

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Лубковой Т.А. «Механизм образования, диффузионные и адсорбционные свойства ряда углеродных наноструктур», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Многие из перспективных направлений в нанотехнологиях связываются с углеродными каркасными структурами. Открытие фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) стимулировали поиск и получение на их основе наноматериалов с уникальными свойствами и сферой применения. Материалы, созданные на основе углеродных каркасных структур, могут успешно использоваться в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, лаки и краски, высокоэффективных адсорбентов, газораспределительных слоев топливных элементов, быть основой для получения новых материалов, выступать в роли сорбентов и так далее. Широко обсуждается использование углеродных наноструктур в тонком химическом синтезе, биологии и медицине.

Актуальность представленной диссертационной работы заключается в том, что, несмотря на перспективы применения каркасных углеродных наноматериалов, остаются открытыми вопросы о механизме их формирования и способах получения таких структур определенной конфигурации и структуры. На помощь экспериментальным методам их получения приходит теоретическое изучение процессов, происходящих при получении таких структур. Основу этого составляют сведения об электронном строении и природе межатомных взаимодействий в данных наноматериалах. Использование методов квантовой химии позволяет

непосредственно моделировать эффекты изменения структуры и химического состава веществ, не прибегая к проведению экспериментов.

Достоверность, полученных в работе результатов обусловлена проведением всех квантово-химических вычислений с использованием современных, хорошо зарекомендовавших себя, методов, в числе которых стационарная теория функционала плотности, прямая квантово-химическая молекулярная динамика (QM/MD) в рамках метода функционала плотности в приближении сильной связи (DFTB) и метод упругой ленты. А также использованием надежного квантово-химического пакета VASP, многократно апробированного и широко применяемого для расчета твердых тел и дающего адекватные результаты для аналогичных систем; выбором физически обоснованных моделей; сопоставлением полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование физико-химических особенностей процесса образования покрытия атомами переходных металлов поверхностей углеродных нанотрубок. Проведено моделирование механизма образования эндоэдральных фуллеренов в плазме. Получены значения физических параметров процесса диссоциативной хемосорбции водорода и его диффузии по поверхности углеродной нанотрубки.

Практическая значимость работы связана с тем, что численное моделирование физических процессов с помощью квантово-химических методов позволяет оценить возможность протекания процесса, определить его эффективность, а также получить параметры процессов (константы скоростей и константы равновесия), не прибегая к дорогостоящим экспериментам.

Диссертация изложена на 123 печатных страницах, содержит 16 рисунков, 11 таблиц. Библиография включает 240 наименований. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту, изложено краткое содержание работы.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертации. Проведен анализ работ по синтезу, исследованиям свойств и материаловедению фуллеренов, УНТ, в том числе химически модифицированных. Проанализированы работы по теме сорбции водорода d-элементами.

Во второй главе представлен обзор используемых в работе теоретических методов исследования.

В третьей главе изложены результаты исследования механизмов образования фуллеренов и ЭМФ, а также диффузионных и сорбционных свойств углеродных нанотрубок различной хиральности и диаметра.

Проведено моделирование механизмов образования фуллеренов и ЭМФ в плазме (1500 и 2500 К) при различной концентрации буферного газа и атомов металла. Получены зависимости скорость формирования фуллерена (sp^2 -гибридизованной углеродной сетки) от различных условий. Показано, что при формировании ЭМФ образуется гигантский псевдофуллерен с большим количеством дефектов, который, впоследствии, должен принять стабильную структуру, что подтверждает "shrinking hot giant" механизм формирования фуллеренов в плазме.

Получены и описаны физико-химические параметры диссоциативной хемосорбции водорода на УНТ различной хиральности и диаметра, а также параметры процесса миграции водорода по поверхности УНТ. Показано, что эффективная диссоциативная хемосорбция молекул водорода на УНТ в отсутствие дополнительных условий (катализаторы, дефекты трубок и др.) является маловероятной вследствие достаточно высоких потенциальных барьеров сорбции водорода. Более того, при стандартной температуре процесс диффузии атомов водорода по внутренней стороне УНТ протекает с большей скоростью, по сравнению со скоростью диффузии по внешней

стороне. Полученные результаты указывают на то, что диффузия атомов водорода приводит к их сближению с образованием молекул и дальнейшей десорбции с поверхности УНТ, особенно при повышении температуры.

Получены физико-химические параметры и отмечены некоторые особенности процесса образования покрытия атомами переходных металлов (скандий, титан, ванадий, палладий) поверхностей углеродных нанотрубок различной хиральности и диаметра. Установлено, что вследствие малых значений энергии связывания и высоты потенциальных барьеров миграции атомов вдоль поверхности данное покрытие не может быть однослойным, а достигнуть равномерного покрытия углеродных нанотрубок возможно скандием и титаном, подбирая УНТ по соответствующему диаметру.

В заключительной части диссертации перечисляются основные результаты и выводы.

Оценивая диссертационную работу в целом, можно сказать, что она представляет собой объемное и подробное теоретическое исследование физико-химических свойств углеродных наноструктур; для достижения поставленных в работе целей проделан большой объем вычислений, и получен ряд результатов, представляющих научный и практический интерес.

Однако данная работа не лишена недостатков. Ниже перечислены некоторые из вопросов и замечаний, возникших в процессе чтения диссертационной работы:

- 1) Одним из недостатков работы является то, что ряд полученных в работе результатов носит описательный характер, и не проводится анализ физических причин, приводящих к данному результату. Так, в главе 3.2.2 приводятся результаты расчета свойств нанотрубок различного диаметра, но физические причины разного поведения и влияние внешней и внутренней сторон нанотрубки на скорость диффузии не обсуждаются. В главе 3.3.4 на стр.94 обсуждается влияние разного распределения электронной плотности внутри и снаружи трубки на энергии связи атомов Sc и Ti с нанотрубками. Казалось бы, для подтверждения данного

рассуждения следовало привести карты электронной плотности. Данное замечание относится также к главе 3.2.2. (стр.75), в тексте диссертации отсутствует обсуждаемая карта потенциальной энергии. Имеются и другие подобные описательные результаты.

- 2) Неясно, какой физический смысл несут столь маленькие величины некоторых скоростей перескоков атомов водорода (10^{-26}) и констант равновесия сорбции (10^{-60}).
- 3) В главе 3.3 обсуждается возможность покрытия УНТ атомами переходных металлов и указывается, что основными причинами кластеризации атомов металла на поверхности УНТ могут быть как более сильное взаимодействие между собой, чем с углеродной нанотрубкой, так и низкие значения потенциальных барьеров перемещения атомов по поверхности. Однако в данной главе обсуждается только вторая причина, тогда как первая причина также может оказывать сильное влияние на формирование покрытия, поэтому сравнение влияния двух различных механизмов были бы желательны.
- 4) В работе недостаточно четко формулируется важность полученных результатов для понимания физики углеродных наноструктур, или для применения полученных результатов при использовании наноструктур в прикладных областях. Вероятно, авторы не единственные работающие в этой области, поэтому уместно сравнение полученных в диссертации результатов с имеющимися экспериментальными данными или с другими расчетами.
- 5) При рассмотрении взаимодействия одиночного атома металла с углеродной нанотрубкой (глава 3.3.1) не ясна причина, по которой не рассматривалось расположение атома металла непосредственно над атомом углерода.
- 6) В работе рассматривается процесс диффузии и сорбции/десорбции атома водорода по внутренней поверхности нанотрубки, но не сказано, возможен ли такой процесс экспериментально?

- 7) В главе 3.3.1, формула (94), не указывается, как рассчитывалась энергия равновесного состояния атома металла?
- 8) В работе имеются орфографические и стилистические неточности, некоторые фразы построены и написаны неудачно. Некоторые ссылки на Рисунки в тексте не соответствуют самому Рисунку. Например, на странице 64 приводится ссылка на рисунок 2 (a) и (d), на котором упоминаемых в тексте зависимостей нет. Также, на Рисунке 9 обозначения осей приведены на английском.

Сделанные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертации, являющейся законченной научно-квалифицированной работой. Результаты исследований Т.А. Лубковой опубликованы в научных журналах, находящихся в списке ВАК, и докладывались на различного уровня конференциях. Содержание автореферата в полной мере соответствует содержанию диссертации. Диссертационная работа Т.А. Лубковой выполнена на хорошем научном уровне, отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

н.с. лаборатории кристаллофизики, ФГБУН
Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской
академии наук (ИФ СО РАН), к.ф.-м.н.

В. С. Жандун

Подпись В.С. Жандуна заверяю:
Ученый секретарь ИФ СО РАН,
к.ф.-м.н.



С.И.Попков

СПИСОК

опубликованных научных и учебно-методических работ

Жандуна Вячеслава Сергеевича

№ п/п	Наименование работы	Вид работы	Выходные данные	Соавторы
1.	Влияние замещения иона Sr^{2+} трехвалентными ионами (Sc^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Bi^{3+}) на его сегнетоэлектрическую неустойчивость в SrTiO_3	Статья	ФТТ, 53, 2175 (2011)	Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко
2.	Lattice Dynamics and Ferroelectric Properties of SrTiO_3 (100) Thin Film in a Nonempirical Model of Polarizable Ions	Статья	Ferroelectrics, 414, 97 (2011)	Zinenko, V. I.
3.	Comparative Study of PbTiO_3 and SrTiO_3 (100) Thin Films Lattice Dynamics and Ferroelectric Properties in a Nonempirical Model of Polarizable Ions	Статья	Ferroelectrics, 412, 23 (2011)	Zinenko, V. I.
4.	Динамика решетки, сегнетоэлектрическая и антиферродисторсионная неустойчивость в объемном кристалле и тонких пленках SrZrO_3	Статья	ФТТ, 54, 1309 (2012)	В.И. Зиненко
5.	Сегнетоэлектрическая и структурная неустойчивости в двойных перовскитах $\text{Me}^{1+} \text{Bi}^{3+} \text{Me}^{3+} \text{Nb}^{5+} \text{O}_6$ ($\text{Me}^{1+} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Me}^{3+} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$)	Статья	ЖЭТФ, 141, 1093 (2012)	Зиненко В.И., Замкова Н.Г., Павлов ский М.С.
6.	First-principles calculations of ferroelectric properties in $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ double perovskites with different types of cation ordering	Статья	Phys. Status Solidi B 250, No. 9, 1888–1897 (2013)	N. G. Zamkova, V. I. Zinenko
7.	Ab initio исследование магнитных и сегнетоэлектрических свойств двойных перовскитов LaPbMeSbO_6 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$,	Статья	ФТТ, том 57, выпуск 5, 970-977 (2015)	В.И. Зиненко

	Ni)			
8.	Влияние примеси Eu^{3+} на антиферродисторсионную и сегнетоэлектрическую неустойчивости в объемном кристалле и тонких пленках EuTiO_3	Статья	ЖЭТФ, Том 147, Вып. 1, стр. 119 (2015)	Замкова Н.Г., Зиненко В.И.
9.	Spectroscopic and Computational Study of Structural Changes in gamma- LiV_2O_5 Cathodic Material Induced by Lithium Intercalation	Статья	J. Phys. Chem. C, 119 (36), pp 20801–20809 (2015)	M. B. Smirnov, E. M. Roginskii, V. Yu. Kazimirov, K. S. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos
10.	Effect of electron correlations on the Fe_3Si and alpha- FeSi_2 band structure and optical properties	Статья	Phys. Rev. B 92, p.205129 (2015)	I. Sandalov, N. Zamkova, I. Tarasov, S. Varnakov, I. Yakovlev, L. Solovyov, S. Ovchinnikov
11.	The effect of the structural ordering on the magnetic, electronic and optical properties in the double perovskite LaPbMnSbO_6	Статья	Journal of Alloys and Compounds, 671, 184-191 (2016)	V.I. Zinenko

Научный сотрудник лаборатории кристаллофизики,

к.ф.м.н.

В.С. Жандун

Список верен:

Ученый секретарь ИФ СО РАН,

к.ф.-м.н.

С.И. Попков