

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Куруча Дмитрия Дмитриевича, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук (специальность: 02.00.01 – неорганическая химия) согласно утвержденной теме:  
***«Квантово-химические расчеты наноструктур на основе перовскитов»***

В рецензируемой работе рассматривается применение методов квантовой химии к моделированию двупериодических (2D) нанотонких пластин, легированных иттрием (последнее приводит к образованию кислородных вакансий), а также однопериодических (1D) нанотрубок  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaHfO}_3$  перовскитов с кубической морфологией. По отношению к обеим наноструктурам рассматривается также адсорбция молекул воды. Прогнозируется, что перечисленные наносистемы могут значительно повысить эффективность различных электронных, электрооптических, электрохимических и электромеханических устройств и систем. Предметом исследования являются геометрическая и электронная структура упомянутых 1D и 2D наноматериалов, их термодинамические свойства, реакции на поверхности пластин и нанотрубок, включая диссоциацию молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а также механизмы переноса заряда (в том числе обусловленные миграцией протонов, образующихся при диссоциации).

Во введении к диссертации проанализированы литературные данные о дефектных 1D и 2D наноструктурах (в том числе перовскитов), включая их реакционную способность в отношении молекул воды. Выявлено отсутствие систематизированной информации о вышеперечисленных характеристиках нанопластин и нанотрубок  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaHfO}_3$  перовскитов.

В методической части (глава 1) кратко анализируются расчетные методы и атомистические модели, использованные в работе. Квантово-химические расчеты были проведены методом теории функционалов плотности (ТФП) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0, успешно применяемого в расчетах объемных и поверхностных свойств перовскитов, хорошо воспроизводящего параметры водородных связей с участием молекул воды. Для выполнения расчетов периодических структур использовалась программа CRYSTAL, базирующаяся на приближении КО ЛКАО (кристаллические орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей). Для подготовки исходной геометрической структуры наносистем и анализа их симметрии использовались встроенные блоки программы CRYSTAL, а также инструменты программного пакета Materials Studio. Параметры решетки и положения атомов (а также базисные наборы АО) оптимизировались для всех рассмотренных систем с учетом ограничений, накладываемых симметрией.

09/2 - 121 от 06.12.14



Оригинальные результаты, представленные в главе 2, систематизированы по разделам. Вначале производится верификация CRYSTAL расчетов выбранным методом параметров объемных решеток бинарных  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  и  $HfO_2$  оксидов, а также  $BaTiO_3$  и  $SrTiO_3$  перовскитов путем их сравнения с соответствующими экспериментальными и теоретическими данными, полученными для энергий атомизации, модулей упругости, а также краев и ширин запрещенных энергетических зон (раздел 2.1): их качественное соответствие свидетельствует об адекватном выборе как моделей, так и расчетной схемы.

В разделе 2.2 анализируются результаты более трудоемких расчетов легированных иттрием нестехиометрических девятислойных (001) нанопластин кубических  $BaZrO_3$  и  $BaHfO_3$  перовскитов (либо  $BaO$ -, либо  $ZrO_2$ - или  $HfO_2$ -терминированных), содержащих примеси и вакансии, а в разделе 2.4 рассматривается адсорбция молекул воды на этих пластинах как идеальных, так и  $Y$ -легированных (проводится также сравнение с нанопластинами орторомбической  $SrZrO_3$  фазы). При этом рассматриваются условия устойчивости молекулярной и диссоциативной форм адсорбции воды, а также определяются энергии активации и пути поверхностной миграции протонов, высвобождающихся при диссоциации.

Аналогично в разделе 2.3 приводятся результаты расчета как одностенных, так и двустенных  $BaZrO_3$  и  $BaHfO_3$  нанотрубок кубической фазы (двух- или четырехслойных в каждом случае), характеризующихся двумя типами хиральности:  $(n,0)$  и  $(n,n)$ . Проводится также их сравнение с  $SrZrO_3$  нанотрубками орторомбической фазы, хиральности которых  $(n,0)$  и  $(0,n)$ . Рассматриваются различные типы терминации внешних и внутренних стенок нанотрубок, при этом в результате оптимизации геометрии происходит их реконструкция, приводящая к искажению цилиндрической формы. В случае двустенных нанотрубок с однотипными хиральностями  $(n_1,0)@(n_2,0)$  и  $(n_1,n_1)@(n_2,n_2)$  реконструкция приводит к образованию наноструктур типа встроенных призм с консолидированными стенками. Возможны также их расслоение или фрагментация, что указывает на нестабильность по отношению к нанотрубкам с измененным числом стенок.

Адсорбция молекул воды моделируется только на одностенных  $BaZrO_3$ ,  $BaHfO_3$  и  $SrZrO_3$  нанотрубках при разных терминациях (раздел 2.5), как на их внутренних, так и внешних стенках при варьируемой концентрации молекул воды. В обоих случаях анализируются условия, при которых адсорбция преимущественно молекулярная или диссоциативная. Рассмотрение большого числа разнообразных конфигураций нанотрубок с агрегациями молекул воды, а также определение энергий активации и путей миграции протонов позволяет выяснить механизмы проводимости гидратированных перовскитных нанотрубок. Ширина запрещенной зоны и положение ее краев в перовскитных нанотрубках представляют большой интерес с точки зрения



возможности их использования для фотокаталитического разложения воды на кислород и водород. Термодинамика этой реакции зависит от относительного расположения краев запрещенной зоны полупроводника по отношению к уровням окислительно-восстановительных потенциалов воды. С целью повышения эффективности использования гидратированных нанотрубок при производстве водорода посредством фотокаталитического расщепления воды важно найти дополнительные факторы, которые могут привести к уменьшению ширины запрещенной зоны, например, допировать нанотрубки определенными элементами.

В заключительной части работы приводятся 15 аргументированных выводов и 6 публикаций автора по тематике диссертации (на четырех страницах), а также список цитированной литературы (101 источник). К диссертации прилагается ее полный перевод на английский язык.

*В качестве замечаний к диссертационной работе можно отметить следующие:*

- а) введение: (стр. 5, 18 строка сверху) добавить «переходных» перед «металлов»; (стр. 6, 8 строка сверху) разве ZnO НТ проводник?
- б) методическая часть работы (первая глава, стр. 7-8): не указано, проводил ли автор дополнительную оптимизацию базисных функций для лучшего соответствия параметров объемных решеток бинарных  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  и  $HfO_2$  оксидов, а также  $BaTiO_3$  и  $SrTiO_3$  перовскитов данным эксперимента и других теоретических работ; грамматическая ошибка на стр. 7, 19-я строка сверху – «систем», а не «системах»;
- в) раздел 2.2: несколько размытым оказывается утверждение (стр. 11, 14-я строка снизу): «обе терминации появляются одновременно при образовании поверхности» - хорошо бы это уточнить; во втором абзаце на той же странице «симметрично терминированных» (без дефиса); (стр. 14, 4-я строка сверху) пропущен интервал между «0v1» и «один»;
- г) раздел 2.3: если (001) нанопластины  $BaZrO_3$  и  $BaNfO_3$  Y-легированы, почему аналогичные структуры не рассматривались для нанотрубок; первый абзац на стр. 17 желательно сопроводить поясняющим рисунком; (стр. 18, 15-я строка снизу) надо писать «четное», а не «нечетное»; (стр. 25, 7-я строка снизу) 300 атомов на элементарную ячейку? (стр. 29, 9-10я строки снизу) лишняя запятая после «НТ» и далее «образованные», а не «образованными»;
- д) раздел 2.4: (стр. 30, 2-я строка сверху) адсорбция воды может быть и хемосорбцией, лучше написать «физико-химическим»; (стр. 33, 10-я строка снизу) лучше написать «кислорода молекулы воды»;
- е) раздел 2.5: как и в начале раздела 2.3 почему не привести поясняющий рисунок? (стр. 44, 11-я строка снизу) слово «более» можно убрать; (стр. 48, рис. 21) вместо второго «(а)» вставить «(б)»; (стр. 49, рис. 22) вместо второго «(а)» вставить «(б)»;

- (стр. 50, 6-я строка снизу) вместо «ширины» написать «краев»; (стр. 52) искажение вертикальной надписи рис. 23; (стр. 53, 5-6-я строки сверху) заменить выражение в скобках на «например, допировать нанотрубки определенными элементами [48]»; ж) заключение (стр. 55, 11-я строка сверху) «противоположная ВаО терминация»? (стр. 55, 9-я строка снизу) «тубулярные» вместо «табулярные»; з) список литературы (стр. 63, 8-я строка сверху) «physical» вместо «[hysical».

В тексте также есть стилистические шероховатости и пунктуационные неточности.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, поскольку для проведения расчетов использовались современные и хорошо адаптированные по отношению к рассматриваемым системам методы и программы квантовой химии.

Полученные результаты могут быть включены в курсы неорганической химии и наноматериаловедения и использованы в процессе преподавания этих дисциплин.

На основании вышеуказанного считаю, что диссертационная работа Куруча Дмитрия Дмитриевича является законченным научным трудом и соответствует требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 №6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете». Автор диссертационной работы Куруч Дмитрий Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Член диссертационного совета:

Доктор химии Латвийской Республики, ведущий исследователь Института физики твердого тела Латвийского университета, заведующий лабораторией компьютерного моделирования электронной структуры твердого тела

Жуковский Юрий (Žukovskis Jurijs)

27.11.2017

