных и электромагнитных полей в хиральных нанотрубках.

Метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн представляет собой расширение метода линеаризованных присоединенных плоских волн, адаптированное для квантово-механических расчетов систем с цилиндрической геометрией. Это делает его одним из наиболее точных и



адекватных методов для исследования электронных и электромеханических свойств нанотрубок на сегодняшний день. В основе метода лежит базис линейризованных присоединенных цилиндрических волн, который включает комбинацию цилиндрических волн, распространяющихся вдоль оси нанотрубки, и линейризованных атомных орбиталей, центрированных на атомах. Такой базис учитывает симметрию нанотрубок, что значительно упрощает вычислительные процессы. В этом методе используются не модельные псевдопотенциалы, а реальные электронные потенциалы атомов, что позволяет применять его для расчета свойств нанотрубок любого состава, включая трубки на основе соединений переходных металлов.

**В третьей главе** представлены алгоритмы для расчета электронных свойств нанотрубок любого состава и дано описание разработанного программного комплекса.

Представлено описание задачи ускорения квантово-химического моделирования и проведена оптимизация вычислительного процесса. В результате достигнуто существенное сокращение времени выполнения квантово-химических расчетов, что позволило повысить их точность и снизить вычислительные затраты при моделировании свойств нанотрубок.

**В четвертой главе** представлены результаты моделирования электронных свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов: золотых, серебряных, платиновых, палладиевых и медных.

На основе результатов расчетов зонных структур и плотностей электронных состояний нанотрубок из благородных и цветных металлов определено:

- влияние спин-орбитального взаимодействия на электронные свойства трубок;
- магнитные и электромагнитные поля в хиральных нанотрубках из золота, серебра и меди;
- влияние механических деформаций на электронные свойства нанотрубок из платины и палладия.

В пятой главе представлены результаты моделирования электронных свойств углеродной нанотрубки (10, 0), внутренняя область которой заполнена переходными металлами. Была рассчитана зонная структура как изолированных металлических стержней, так и углеродной нанотрубки (10, 0) с внутренними нанопроводами из трех и четырех атомов переходных металлов. Данные расчеты показали, что для получения нанопроводов с высокой проводимостью в качестве интеркалянта лучше всего использовать Ti, если в поперечном сечении нанопровода четыре атома металла, а Mn – в случае с тремя атомами. Нанотрубки с добавлением V наоборот, во всех случаях проявляет наименьшую электропроводимость.

### Научная новизна диссертации

1. Осуществлено дальнейшее развитие теории квантохимических расчетов электронных свойств нанотрубок различного состава с использованием метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн.
2. Расчеты, проведенные диссертантом, показали, что для нанотрубок из золота, серебра и меди количество каналов баллистического транспорта определяется суммой индексов хиральности трубок.
3. Показано, что спин-орбитальное взаимодействие вызывает расщепление нерелятивистских дисперсионных кривых, интенсивность которого снижается при переходе к внутренним состояниям валентной зоны и увеличению радиуса нанотрубок.
4. Обнаружено, что механические деформации нанотрубок позволяют изменять их электронные свойства, в частности регулировать ширину запрещенной зоны в палладиевых трубках и спиновую плотность состояний в платиновых нанотрубках.
5. Показано, что в наномасштабе возможно создание очень высоких магнитных полей с использованием наносолеоидов, изготовленных из хиральных нанотрубок; частоты низкоэнергетических собственных колебаний



электромагнитного поля зависят от радиуса нанотрубок и располагаются в рентгеновском диапазоне.

### **Теоретическая и практическая значимость диссертации**

Диссертантом разработан программный комплекс, включающий в себя набор модулей, предназначенный для квантово-химического моделирования электронно-механических свойств нанотрубок с учетом спин-орбитального взаимодействия. Данный комплекс позволяет анализировать и предсказывать поведение нанотрубок при различных механических и электрических воздействиях. Результаты моделирования могут быть применены для разработки новых технологических решений: например, золотые, серебряные и медные нанотрубки могут использоваться в наноэлектронике в качестве наносолеоидов и излучающих антенн, а палладиевые и платиновые нанотрубки — в спинтронике в роли высокочувствительных датчиков для регистрации спиновых сигналов. На программный комплекс получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

### **Рекомендации по использованию результатов**

Результаты квантово-химического моделирования электронно-механических свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов, полученные в данной работе, могут быть использованы для разработки новых направлений их практического применения.

Результаты диссертации могут быть полезны при проведении научно-исследовательских работ в университетах и научных центрах по изучению свойств нанотрубок любого состава.

### **Степень обоснованности и достоверности результатов**

Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлены применением метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн для квантово-механических расчетов свойств нанотрубок. Этот метод представляет собой расширение метода линеаризованных присоединенных плоских волн, который признан одним из наиболее теоретически

обоснованных и точных методов для расчета зонной структуры объемных твердых тел.

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 3 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и/или Scopus. Получен акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс в РХТУ им. Д.И. Менделеева и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024665206 от 27.06.2024 г.

### **Замечания по работе**

1. В работе для расчетов обменно-корреляционной части электронного потенциала использовалось только слейтеровское  $\rho^{1/3}$  приближение локальной плотности. Диссертанту следовало бы изучить вопрос о том, насколько стабильны результаты расчетов к вариациям способов определения функционала локальной плотности.

2. Все расчеты проведены с помощью приближения атомных сфер (маффин-тин приближения) для электронной плотности и потенциала нанотрубок. Такой подход не вполне оправдан в случае нанотрубок, в состав которых входят и атомы углерода, и атомы переходных металлов, что должно приводить к большому переносу заряда между компонентами, и, скорее всего, требует построение самосогласованной теории и расчетных процедур с выходом за рамки маффин-тин приближения.

3. Приведенный в четвертой главе рис. 4.8, не вполне поясняет зависимости магнитного поля в хиральных золотых нанотрубках от характеристик их геометрии, поскольку в тексте недостаточно пояснен смысл некоторых точек на графике.

4. Диссертанту следовало бы добавить результаты, иллюстрирующие сходимость расчетных процедур в зависимости от числа функций в базисных наборах.



В целом, указанные замечания носят частный характер и не влияют на положительную оценку диссертационной работы, выполненной диссертантом самостоятельно на хорошем научно-техническом уровне.

### **Общая характеристика работы и соответствие паспорту специальности**

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация 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», «комплексные исследования научных и технических проблем с применением современной технологии математического моделирования и вычислительного эксперимента», «постановка и проведение численных экспериментов, статистический анализ их результатов, в том числе с применением современных компьютерных технологий»; 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», «создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращения химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойство», «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».

Автореферат отражает основное содержание диссертации, актуальность темы, новизну, практическую значимость и личный вклад автора в проведенное исследование.

### Заключение

Диссертационная работа Краснова Дмитрия Олеговича «Квантово-химическое моделирование электронно-механических свойств нанотрубок» 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).

Диссертация была рассмотрена, а отзыв был заслушан и утвержден на заседании ученого совета института приоритетных технологий ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет» (Протокол № 10 от 22.10.2024 г.).

Директор института приоритетных технологий  
ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»  
400062, Волгоградская область, г. Волгоград, просп. Университетский, д. 100,  
тел.: 8-8442-46-55-99  
E-mail: ob.otdel@volsu.ru, priori@volsu.ru

И.В. Запороцкова

Подпись	<i>Запороцкова И.В.</i>
	заведующий
Ученый секретарь федерального государственного автономного образования «Волгоградский государственный университет»	
Н.В. Лисовская	
«25» Октября 2024 г.	

