

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Куруча Дмитрия Дмитриевича

на тему:

“Квантово-химические расчеты наноструктур на основе перовскитов”,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.01 – Неорганическая химия

Актуальность темы диссертации

Изучение физико-химических свойств наноматериалов является актуальной задачей современной химии, поскольку полученные результаты используются в различных областях прикладной науки, таких как, материаловедение, приборостроение, электроника, медицина и т.д. Наноматериалы на основе перовскитов, которые обладают уникальными электрическими, магнитными и оптическими свойствами, являются перспективными объектами для создания материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами. Одними из наиболее эффективных теоретических методов изучения физико-химических свойств наноструктур, являются методы квантовой химии, основанные на использовании теории функционала плотности и приближения псевдопотенциала. В отличие от методов, использующих базис плоских волн, методы квантовой химии, в которых используется базис атомных орбиталей, естественным образом позволяют исследовать химические свойства объемных кристаллов и наноматериалов, такие как заряды на атомах, заселенности атомных орбиталей и орбиталей связи, порядки связей, атомные валентности и т.д. Таким образом я считаю, что тема диссертации является важной и *актуальной*, а выбор теоретических методов исследования *обоснованным*.

Диссертация состоит из введения, двух глав и заключения. Список литературы включает 101 наименование и достаточно полно отражает публикации по теоретическим и экспериментальным исследованиям физико-химических свойств изучаемых объектов. Общий объем русскоязычной части диссертации составляет 68 страниц.

Во введении, которое фактически является обзором литературы, достаточно полно представлены основные результаты теоретических исследований нанослоев, нанотрубок и наностержней, в том числе и наноматериалов на основе перовскитов. Подчеркивается, что лишь единичные работы посвящены изучению электронной структуры нанотрубок на основе перовскитов и что взаимодействие молекул воды с поверхностями нанотрубок практически не изучалось. Это свидетельствует об актуальности рецензируемой работы и о научной новизне полученных в диссертации результатов.

В первой главе представлен обзор квантово-химических методов расчета

09/2-120 от 06.12.17

электронной структуры объемных кристаллов и наноматериалов. Для выполнения расчетов использовался широко известный пакет программ CRYSTAL, в котором используется базис атомных орбиталей (АО). Справедливо отмечается, что в расчетах нанообъектов, не обладающих трехмерной периодичностью, базис плоских волн, который используется в большинстве современных компьютерных программах является менее удобным. Другое преимущество базиса АО, которое отмечалось выше, связано с возможностью непосредственно изучать химические характеристики исследуемого материала, например, с использованием анализа заселенностей по Малликену.

Квантово-химические расчеты в диссертационной работе были выполнены в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0 с использованием так называемых shape-consistent псевдопотенциалов Штолля (Stoll) и CRENL. Следует отметить, что использованный в диссертации метод расчета электронной структуры является, неэмпирическим (*ab-initio*) методом, который не использует каких-либо подгоночных параметров.

К сожалению, материал 1-ой главы, посвященной методам и моделям, использованным в работе, изложен слишком кратко, всего лишь на полутора страницах. В частности, не указывается учитывались ли в расчетах спин-орбитальное расщепление и другие релятивистские эффекты. Более того, термин “спин-орбита” ни разу не упоминается в тексте диссертации, а только в названии некоторых статей из списка литературы. Атомы Ва в соединении BaTiO_3 и Hf в HfO_2 с порядковыми номерами $Z=56$ и $Z=72$ соответственно являются тяжелыми элементами, для которых релятивистские эффекты играют значительную роль.

Во второй главе, которая является основной главой диссертации, приведены результаты расчетов, выполненных в рецензируемой работе. В первом параграфе второй главы представлены результаты расчетов ряда объемных перовскитов (BaTiO_3 , SrZrO_3 , и др.) и оксидов ZrO_2 , HfO_2 и Yb_2O_3 . Полученные данные, а именно, параметры примитивной ячейки, ширины запрещенных зон, модули упругости и энергии атомизации находятся в хорошем согласии с доступными экспериментальными данными. Это обстоятельство свидетельствует о том, что использованные теоретические методы, позволяют получить надежные данные об электронной структуре перечисленных выше соединений.

Требуется, однако, уточнения утверждение о том, что “были полностью оптимизированы элементарные ячейки” ряда оксидов. Непонятно сохранялась ли симметрия, например, кубической фазы Y_2O_3 в процессе оптимизации?

Во втором разделе 2-ой главы приведены результаты расчетов нанослоев ряда перовскитов. Показано, что для тонких слоев наблюдается заметная релаксация положений атомов в слоях. На основании проведенных расчетов сделаны интересные новые выводы о процессе образования кислородной вакан-

сии. Результаты квантово-механических расчетов одностенных и двустенных нанотрубок на основе перовскитов, представленные в 3-ем разделе позволяют классифицировать типы нанотрубок в зависимости от состава наружных и внутренних поверхностей, свойств симметрии и толщины стенки.

4-ый и 5-ый разделы 2-ой главы посвящены адсорбции молекул воды на поверхностях нанослоев и нанотрубок. Получен целый ряд новых важных результатов, которые перечислены в заключении диссертации.

Остановившись на диссертационной работе в целом, следует отметить, что текст работы, представленный в русском и английском вариантах, написан хорошим языком, имеет ясную логическую структуру. В работе получен целый ряд новых результатов относительно электронной структуры нанослоев и нанотрубок и об адсорбции молекул воды на поверхности этих наноматериалов.

Замечаний по существу работы, которые могли бы подвергнуть сомнению достоверность полученных результатов, у меня не имеется. Отмечу лишь некоторые замечания и возникшие у меня вопросы, часть из которых уже упоминалась выше.

1. Как уже отмечалось ранее, в работе не обсуждается были ли учтены в расчетах спин-орбитальное расщепление и другие релятивистские эффекты. Хотя, судя по описанию использованных в работе псевдопотенциалов, которое можно найти в литературе, эти псевдопотенциалы являются релятивистскими.
2. В тексте работы я не нашел указания о том, сохранялась ли симметрия объекта в процессе оптимизации геометрии
3. В работе имеется небольшое число неудачных формулировок и неудачных терминов.

Перечисленные замечания не являются существенными и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы.

Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений и обусловлена использованием современных, хорошо зарекомендовавших себя методов расчета, детальным анализом сходимости результатов, обоснованностью принятых допущений и сопоставлением рассчитанных данных с результатами других теоретических расчетов, а также с имеющимися экспериментальными данными, где это возможно.

Полученные результаты могут быть включены в теоретические специальные курсы, посвященные электронной структуре и молекулярной динамике нанослоев и нанотрубок.

Заключение

Диссертация является законченной научно-исследовательской работой, основные результаты которой своевременно опубликованы в ведущих научных журналах. Автореферат и опубликованные автором работы правильно и полно отражают содержание диссертационной работы. Полученные результаты имеют важное значение для развития соответствующей отрасли знаний. Диссертационная работа Куруча Дмитрия Дмитриевича соответствует требованиям, установленным Приказом «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» от 01.09.2016, (N:6821/1), а ее автор, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Член диссертационного совета:

Доктор физико-математических наук, профессор
Тупицын Илья Игоревич

Дата: 30 ноября 2017 г.

Личную подпись заверяю

