

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Попова Ильи Сергеевича «Влияние дефектов на полиморфизм и электронные свойства бинарных сульфидов и оксидов металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия

Диссертационная работа Попова Ильи Сергеевича посвящена теоретическому изучению влияния дефектов кристаллической структуры и размерного фактора на полиморфизм ряда бинарных сульфидов и оксидов металлов. Материалы и наноматериалы на основе таких соединений широко используются в электронике, катализе, электрогенерации. Помимо практического применения данные бинарные соединения представляют фундаментальный интерес в качестве относительно простых модельных объектов для изучения физико-химических закономерностей, проявляющихся в явлении полиморфизма и в фазовых равновесиях. Рассмотренное в работе разнообразие химических соединений и кристаллических структур подтверждает возможность переноса выявленных закономерностей и причин, обуславливающих сдвиг полиморфических равновесий под влиянием дефектов кристаллической решётки, на более широкий круг соединений. В связи с этим, актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современных методов квантовой химии, прошедших неоднократную апробацию. Это еще раз подтверждают указанные во второй главе ссылки на работы, где описываются используемые в работе методы и их возможности. Об обоснованности, полноте и достоверности результатов проведенного исследования свидетельствуют 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и представление результатов на 16 конференциях российского и международного уровней.

Научная новизна работы заключается в следующем: проведены первые квантовохимические расчеты нового полиморфа π -SnS, показана возможность стабилизации этого полиморфа за счет введения вакансий Sn; сделана оценка равновесной концентрации вакансий в наночастицах TiO различной морфологии и размеров; продемонстрирована возможность и установлена причина стабилизации металлической фазы T-MoS₂ и дестабилизации полупроводниковой фазы H-MoS₂ в наноразмерных частицах; обнаружено влияние примеси азота на фазовые равновесия в ZnS.

Продemonстрированное в диссертации влияние примесных или собственных точечных дефектов, оборванных связей в кристаллической решётке на полиморфные равновесия на примере конкретных соединений – MoS₂, NbS₂, ReS₂, ZnS, SnS, TiO – имеет фундаментальную и практическую значимость. В дальнейшем обнаруженные явления и разработанные методики квантовохимических расчетов могут быть распространены на другие классы соединений и, нося предсказательный характер, могут помочь в разработке методик синтеза неустойчивых или ранее неизвестных полиморфных форм соединений.

На научную значимость исследования, актуальность и важность проблематики работы указывает поддержка исследования руководителями грантов РФФИ (проект № 16-03-00566) и РНФ (проекты № 14-23-00025 и 17-79-20165).

Диссертационная работа изложена на 131 странице машинописного текста, включает 9 таблиц и 41 рисунок. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов,

списка сокращений, списка литературы из 231 наименования, Приложения А и Приложения Б.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, заявлены научная новизна и научно-практическая значимость исследования.

В первой главе сделан обзор явления полиморфизма с точки зрения физической химии. Перечислены факторы, способные приводить к сдвигу полиморфных равновесий, среди которых температура, давление, размерность, наличие дефектов и примесей. Проанализированы достижения последних лет в области теоретического предсказания полиморфизма с использованием классических и квантовохимических расчетов.

Во второй главе описаны использовавшиеся в работе методы исследования, отмечены их недостатки и преимущества. Это теория функционала плотности (DFT), теория функционала плотности в приближении сильной связи (DFTB), а также общие принципы метода молекулярной динамики. Методы DFT и DFTB используются в работе для оценки относительной термодинамической устойчивости и её связи с особенностями электронного строения различных структур. Квантовохимическое молекулярно-динамическое моделирование в рамках того же метода DFTB дополняет эту информацию сведениями о кинетической, термической стабильности при отличных от ОК температурах.

В третьей главе на примере соединений TiO и SnS исследовано влияние вакансий по подрешеткам металла и неметалла на полиморфные равновесия. Показано, что в наночастицах TiO поверхность играет не меньшую важную роль в фазовых равновесиях, чем вакансии в объеме кристаллической решетки. Более того, высокая удельная поверхность должна приводить к снижению концентрации вакансий, стабилизируя плотноупакованную решетку TiO. Механизм этого явления объяснен с использованием теории кристаллического поля и теории молекулярных орбиталей.

В четвертой главе диссертации на примере сульфидов с совершенно иной структурой также исследовано влияние поверхности на фазовые равновесия. Продемонстрировано, что уменьшение размерности MoS₂ вплоть до ультрамалых монослойных наночастиц должно вести к дестабилизации устойчивой в обычных условиях H-фазы и стабилизации T-фазы MoS₂, обладающей важными для практических приложений каталитическими свойствами. Указывается, что дестабилизация устойчивых в обычных условиях полиморфов с переходом к наноразмерности должна наблюдаться в родственных дисульфиду молибдена соединениях NbS₂ и ReS₂. Объяснение этому эффекту дано на основе анализа перераспределения электронной плотности, заключающегося в электронном допировании центральной области частицы за счёт переносе заряда от краевых атомов.

В пятой главе проводится оценка влияния атомных и молекулярных примесей O, N, NH₃, NH₄ на термодинамическую конкуренцию между сфалеритом и вюрцитом ZnS. Согласно полученным результатам, примесь NH₃ или NH₄ должна снимать вырождение фаз сфалерита и вюрцита в пользу сфалерита.

По тексту диссертации имеются следующие замечания:

1) В 4 главе исследована термодинамическая устойчивость монослойных наночастиц MoS₂ в зависимости от размера, насыщения краевых атомов серой и фазового состава. Рассматривалось ли влияние подложки на структуру и устойчивость нанопластинок?

