

**Отзыв официального оппонента**  
**о диссертации 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**

Диссертационная работа С.В.Данилова выполнена в области физики конденсированного состояния и посвящена развитию методов компьютерного моделирования и полнопрофильного рентгеноструктурного анализа применительно к углеродным нанотрубкам различных конфигураций. Углерод является материалом, из которого можно получить самые разнообразные нанокристаллические материалы. Реальные углеродные объекты исследования, представленные в диссертации, характеризуются глубоко неоднородной аморфной структурой. Характер ближнего упорядочения, примесный состав и, соответственно, физическо-химические свойства таких материалов, чрезвычайно чувствительны, к тому же, и к условиям синтеза. Анализ таких материалов, корректные исследования их атомной структуры требуют грамотной постановки физического эксперимента и высокой теоретической квалификации исследователя.

Отметим некоторые, наиболее актуальные и значимые, на наш взгляд, научные и практические результаты диссертационной работы.

**Актуальность темы.** Открытие в последние десятилетия новых некристаллических форм углерода и их исключительно высокая практическая значимость для различных областей электронной техники и промышленности существенно стимулировали создание углеродных наноматериалов различного назначения, интенсивный рост исследований их структуры и физических характеристик. Однако в настоящее время при экспериментальных исследованиях структуры углеродных нанотрубок методом рентгеновской дифракции существенно затруднена интерпретация рентгеноаморфных картин рассеяния. Один из результативных подходов к решению этой задачи – компьютерное моделирование атомной структуры исследуемых объектов. Однако дифракционные исследования в области компьютерного моделирования углеродных нанотрубок и других углеродных наноматериалов все еще носят разрозненный, несистематический характер, а имеющаяся информация весьма противоречива. В значительной степени, это обусловлено и тем, что модели и имеющееся программное обеспечение для компьютерного эксперимента очень часто не удовлетворяет задачам и потребностям исследователей. В диссертации С.В.Данилова сделана попытка восполнить этот пробел. Тема диссертации С.В.Данилова, несомненно, актуальна.

**Научная новизна работы** состоит в том, что в ней на основе анализа большого количества экспериментального материала впервые выявлены идентификационные

признаки на кривых распределения  $H(S)$  некристаллических углеродных нанотрубок всевозможных конфигураций, позволившие автору разработать методики анализа экспериментальных картин рассеяния рентгеновских лучей нанотрубок и других углеродных наноматериалов. В частности, впервые разработаны алгоритмы построения атомных моделей углеродных нанотрубок любых допустимых конфигураций по типу, радиусу, степени хиральности, числу слоев и т.д. Реализован алгоритм быстрого счета теоретических дифракционных картин рассеяния. Показано, что при дифракционных исследованиях однослойных и многослойных нанотрубок по интенсивности и ширине максимумов можно оценить радиус, длину, степень хиральности, число слоев и другие важные параметры нанотрубок. Впервые обнаружено, что на кривых распределения интерференционной функции распределения однослойных и многослойных углеродных нанотрубок наблюдаются осцилляции, причем с ростом радиуса нанотрубки частота осцилляций увеличивается. Впервые установлено, что при построении моделей турбостратного графита исчезают некоторые отражения, что приводит к сходству кривых  $H(S)$  для такого графита и многослойных углеродных нанотрубок и, как следствие - к трудностям их идентификации при рентгенографических исследованиях.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что в ней с использованием специально созданного автором программного обеспечения впервые построены атомные конфигурации любых допустимых углеродных нанотрубок, что является очень важным для расчетов структуры и физико-химических характеристик реальных углеродных наноматериалов. В частности, полученная в диссертации информация позволяет на основании выбранной модели и соответствующей ей расчетной дифракционной картины сделать подбор модельной нанотрубки, интерференционная функция  $H(S)$  которой соответствует рентгенограмме исследуемого образца. Разработанные в диссертации методы и подходы эффективно реализованы при анализе образцов углеродных наноматериалов, произведенных в ряде фирм США и Германии.

Диссертация, общим объемом 188 страниц, содержит: титульный лист, оглавление, введение, четыре главы, заключение, список литературы, насчитывающий 119 наименований, а также приложение.

**Во введении** сформулированы: актуальность, цель и задачи, которые необходимо было решить для достижения поставленных целей, научная новизна, практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту. Приведено краткое содержание работы.

**Первая глава** является литературным обзором. В ней представлена исчерпывающая информация о строении различных аллотропных модификаций углерода. Описана структура и физические свойства углеродных нанотрубок различных конфигураций. Приведены литературные данные по моделированию и дифракционным исследованиям углеродных нанотрубок. Выполнен анализ проблем, возникающих при

интерпретации реальных рентгенограмм некристаллических материалов. Литературный обзор является достаточно полным и из него логично вытекает тематика и актуальность исследований, выполненных диссертантом.

**Вторая глава** посвящена подробному описанию методик построения атомных моделей углеродных структур, включая углеродные нанотрубки различных конфигураций, разработанных диссертантом, а также методик расчета дифракционных картин, модельных и полученных экспериментально. Глава носит оригинальный характер, значительная часть материала – оригинальные результаты диссертанта.

**В третьей главе** с использованием оригинальных методик и пакетов программ, разработанных в диссертации, построены атомные модели и выполнены расчеты теоретических дифракционных картин рассеяния рентгеновских лучей углеродными нанотрубками различных конфигураций и другими структурами на их основе. При этом при построении атомных моделей производилось варьирование радиуса, длины, степени хиральности и других параметров нанотрубок. Впервые обнаружено, что распределение  $N(S)$  одиночных однослойных нанотрубок имеет осциллирующий характер, причем увеличение радиуса нанотрубки приводит к уменьшению периода осцилляций. Показано, что возникновение осцилляций обусловлено тем, что атомы в таких структурах находятся только на поверхности нанотрубки. Исследования, проведенные в этой главе, позволили диссертанту выявить признаки и сформулировать критерии, позволяющие производить идентификацию углеродных нанотрубок при рентгенографических исследованиях реальных углеродных наноматериалов.

**В четвертой главе** представлены рентгенографические исследования образцов углеродных наноматериалов, изготовленных фирмами США и Германии и содержащих нанотрубки. Анализ рентгенограмм этих образцов по разработанным в диссертации методикам показал, что экспериментальные картины рассеяния рентгеновских лучей имеют те же характерные особенности в распределении интенсивности, что и дифракционные картины, рассчитанные в главе 3 для модельных объектов. Однако на рентгенограммах в окрестностях некоторых отражений (например, (002), (004)) обнаружены отличия от модельных объектов. Установлено, что эти отличия обусловлены наличием в наноматериалах (помимо одиночных углеродных нанотрубок) различных других многослойных углеродных структур. Произведена идентификация этих структур.

**В Заключение** сформулированы основные результаты работы и наиболее значимые выводы.

**В Приложении** приведено описание используемых в диссертации пакетов программ, изложены основные принципы их работы и системные требования к программам.

Резюмируя содержание диссертации, необходимо отметить следующее. Большинство научных результатов, полученных в диссертации, отличаются существенной

научной новизной и имеют практическую значимость. Наиболее важным результатом работы, на мой взгляд, является то, что диссертантом впервые разработаны алгоритмы, созданы компьютерные программы, построены атомные модели, позволившие выполнить корректные расчеты теоретических дифракционных картин рассеяния рентгеновских лучей всевозможными углеродными нанотрубками различных конфигураций и другими структурами на их основе. Разработаны методы сравнения расчетных и экспериментальных дифракционных картин, которые позволили производить анализ и идентификацию реальных углеродных наноматериалов различного происхождения, что имеет большую практическую значимость. Практическая значимость результатов убедительно продемонстрирована, в частности, в главе 4 при анализе промышленных углеродных материалов, производимыми ведущими фирмами США и Германии.

**Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.** В работе грамотно выполнены рентгеновские эксперименты, получено достаточно большое количество экспериментального материала. Все эксперименты выполнены на современной аппаратуре. Для извлечения научной информации из экспериментальных данных автором разработаны надежные и информативные методы их теоретической обработки. Автором получены новые экспериментальные и расчетные данные и сделаны грамотные обобщения. Экспериментальные результаты хорошо совпадают с результатами компьютерного моделирования структуры исследованных объектов. Все научные положения и выводы диссертационной работы достаточно подробно и убедительно обоснованы. Совокупность научных результатов, полученных в работе, можно расценивать как решение актуальной задачи в области физики конденсированного состояния нанообъектов. Достоверность полученных научных результатов сомнений не вызывает.

Публикации по теме диссертации (статьи, статьи в материалах конференций, тезисы докладов) и автореферат полностью соответствуют материалу диссертации и подробно его отражают. В автореферате материал диссертации изложен кратко, информативно, хорошо иллюстрирован, хорошо раскрывает научные задачи, поставленные в диссертации и пути их решения. Результаты исследований подробно апробированы на научных конференциях различного уровня. На программы, созданные диссертантом, получены три свидетельства о государственной регистрации программ.

#### **Замечания.**

1. В автореферате, к сожалению, отсутствует важный раздел «Объекты исследования», что затрудняет понимание материала, содержащегося в автореферате. В тоже время в диссертации во второй главе дано подробное описание основных структурных и физико-химических характеристик объектов исследования. Раздел «объекты исследования» для таких неоднозначных и сложных объектов, как углеродные

наноматериалы, существенно отличающихся по своей структуре и своим свойствам, должен обязательно присутствовать в автореферате, а также в разделе «Введение» диссертации.

2. Излишне подробно детализированы цель и научная новизна исследований, выполненных в диссертации. Много пунктов. Весь материал, изложенный в этих разделах, можно было бы свести не более чем к четырем весомым пунктам.

3. В автореферате, для глав 1, 2 и 3, излишне подробно перечислено содержание практически всех параграфов. Достаточно было описать наиболее яркие и значимые результаты, так как это сделано, например, при описании материала главы 4. Материал главы 4 в автореферате изложен совершенно в другом стиле, без излишней детализации.

4. Из текста диссертации неясно, чем принципиально различаются аморфные и некристаллические углеродные исследованные нанотрубки.

5. В диссертации введено много сокращений. Следовало бы дать лист сокращений и обозначений, принятых в диссертации.

Сформулированные замечания относятся к представлению материала автором и не снижают в целом высокую оценку диссертационной работы, как высококвалифицированного и добротного научного исследования.

Диссертация С.В.Данилова «Моделирование атомной структуры и рентгеноструктурный анализ углеродных нанотрубок» полностью соответствует требованиям пункта 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, С.В.Данилов, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Заведующий сектором колебательной спектроскопии и структурных исследований лаборатории материалов электронной техники ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, доктор физико-математических наук Сидоров Николай Васильевич

Подпись доктора физико-математических наук Сидорова Николая Васильевича заверяю.  
Ученый секретарь ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов  
и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН



Т.Н.Васильева