

Отзыв научного руководителя

доктора физико-математических наук, профессора Эварестова Р.А.

на кандидатскую диссертацию КОВАЛЕНКО Алексея Валерьевича на тему:

“Квантовохимическое исследование наноструктур MX_2 и MX_Y на основе дихалькогенидов ($X, Y = \text{S, Se}$) металлов ($M = \text{Mo, W}$) VI группы”,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Неорганические наноструктуры с пониженной периодичностью (нанослои, нанотрубки, нанопровода, наностержни, наноленты) активно изучаются в настоящее время специалистами в области физики конденсированного состояния т.к. являются перспективными материалами для ряда технологических применений. Естественно, такие применения требуют, прежде всего, экспериментального исследования упомянутых систем, что и составляет первостепенную задачу современной нанотехнологии. Вместе с тем, решение этой задачи сопровождается трудностями, поскольку полученные данные зависят как от использованной методики эксперимента, так и различий в путях синтеза и размерах использованных образцов. В частности, для нанотрубок существенным является понимание зависимости их свойств от хиральности трубки, а последняя экспериментально хорошо изучена экспериментально лишь для простых систем на основе графена.

Из сказанного выше вытекает важная роль теоретического моделирования наносистем и изучения их свойств на основе расчетов из первых принципов квантовой механики т.е. без использования подгонки каких либо параметров на основе имеющихся экспериментальных данных.

Именно такое исследование выполнено в диссертации А.В. Коваленко для наноструктур (нанослоев и нанотрубок) на основе дисульфидов и диселенидов молибдена и вольфрама. Эти кристаллы, наряду с другими слоистыми структурами халькогенидов переходных металлов, широко изучаются экспериментально благодаря реальной возможности синтеза нанослоев из объемных кристаллов с целью их использования в гетерогенном катализе, для изучения и применения интеркалатов с заданными свойствами, в решении актуальной проблемы расщепления воды для создания водородных топливных элементов.

Работа А.В. Коваленко использует так называемый 3D-2D-1D подход к расчету нанотрубок. При этом на первом этапе осуществляется выбор адекватной схемы расчета из первых принципов на основе сравнения полученных результатов с известными из эксперимента свойствами слоистых объемных кристаллов с трехмерной периодичностью структуры (3D). На втором этапе исследования выполняются расчеты нанослоев - двупериодических (2D) систем. Для слоистых кристаллов дихалькогенидов молибдена и вольфрама и на этом этапе удастся провести сравнение с экспериментом, в частности, подтвердить наблюдаемую экспериментально стабильность отдельных нанослоев.

На третьем (заключительном) этапе расчетов изучаются свойства свернутых из слоев нанотрубок (однопериодических 1D систем) с различной хиральностью и зависимость этих свойств от диаметра нанотрубки.

Структура диссертации отражает применяемый автором 3D-2D-1D подход.

Первая глава работы посвящена достаточно полному обзору имеющихся публикаций, касающихся как экспериментальных, так и теоретических работ по изучению сульфидов и селенидов молибдена и вольфрама, как для объемной фазы, так и для наноструктур.

Во второй главе изложена методика моделирования наноструктур и проведения расчетов. Нанотрубки моделируются путем сворачивания монослоя объемного кристалла. Обсуждается также методика проведенных расчетов. Автором выбрана схема неэмпирических расчетов, основанная на гибридном методе функционала плотности (DFT+HSE06), в котором учет Хартри-Фоковского обменного потенциала проводится путем обрезания его обменной части при суммировании по решетке. Использована последняя версия CRYSTAL17 комплекса программ CRYSTAL, а также базис атомных орбиталей для аппроксимации волновых функций. Для учета межслоевого взаимодействия Ван-дер-Ваальса в объемном кристалле использована полуэмпирическая поправка Гримме. Обсуждаются также параметры суммирования интегралов по прямой решетке и вычисление матрицы плотности при суммировании в обратной решетке по зоне Бриллюэна (для 3D, 2D и 1D систем).

Третья глава работы является основной в диссертации, т.к. содержит подробное обсуждение полученных результатов как для объемных кристаллов, так и для монослоев и нанотрубок.

Выбранная расчетная схема (с оптимизацией геометрии системы) позволила автору воспроизвести в хорошем согласии с экспериментом и другими расчетами структурные, электронные и фононные свойства объемных кристаллов.

Аналогичные результаты второго (2D) этапа расчетной схемы подтвердили отсутствие мнимых частот в точках симметрии зоны Бриллюэна свободного слоя, что свидетельствует о его локальной устойчивости и согласуется с экспериментально установленной стабильностью свободного монослоя. Полученные результаты для монослоя существенны, т.к. нанотрубки моделируются в работе сворачиванием монослоя.

Основные результаты третьего этапа (1D системы- ахиральные нанотрубки на основе сульфидов и селенидов молибдена и вольфрама) изложены в последних трех параграфах работы. Здесь обсуждается широкий спектр рассчитанных свойств нанотрубок: структура, устойчивость и электронные свойства, дисперсия фононов и связанные с ней термодинамические свойства нанотрубок.

Наиболее существенными и важными для дальнейших экспериментальных исследований являются следующие результаты работы.

1. Полученные энергии сворачивания нанотрубок из монослоев убывают с ростом их диаметра обратно пропорционально квадрату его величины, что полностью согласуется с результатами предыдущих исследований;

2. Дисперсионные кривые фононных частот, которые в обсуждаемой работе впервые были рассчитаны неэмпирически, свидетельствуют о структурной устойчивости нанотрубок различной хиральности.

3. На основе сравнения фононной дисперсии нанотрубок с малым диаметром установлены как сходство, так и различия в дисперсионных кривых для дихалькогенидов вольфрама и молибдена.

4. Автором впервые проведен анализ температурных зависимостей рассчитанных им термодинамических функций (энергии нулевых колебания, свободной энергии,

энтропии, теплоемкости при постоянном объеме) и установлены заметные отклонения термодинамических свойств узких нанотрубок от свойств монослоя: для теплоемкости при низких температурах, а для энтропии, наоборот, при высоких температурах.

5. При этом сравнение абсолютных значений энтропии и теплоемкости рассмотренных нанотрубок свидетельствует о том, что при повышенных температурах энтропия нанотрубок на основе WX_2 ($X=S, Se$) становится больше, чем энтропия нанотрубок на основе MoX_2 , в отличие от поведения теплоемкости, для которой значения для нанотрубок на основе WX_2 превышают таковые для нанотрубок на основе MoX_2 при низких температурах.

6. Автором впервые показано, что термический вклад в устойчивость нанотрубок на основе MX_2 ($M = Mo, W$) имеет заметную величину при малых диаметрах нанотрубок.

7. В работе подробно изучены свойства так называемых смешанных нанотрубок, содержащих в монослое атомы как серы, так и селена. Интерес к таким системам появился сравнительно недавно и они еще не синтезированы и мало изучены теоретически.

Автором исследованы для таких (так называемых Янус трубок) как структурные и электронные, так и термодинамические свойства. Существенным является также сравнение на основе единого подхода свойств бинарных и смешанных нанотрубок.

Важным, в частности, является вывод о возможной применимости смешанных нанотрубок для расщепления молекул воды с целью получения водородного топлива. Сделанные выводы, с нашей точки зрения, будут полезны в будущем при экспериментальных исследованиях таких систем.

Изучение термодинамических свойств нанотрубок на основе дихалькогенидов молибдена и вольфрама выполнены автором впервые и полученные новые результаты ждут своего экспериментального подтверждения.

Следует особо отметить, что некоторые значения частот в спектрах комбинационного рассеяния нанотрубок на основе MoS_2 , полученные в ходе расчетов А.В. Коваленко, были опубликованы ранее того, как они получили подтверждение в недавней экспериментальной работе [Burdanova et al., Nano Lett. 2020, 20, 3560].

Список публикаций по теме работы содержит 6 наименований, в том числе три статьи в высокорейтинговых международных журналах и тезисы трех докладов на Международных конференциях. В процессе работы автором сделаны доклады по его исследованиям как на кафедре физики твердого тела физического факультета, так и на кафедре квантовой химии Института химии, где работа непосредственно выполнялась.

Как научный руководитель работы, отмечаю трудолюбие диссертанта, т.к. проведенные расчеты требовали этого. Отмечаю также тщательность при анализе полученных данных.

Полагаю, что работа А.В.Коваленко соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Научный руководитель,

Доктор физико-математических наук, профессор,

Заведующий кафедрой квантовой химии СПбГУ

Р. А. ЭВАРЕСТОВ

