

## Отзыв научного руководителя

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

на кандидатскую диссертацию Домнина Антона Владимировича на тему:

“Неэмпирическое изучение свойств квази-одномерных углеродных и  $WS_2$  наноструктур”,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 “Физическая химия”

Углеродные и неорганические наноструктуры с пониженной периодичностью (нанослои, наногелицены, нанотвистаны, нанотрубки, нанопровода, наностержни, наноленты) активно изучаются в настоящее время прежде всего экспериментальными методами т.к. являются перспективными материалами для ряда технологических применений. Экспериментальные исследования позволяют изучать разнообразные свойства таких систем, обусловленные их квази-одномерной природой. При этом совершенствуются как сами методы синтеза, так и применяемая для этого приборная база.

Вместе с тем, экспериментальные исследования сопровождаются определенными трудностями, поскольку полученные данные зависят как от использованной методики эксперимента, так и от различий в путях синтеза и размерах использованных образцов. Так, синтез и описание свойств политвистана остаются, на сегодняшний день не решенной задачей, хотя потенциал возможных его применений достаточно велик. Другой достаточно широкий класс углеродных систем образуют наногелицены, для которых имеется значительно больше экспериментальных работ. Но и в этом случае требуется дальнейшее их изучение, в частности, как перспективных функциональных наноматериалов. Что касается нанотрубок, то достаточно хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически углеродные нанотрубки. Неорганические нанотрубки, в частности, на основе дихалькогенидов переходных металлов, изучены гораздо меньше. Для этих нанотрубок существенным является понимание зависимости их свойств от хиральности трубки, и лишь недавно для дисульфида вольфрама экспериментально идентифицированы многостенные трубки с одинаковым хиральным углом для одностенных компонент

Из сказанного выше вытекает важная роль теоретического моделирования наносистем и изучения их свойств на основе неэмпирических 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. Домнина для различных наноструктур, как углеродных ( нанотвистан, наногелицены), так и для неорганических нанотрубок на основе дисульфида вольфрама. В последнем случае

важную роль играет слоистость исходного объемного кристалла. Для слоистых кристаллов экспериментально подтверждена возможность существования отдельных слоев, что существенно для моделирования нанотрубок на основе сворачивания слоев. Изучение нанотрубок позволяет также рассматривать актуальную проблему расщепления воды для создания водородных топливных элементов.

Рассматриваемые в диссертации объекты сложны для неэмпирических расчетов так при моделировании наноструктур приходится рассматривать системы из достаточно большого числа атомов. Такое рассмотрение практически возможно лишь при максимальном использовании симметрии квази-одномерных систем, в частности, их спиральной симметрии. Для этого в работе А.В.Домнина используется аппарат теории линейных (line) групп симметрии систем со спиральной периодичностью. При этом демонстрируется возможность учета такой симметрии при торсионном искажении квази-одномерной системы.

**Структура диссертации** отражает специфику как рассматриваемых квази-одномерных объектов, так и особенности реализации для них симметричного подхода и расчета свойств.

**Первая глава** работы посвящена достаточно полному обзору имеющихся публикаций, касающихся как экспериментальных, так и теоретических работ по квази-одномерным наноструктурам. Четко сформулирована **цель** диссертационной работы, которая заключается в изучении влияния торсионных деформаций на свойства различных типов углеродных наноструктур и нанотрубок на основе  $WS_2$ . Достижение такой цели определяет и **научную новизну** проведенного исследования, поскольку в имеющихся публикациях мало внимания уделяется воздействию торсионных деформаций на структуру и свойства квази-одномерных систем. Вместе с тем, именно специфика квази-одномерности рассматриваемых наноструктур порождает существенное влияние на их свойства торсионных искажений.

**Во второй главе** изложена методика моделирования наноструктур и квантовохимических расчетов их свойств.

Подробно рассмотрены аппарат групп симметрии квази-одномерных систем (спиральных групп симметрии) и его обобщение на системы с торсионным искажением. Важно отметить, что такое обобщение открывает возможность интерполяции результатов, полученных для однопериодических систем, на реально существующие непериодические квази-одномерные системы.

Обсуждается также методика проведения неэмпирических расчетов квази-одномерных систем. Автором выбрана расчетная схема на основе теории функционала плотности при различном выборе гибридного обменно-корреляционного потенциала для органических (PBE0) и неорганических (HSE06) систем. Такой подход основан на изучении автором работ, связанных с анализом специфики применения метода функционала плотности для органических и неорганических объектов и обеспечивает большую надежность полученных результатов.

Использована одна из двух последних версий комплекса программ CRYSTAL (CRYSTAL17), а также базис атомных орбиталей для аппроксимации

одноэлектронных волновых функций. Отметим, что применение ЛКАО базиса имеет преимущество перед расчетами в базисе плоских волн (а именно плоско-волновой базис используется в подавляющем большинстве опубликованных расчетов квази-одномерных систем), т.к. не требует искусственного введения трехмерной периодичности для двупериодических и однопериодических систем. Кроме того, в коде CRYSTAL 2017 предусмотрены уникальные встроенные возможности для генерации начальных координат атомов в нанотрубках на основе их положения в исходных слоях, а также различные методы учета дисперсионных взаимодействий в рамках теории функционала плотности. Все проведенные расчеты выполнены с оптимизацией структуры рассматриваемых систем, что является достаточно трудоемким при рассмотрении торсионного искажения. Для изучения углеродных наноструктур существенно, что выбранная расчетная схема хорошо воспроизводит экспериментальные свойства объемных кристаллов графита и алмаза.

**Третья глава** работы является основной в диссертации, т.к. содержит подробное обсуждение полученных результатов для квази-одномерных систем двух типов: углеродных систем (политвистан и наногелицены) и неорганических трубок на основе дисульфида вольфрама.

Кратко перечислим основные полученные новые результаты работы А.В.Домнипа.

#### **Политвистан.**

Впервые изучены электронные и механические свойства политвистана с учетом его спиральной симметрии. Обнаружено, что изменение симметрично неприводимого фрагмента с  $CH$  на  $C_6H_6$  дает эффект только при экстремальном скручивании. Результаты, полученные для модуля Юнга и ширины запрещенной зоны, свидетельствуют о плавном изменении этих свойств в относительно небольших пределах при деформации структуры.

#### **Наногелицены.**

Получены торсионные энергетические кривые для наногелиценов с двумя различными краевыми терминациями (зигзаг и кресло) и для четырех различных электронных состояний (двух диамагнитных, ферромагнитного и антиферромагнитного).

Установлено, что энергетический минимум для наногелицена типа кресло определяется переходом Пейерлса (переход метал-изолятор), а для наногелицена типа зигзаг стабильное состояние является антиферромагнитным, из-за перехода Мотта-Хаббарда.

Установлено, что терминация краев наногелицена влияет на высоту витка при торсионном искажении. Изучение нековалентных взаимодействий между соседними витками показывает, что межслоевые взаимодействия меньше в наногелиценах типа кресло. Показано, что торсионные деформации оказывают ограниченное влияние на спиральные зонные структуры благодаря плавному скольжению витков относительно друг друга.

## Нанотрубки на основе WS<sub>2</sub>.

Получено, что при торсионном искажении нанотрубки с меньшим диаметром демонстрируют более значительное отклонение в положении энергетического минимума на кривой кручения. При этом чем меньше диаметр, тем существеннее отклонение. Уменьшение диаметра также сопровождается частичным увеличением длины вектора трансляции, что согласуется с растяжением нанотрубки.

Установлено, что кручение оказывает незначительное влияние на диаметр нанотрубки в диапазоне от -2° до 2°, но приводит к более значительным изменениям при сильном кручении, особенно в случае хиральных нанотрубок относительно большого диаметра.

Показано, что торсионная деформация становится более заметной с увеличением диаметра нанотрубки. Это свойство открывает перспективы для применения в нанoeлектронике на основе нанотрубок на основе WS<sub>2</sub>.

**Материалы диссертации представлены в трех научных статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus. Список публикаций по теме работы содержит также тезисы докладов на 5 Международных и Российских конференциях.**

В процессе работы автором сделаны доклады по его исследованиям на кафедре квантовой химии Института химии, где работа непосредственно выполнялась. Как научный руководитель работы, отмечаю трудолюбие диссертанта, т.к. проведенные расчеты квази-одномерных систем с торсионным искажением весьма трудоемки. Отмечаю также тщательность при анализе полученных данных и высокий профессионализм при использовании в работе интернет-сайтов и компьютеров.

Полагаю, что работа А.В.Домнина соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 1.4.4 "Физическая химия", а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук.

Научный руководитель,

Доктор физико-математических наук, профессор,

Заведующий кафедрой квантовой химии СПбГУ



Р. А. ЭВАРЕСТОВ

