

УТВЕРЖДАЮ

Ректор НГУ

профессор Федорук М.П.



## ОТЗЫВ

ведущей организации – ФГБОУ ВПО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ) о диссертационной работе Данилова Сергея Владимировича «Моделирование атомной структуры и рентгеноструктурный анализ углеродных нанотрубок», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**Актуальность работы.** Проблема идентификации и установления структуры квазиаморфных фаз различного типа, к которым относятся и многочисленные некристаллические модификации углерода, является одной из наиболее сложных в рентгеноструктурном анализе. Это является следствием невыразительности дифракционных картин, представляющих собой совокупность очень размытых пиков сложной дифракционной природы, а зачастую и относительной малости дифракционных эффектов, обусловленных различиями в структуре изучаемых объектов, притом, что сами по себе эти различия могут быть достаточно существенными и принципиально важными для технологов. В настоящее время отсутствуют единые подходы и представления о способах моделирования некристаллических углеродных структур и их дифракционных картин. Между тем, атомная структура и наноструктура углеродных материалов являются одним из важнейших факторов, определяющих их физико-химические свойства. Поэтому актуальной задачей для структурного анализа является разработка адекватных моделей описания углеродных материалов и методик определения параметров подобных моделей, базирующихся на дифракционном эксперименте, что и является основной целью рассматриваемой диссертации. Безусловно, интересным и оправданным является также выбор диссертантом в



качестве объектов исследования из всего многообразия углеродных систем именно нанотрубок (однослойных и многослойных). Многочисленные приложения и очевидные перспективы практического применения вызывают особый интерес к их исследованию.

Актуальность диссертационной работы С.В.Данилова, таким образом, не вызывает сомнений.

### **Структура работы и ее содержание.**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, приложения и списка литературы, изложенных на 188 страницах. Список цитируемой литературы включает 119 наименований.

**В первой главе** выполнен квалифицированный и детальный литературный обзор, содержащий сведения об известных аллотропных соединениях углерода (кристаллических и некристаллических), в том числе, представления об их структуре. Подробно обсуждаются проблемы идентификации некристаллических модификаций по рентгенографическим данным. Обзор производит очень хорошее впечатление, и было бы полезно его опубликовать. Важно, что в последней части обзора диссертантом выполнен детальный анализ работ, непосредственно связанных с компьютерным моделированием углеродных нанотрубок, из которого следует, что многие вопросы, относящиеся к этой проблеме, все еще в литературе не решены. Это и предопределило цель данной работы как «развитие методов компьютерного моделирования и рентгеноструктурного анализа при исследованиях некристаллических и аморфных материалов, применительно к исследованиям углеродных нанотрубок (УНТ)».

**Вторая глава** называется «Методика эксперимента», однако основное ее содержание состоит из описания оригинальных вычислительных алгоритмов построения атомных моделей однослойных и многослойных нанотрубок и расчета дифракционных картин рассеяния, которые затем использовались при создании соответствующего программного обеспечения. Важно отметить системный подход автора к разработке различных типов моделей углеродных нанотрубок. Разработаны алгоритмы и созданы соответствующие программы для построения любых допустимых геометрией конфигураций нанотрубок (по типу, радиусу, длине и т.д.), а также их сборок по типу гексагональной плотнейшей упаковки.



Программа расчета теоретических дифракционных картин рассеяния позволяет проводить вычисления для объектов, содержащих сотни тысяч атомов, на обычных персональных компьютерах за адекватное время.

**В третьей главе** приводятся результаты моделирования различных типов нанотрубок, а также регулярных и случайных упаковок графеновых слоев, и расчета дифракционных картин, соответствующих этим моделям. Впервые выполнен систематический анализ дифракционных эффектов, связанных с изменением конфигурации нанотрубок, их рамеров, взаимного расположения и других качественных и количественных характеристик углеродного материала. Важный результат состоит в том, что таким образом выявлены дифракционные признаки, позволяющие идентифицировать различные некристаллические структуры в углеродных системах. Оценена чувствительность дифракционного метода по отношению к изменению тех или иных параметров модели, выявлены параметры, дающие сходные эффекты на рентгенограммах и потому не определяемые надежно из экспериментальных данных.

**В четвертой главе** приводятся данные экспериментальных исследований нескольких образцов углеродных материалов, содержащих однослойные или многослойные нанотрубки различного диаметра и длины. Эти образцы явились тестовыми для проверки возможностей разработанных методик. Диссертант демонстрирует, что на экспериментальных дифрактограммах можно обнаружить те же характерные особенности, которые предсказаны расчетами, проведенными в предыдущей главе. Также наглядно показано, что с использованием представленных методик, имеется возможность подбора атомной модели, описывающей структуру исследуемых образцов в среднем.

**В заключении** приводятся основные результаты и выводы по диссертации.

**В приложении** помещено описание программ, основных алгоритмов расчета и их блок-схемы.

**Научная новизна и практическая значимость.**

К наиболее интересным и новым научным результатам работы следует отнести разработку и апробацию алгоритмов построения моделей углеродных нанотрубок любых допустимых конфигураций, а также результаты теоретического анализа дифракционных эффектов, обусловленных особенностями структуры



нанотрубок различных типов и их характеристиками. Впервые на модельных кривых распределения были обнаружены осцилляции, характер которых обусловлен особенностями структурной организации замкнутых нанотрубок; на дифракционных картинах графита, графена и других незамкнутых углеродных структур данные осцилляции не наблюдаются. Таким образом, представляет интерес природа данного эффекта, а также условия и возможность экспериментального его наблюдения.

Важный практический результат состоит в том, что разработанные методики, реализованные в виде оригинального программного обеспечения, позволяют проводить прикладные исследования материалов, содержащих углеродные нанотрубки, в связи с конкретными технологиями их получения. Таким образом, появляется возможность определения структуры экспериментальных объектов исследований, что является ключевым при изучении их физико-химических свойств.

Выводы работы, изложенные в заключении, адекватно отражают основные результаты исследований.

В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справился с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получил многочисленные результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость.

#### **Содержание автореферата и апробация работы.**

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы и отражает основные ее результаты. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и доложены на российских и международных конференциях. Надежность расчетных данных, полученных по авторской методике, подтверждается сравнением с экспериментами на тестовых объектах.

#### **Личный вклад диссертанта.**

Все основные результаты диссертационной работы получены лично автором.

#### **Замечания по работе.**

По работе имеются некоторые вопросы и замечания.



1. В одном из пунктов раздела «Научная новизна» диссертант пишет «показано, что при построении моделей турбостратного графита исчезают отражения  $(hkl)$ , остаются  $(00l)$ ,  $(hk0)$ ,  $(0k0)$ ...». Однако этот факт не является новым, он хорошо известен в литературе. Лучше было бы написать «подтверждено» или иначе сформулировать это положение.

2. При моделировании плотноупакованной структуры из нанотрубок не рассчитывалась и не анализировалась область малых дифракционных углов, в которой наиболее выражены эффекты межчастичной дифракции. В чем причина этого? Связано ли это с ограничениями метода расчета или иными обстоятельствами?

3. При исследовании экспериментальных образцов хотелось бы иметь больше независимой информации о них, помимо того, что приводят компании-производители. Так для образца №1 имеются только данные о наличии однослойных нанотрубок, хотя, судя по дифракционным картинам, там присутствует также слоистая фаза. Данные электронной микроскопии в этом случае не были бы лишними.

4. В работе встречаются отдельные опечатки. В выводе 1 дважды повторено слово «конфигураций». В выводе 6 не понятно, к чему относится причастие «затрудняющих». Видимо, имелось в виду «что затрудняет». Имеются и неудачные выражения, например, «рентгеноаморфная картина рассеяния» (стр.50), «построение сеток, состоящих из листов графена» (заголовок подраздела 3.3.1) и «построение сеток, состоящих из листов графита» (подзаголовок 3.3.2). Последнее особенно некорректно сформулировано – как можно построить плоскую сетку, состоящую из «листов» графита, представляющего собой объемную структуру? Скорее, наоборот. Вообще, в главе 3 попеременно используются термины графитовые/графеновые сетки, слои, «листы» иногда как синонимы, иногда в разных значениях, и понять это можно только из контекста.

Приведенные выше замечания имеют уточняющий характер, не снижают значимости полученных в диссертационной работе С.В.Данилова результатов и не затрагивают достоверности выводов.



## Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы С.В.Данилова могут использоваться при проведении научных исследований в Институте кристаллографии РАН, Институте неорганической химии СО РАН, Институте катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, МГУ, ЮФУ, С-ПбГУ, Институте химии твердого тела УрО РАН и других научных организациях.

## Заключение

Диссертационная работа С.В.Данилова представляет собой законченное научное исследование на актуальную тему, выполненное на высоком научном уровне, и по содержанию соответствует паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Полученные результаты являются новыми. Выводы и результаты достаточно обоснованы. Работа отвечает требованиям п.7 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор, Данилов Сергей Владимирович, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа С.В.Данилова рассмотрена и отзыв на эту работу одобрен на научном семинаре кафедры физических методов исследования твердого тела физического факультета НГУ, протокол №7 от 29.10.2013 г.

Зав. кафедрой физических методов исследования  
твердого тела ФФ НГУ, д.ф.-м.н.

  
С.В.Цыбуля

«Подпись Цыбули С.В. заверяю»

Ученый Секретарь НГУ, к.х.н.



  
Е.А.Тарабан