

## ОТЗЫВ

официального оппонента профессора, доктора химических наук Дьячкова Павла Николаевича на диссертацию Тучина Андрея Витальевича «Размерная модуляция электронной структуры и эффекты сильного электрического поля в ультракоротких углеродных нанотрубках», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников».

Появление все более точных методов квантовой химии и доступ к современным суперкомпьютерам и другим мощным вычислительным ресурсам стимулировали развитие работ, в которых с помощью неэмпирических расчетов получают новую информацию о строении, свойствах и превращениях соединений. Диссертация Тучина А. В., которая представляет собой исследование, посвященное теоретическому моделированию коротких углеродных нанотрубок в основном и возбужденных состояниях, лежит в этом направлении.

В последние годы большое внимание уделяется синтезу и практическому применению в наноэлектронике коротких и ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок, поэтому диссертация Тучина А. В., посвященная моделированию электронной структуры и свойств ультракоротких нанотрубок различной длины и симметрии в основном состоянии и во внешнем сильном электрическом поле, представляется весьма своевременной. Достоверность основных результатов работы сомнений не вызывает и обеспечивается использованием хорошо апробированных стандартных методов квантовой и вычислительной химии и специализированного программного пакета.

Структура диссертации А.В. Тучина традиционная. Она состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и трех приложений. Материал работы изложен на 166 страницах, содержит 59 рисунков, 14 таблиц. Список литературы включает 179 наименований.

Работа начинается с введения, в котором поставлены цели исследования, отмечены его новизна, актуальность и практическая значимость.

Первая глава представляет собой неизбежно краткий литературный обзор строения, свойств и областей применения углеродных нанотрубок. При этом акцент делается на особенностях электронной структуры нанотрубок сверхмалого диаметра и длины. Во второй главе литературный обзор

продолжается. Здесь представлены основные положения метода МО ЛКАО, теории функционала плотности, излагаются особенности выбора атомного базиса и обменно-корреляционного функционала, а также методика расчета основных характеристик ультракороткой нанотрубок типа «кресло» (5, 5).

Изложение оригинальных результатов начинается в третьей главе с подробного описания строения ультракоротких нанотрубок (5, 5), вводится понятие числа кольцевых сегментов атомов углерода как базовой структурной единицы. Диссертантом установлены осциллирующие зависимости энергетического зазора между граничными орбиталями, осцилляции потенциала ионизации, работы выхода, сродства к электрону открытых и закрытых одной или двумя шапками нанотрубок (5, 5) в интервале длин 0.7–6.1 нм. Зависимости электронных характеристик ультракоротких нанотрубок (5, 5) от длины позволили выделить три типа спектров нанотрубок с числами углеродных сегментов кратным  $3m$ ,  $3m + 1$ ,  $3m + 2$  (где  $m$  – целое число), что ранее было известно только для нанотрубок с трансляционной симметрией. Впервые установлены противофазные спинзависимые осцилляции зазора между граничными орбиталями ультракороткой нанотрубки (5, 5) в синглетном и триплетном состояниях. При исследовании размерно-зависимой перестройки электронной структуры ультракороткой нанотрубки (5, 5) в электрическом поле напряженностью  $E = 0–0.5$  В/Å установлено, что полевое смещение собственных энергий молекулярных орбиталей зависит от кратности числа кольцевых сегментов.

Четвертая глава центральная. Именно здесь диссертант рассчитывает электронную структуру ультракоротких нанотрубок (5, 5) во внешнем электрическом поле. Установлены эффекты полевого смещения энергетических уровней нанотрубок длиной до 2 нм, заключающиеся в стабилизации низшей свободной и дестабилизации высшей занятой молекулярных орбиталей. Обнаружено, что указанные выше три типа нанотрубок различаются величинами полевого смещения собственных энергий в сильных электрических полях. Установлена активация дополнительных колебательных мод в ИК-спектре коротких нанотрубок, связанная с понижением симметрии системы под действием внешнего поля.

Пятая глава подводит итоги проделанной диссертантом работы. Здесь в виде подробных таблиц и графиков представлен большой объем полученных фактических данных об электронном строении ультракоротких трубок (5, 5) в основном состоянии и во внешнем электрическом поле. Представлена база данных, содержащая зависимости автоэмиссионных, спиновых и оптических



свойств от размера ультракоротких нанотрубок и внешнего электрического поля. Приведены диаграммы плотностей состояний, карты распределения электронной плотности и потенциала, которые указывают на повышение реакционной способности атомов, расположенных вблизи границы между шапкой и телом нанотрубок. Неожиданным образом теоретическая работа завершается синтезом и экспериментальным исследованием композита наноразмерный  $\text{SiO}_2$  / углеродная нанотрубка, которое явно выходит за рамки темы диссертации, обозначенные в ее заглавии.

Основные замечания по работе А.В. Тучина следующие.

1. Автор проводит вычисления важного класса материалов только стандартными компьютерными методами, однако в теоретической диссертации по физико-математическим наукам хотелось бы видеть не только умелое использование известных методик, но и некоторое развитие исследовательского аппарата, например, видеть новые уравнения и их решения.

2. Диссертантом проделана большая работа, но исследование ограничено ультракороткими нанотрубками одной хиральности и диаметра, поэтому работа не несет информации об электронной структуре ультракоротких нанотрубок другой симметрии и диаметра.

Указанные замечания не существенно снижают общей положительной оценки диссертации А.В. Тучина.

Результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в международных и отечественных научных журналах и представлялись на конференциях, совещаниях и симпозиумах различного уровня. Диссертация отражает содержание опубликованных работ, а автореферат полностью соответствует диссертации.

Считаю, что представленная диссертация «Размерная модуляция электронной структуры и эффекты сильного электрического поля в ультракоротких углеродных нанотрубках» по научному уровню, научной и практической значимости результатов соответствует требованиям пункта 9 положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Тучин Андрей Витальевич, заслуживает присуждения

ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности  
01.04.10 – «Физика полупроводников».

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории квантовой химии  
доктор химических наук, профессор



Дьячков П.Н.  
« 24 » апреля 2015 г.

Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

<http://www.igic.ras.ru/>

119991, Москва, Ленинский пр-т, 31

Тел +79032011976

[p\\_dyachkov@rambler.ru](mailto:p_dyachkov@rambler.ru)

Получено: \_\_\_\_\_  
УДОСТОВЕРЯЮ  
Зав. лабораторией ИОНХ РАН

*Дьячкова П.Н.*  
*Д.Н.*

