

“УТВЕРЖДАЮ”

Зам. директора ФГБУН Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН



Д.Х.Н.

«20»

О.Н. Мартьянов

2017 г.

ведущей организации на диссертационную работу Ковалевой Евгении Андреевны «Исследование контактных взаимодействий в интерфейсах на основе некоторых 0D и 1D нанобъектов и ферромагнитных материалов методами квантовой химии», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Представленная диссертация посвящена квантово-химическому моделированию нанокompозитов на основе углеродных и неуглеродных наноструктур с ферромагнитными подложками. Применение наиболее современных теоретических подходов для предсказания уникальных свойств новейших нанокompозитных материалов определяет высокую актуальность диссертационной работы. На основе проведенных квантово-химических расчетов предсказаны наиболее выгодные конфигурации композитов, оценена возможность возникновения спиновой поляризации в этих системах, предложен механизм разложения комплексного соединения иридия на поверхности железа. Расчеты проведены в современных квантово-химических пакетах VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), Orca, OpenMX в рамках теории функционала плотности (DFT), широко применяемой для расчета как кристаллических так и молекулярно-кластерных систем.

Ввиду большого разнообразия объектов исследования для каждого из рассмотренных нанокompозитов использован индивидуальный набор методов и подходов к описанию электронной структуры и проведено сопоставление с имеющимися литературными данными, что обеспечивает высокую достоверность полученных результатов.

В ходе работы изучены нанокompозиты на основе углеродных и BN нанотрубок различной хиральности, расположенных на поверхностях ферромагнитных металлов кобальта и никеля, проведено сопоставление полученных результатов с имеющимися данными относительно соответствующих планарных структур. Исследованы особенности распределения электронной и спиновой плотности в таких системах, показано влияние

подложки на проводящие свойства нанообъекта. В частности, установлено, что полупроводниковая углеродная нанотрубка хиральности (10,0) при взаимодействии с подложками кобальта и никеля существенно изменяет свою электронную структуру, что приводит к исчезновению запрещенной зоны и возникновению спиновой поляризации на уровне Ферми. В то же время, для бор-нитридных нанотрубок подобный эффект наблюдается только в области интерфейса.

Впервые исследована возможность одновременной реализации нескольких конфигураций нанокompозитов на основе фуллерена C_{60} и ферромагнитных подложек железа и манганита лантана-стронция (LSMO). Показана ключевая роль деформации подложки железа в формировании свойств такого нанокompозита, установлена сильная зависимость между значением спиновой поляризации на уровне Ферми и конфигурацией композита. Рассчитанные вероятности появления каждого из состояний и потенциальные барьеры миграции фуллерена на поверхности $Fe(001)$ доказывают возможность реализации нескольких возможных структур. Аналогичный анализ проведен также и для композитов на основе LSMO. Показана зависимость энергии связи и величины спиновой поляризации на уровне Ферми от степени перекрытия между атомами марганца и углерода. Изучено взаимодействие углеродных нанотрубок с поверхностью LSMO в зависимости от терминирования поверхности. Подтверждена ключевая роль взаимодействия углеродных наноструктур с атомами марганца в формировании спиновой поляризации в данных системах.

Моделирование процесса разложения комплексного соединения $Ir(acac)(CO)_2$ позволило объяснить имеющиеся экспериментальные данные, касающиеся механизма его термического разложения. В то время как в газовой фазе наблюдается образование метастабильного соединения с достаточно высоким потенциальным барьером, адсорбция на поверхности железа приводит к существенной структурной перестройке и безбарьерному разложению комплекса. Дополнительные расчеты показали возможность миграции и перегруппировки продуктов разложения и их последующей десорбции в виде CO и ацетилацетона.

К представленной диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В тексте диссертации излишне подробно приведены описания многих широко распространенных методов, таких как теория построения функционала PBE, суть ван-дер-ваальсовых поправок DFT-D3, DFT + U. Все детали стандартных методов, используемых в работе, очевидно, невозможно описать, поэтому достаточно было бы ограничиться ссылками на оригинальную литературу. Так, в диссертации используется два вида потенциалов Вандербильта: без сохранения нормировки (ultrasoft PP, ссылка [102]) и с

сохранением (norm-conserving, [141]). Методика построения первого приведена, второго – нет.

2. Недостаточно подробно описаны некоторые важные технические детали расчётов, в частности:

а) Не дано обоснование энергии отсечения $E_{\text{cutoff}}=400$ эВ, а именно, не приведены данные о сходимости параметров (объём элементарной ячейки, энергия когезии, объёмный модуль сжатия) в зависимости от величины E_{cutoff} и используемой сетки k -точек. Не указано, при каких параметрах вычислены элементарные ячейки и соответствуют ли результаты оптимизации суперячейке, которая в дальнейшем использовалась для расчетов поверхности.

б) Использована ли в работе техника уширения уровней (Fermi-Dirac, Methfessel-Paxton, Marzari-Vanderbilt), обычно применяемая в расчетах металлов с целью ускорения сходимости процесса самосогласования.

в) Отсутствуют ссылки на исходные кристаллические структуры Co и Ni.

г) Не обсуждаются эффекты релаксации поверхности при переходе от расчетов трёхмерных кристаллов к поверхностным структурам. На рисунке 10 (стр. 58) видно, что слои металла образуют волны при адсорбции нанотрубок. Как бы изменились результаты, если допустить релаксацию металлической подложки в плоскости xy ? Не обсуждается зависимость результатов от степени покрытия поверхности.

3. На с. 69 диссертации предэкспоненциальный множитель константы скорости перемещения фуллерена по поверхности вычислен по теории переходного состояния. Откуда взяты частоты колебаний? В работе нет упоминания о расчёте частот переходного состояния и исходного фуллерена на поверхности. Связано ли перемещение фуллерена со скольжением или вращательным движением молекулы вдоль поверхности? Из рисунков 12 и 13 сложно сделать определенные выводы.

4. Если разложение $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (глава 5) происходит на стенках из стали (т.е. железо-углерод), то почему была выбрана грань $\text{Fe}(001)$? Наиболее стабильная грань – $\text{Fe}(111)$. Железо-углеродные сплавы имеют структуру $\gamma\text{-Fe}$, ГЦК. Обращает на себя внимание чрезвычайно большая энергия связи исходного комплекса $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ с поверхностью – почти 6 эВ (с. 101, таблица 10). Фактически это возможно, в случае диссоциативной хемосорбции на поверхности железа. Существует ли в условиях эксперимента металлическая поверхность с подобной активностью? На практике поверхность железа может быть покрыта слоем карбида или оксида. К сожалению, в работе не обсуждается вопрос о состоянии поверхности.

Сделанные замечания носят в основном рекомендательный характер и не влияют на основные выводы работы.

На основании вышеизложенного можно заключить, что в диссертационной работе Е.А. Ковалевой успешно решена задача теоретического квантово-химического моделирования нанокompозитов на основе углеродных и неуглеродных наноструктур с ферромагнитными подложками. Полученные автором результаты достоверны, выводы достаточно обоснованы. Результаты работы содержат новые значимые научные данные и могут быть использованы в различных институтах РАН, в которых изучаются проблемы спинтроники и получения тонкопленочных покрытий, в частности, ИФП СО РАН, ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева, ИК СО РАН им. Г.К. Борескова, МТЦ СО РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, а также МГУ им. М.В. Ломоносова. Основные результаты работы опубликованы в известных научных журналах. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

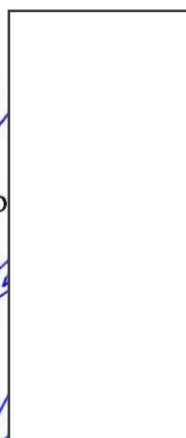
Диссертационная работа полностью отвечает критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор, Ковалева Евгения Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Е.А. Ковалевой заслушана и обсуждена на расширенном семинаре лаборатории квантовой химии ИК СО РАН 12 октября 2016 г.

н.с. лаборатории квантовой химии
к.х.н.

вед. математик лаборатории квантово
к.ф.-м.н.

в.н.с. лаборатории квантовой химии
д.ф.-м.н.



С. Е. Малыгин

И. В. Юданов

В. М. Тапилин

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
(Институт катализа СО РАН, ИК СО РАН)

630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5

Тел. +7 (383) 330-80-56. Факс +7 (383) 330-80-56.

Адрес в интернете: <http://www.catalysis.ru>

E-mail: bic@catalysis.ru

ПУБЛИКАЦИИ:

№	Название	Издание	Стр.	Авторы
1	Size Dependence of the Adsorption Energy of CO on Metal Nanoparticles: A DFT Search for the Minimum Value	Nano Letters. - 2012. - Vol. 12. - № 4. - P. 2134-2139.	6	Yudanov I.V., Genest A., Schauermaun S., Freund H.-J., Rösch N.
2	Evidence for Atomically Dispersed Pd in Catalysts Supported on Carbon Nanofibers	Carbon. - 2012. - Vol. 50. - № 8. - P. 2782-2787.	5	Kochubey D.I., Chesnokov V.V., Malykhin S.E.
3	Scalable Properties of Metal Clusters: A Comparative DFT Study of Ionic-Core Treatments	Chemical Physics Letters. - 2013. - Vol. 578. - P. 92-96.	5	Marchal R., Yudanov I.V., Matveev A.V., Rösch N.
4	Specific Channels for Electron Energy Dissipation in the Adsorbed System	Journal of Chemical Physics. - 2013. - Vol. 138. - № 10. - P. 104201.	7	Cholach A.R., Tapilin V.M.
5	Reaction of Butyraldehyde Formation from Ethylene and Ethylene Oxide on ZSM-5 Surface	Research on Chemical Intermediates. - 2015. - Vol. 41. - № 11. - P. 8735-8745.	10	Parfenov M.V., Malykhin S.E., Pirutko L.V., Kharitonov A.S., Starokon E.V.
6	Mechanism of Conjugate Electron Transitions on the Surface of a Solid	Journal of Structural Chemistry. - 2015. - Vol. 56. - № 3. - P. 589-595.	7	Cholach A.R., Tapilin V.M.
7	The Bulk of Evidence for Novel Electron Transitions above the Core Level Threshold	Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2015. - Vol. 89. - № 13. - P. 2402-2406.	5	Cholach A.R., Tapilin V.M.
8	EPR and DFT Study of the Ethylene Reaction with O-Radicals on the Surface of Nanocrystalline MgO	Research on Chemical Intermediates. - 2016. - Vol. 43. - № 2. - P. 1047-1061.	15	Volodin A.M., Avdeev V.I., Malykhin S.E., Bedilo A.F.
9	Carbon Monoxide Protonation in Condensed Phases and Bonding to Surface Superacidic Brønsted Centers	Physical Chemistry Chemical Physics. - 2016. - Vol. 18. - № 6. - P. 4871-4880.	10	Stoyanov E.S., Malykhin S.E.

Составитель

к.х.н. С.Е. Малыхин

Учёный секретарь

д.х.н. Д.В. Козлов

