

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Коваленко Алексея Валерьевича на тему «Квантовохимическое исследование наноструктур  $\text{MX}_2$  и  $\text{MXY}$  на основе дихалькогенидов ( $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ) металлов ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )-VI группы», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Объемные кристаллы дихалькогенидов ( $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ) металлов ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )-VI группы и их 2D и 1D наноструктурные фрагменты – возможные кандидаты для создания элементов новых электронных, оптических, спинтронных и электромеханических устройств. Смешанные нанотрубки дихалькогенидов пока не синтезированы. Поэтому диссертация А.В. Коваленко, в которой в рамках одного и того же неэмпирического подхода проведено моделирование структуры, устойчивости, электронных и фононных свойств 1D, 2D и 3D систем состава  $\text{MX}_2$  и  $\text{MXY}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ) при варьировании состава, хиральности и диаметра нанотрубок **весьма актуальна**. Она призвана ускорить успешный направленный синтез этих материалов и **будет востребована** на практике специалистами-материаловедами.

Диссертация изложена на 105 страницах и состоит из введения, трех глав и заключения, Работа включает 43 рисунка. Список цитированной литературы содержит 138 ссылок.

Во Введении изложены цель и задачи исследования, обоснована научная новизна работы и её практическая значимость, дана краткая характеристика методологии и методов исследования, а также сформулированы научные положения, выносимые на защиту. Глава 1 представляет собой обзор публикаций с результатами экспериментальных и теоретических работ по изучению сульфидов и селенидов молибдена и вольфрама, как для объемных фаз, так и для наноструктур.

В Главе 2 изложены методика моделирования наноструктур и расчетная схема наноструктур. Нанотрубки моделируются путем сворачивания монослоя объемного кристалла. Выбрана методика неэмпирических расчетов - метод Кона-Шэма с использованием линейных комбинаций локализованных атомных орбиталей и псевдопотенциалов и гибридного обменно-корреляционного функционала HSE06 с полуэмпирической поправкой Гримме для учета межслоевого взаимодействия. Эта методика реализована с помощью компьютерной программы CRYSTAL17.

33-06-705

24.06.2022

Глава 3 содержит изложение и подробное обсуждение полученных результатов для объемных кристаллов, для монослоев и нанотрубок дихалькогенидов ( $X, Y = S, Se$ ) металлов ( $M = Mo, W$ )-VI группы. Показано, что выбранная расчетная схема в согласии с экспериментом и расчетами других авторов воспроизводит структурные, электронные и фоновые свойства объемных кристаллов. Для монослоев при оптимизированной геометрии рассчитаны энергии образования, поверхностные энергии, фоновые частоты слоя в  $\Gamma$ -точке и некоторых других точках высокой симметрии зоны Бриллюэна, зонные структуры и плотности состояний. Анализ дисперсии частот для монослоев показал, что они колебательно локально устойчивы. Далее сворачиванием монослоя моделируются нанотрубки обсуждается широкий спектр их рассчитанных свойств нанотрубок: структура, устойчивость, электронные свойства, дисперсия фононов и связанные с ней термодинамические свойства нанотрубок.

В разделе «Заключение» подведены результаты исследования. Детали вычислений даны в Приложении.

Отметим следующие результаты работы.

- Показано, что в бинарных и смешанных системах – нанослоях и нанотрубках, энергия сворачивания нанотрубок увеличивается в порядке  $SeMS < MS_2 < MSe_2 < SMSe$  ( $M = Mo, W$ ). Энергетическое преимущество  $SeMS$  нанотрубок по сравнению с нанотрубками  $SMSe$  объяснено тем, что расположение более крупного атома  $Se$  внутри нанотрубки препятствует сворачиванию монослоя. Существенной разницы между энергиями сворачивания нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг» при их равных диаметрах не найдено.
- Дисперсионные кривые фоновых частот свидетельствуют о структурной устойчивости нанотрубок на основе халькогенидов переходных металлов и смешанных халькогенидов переходных металлов.
- Анализ температурных зависимостей термодинамических функций указывает на отклонения термодинамических свойств узких нанотрубок от свойств монослоя. Отклонение больше для  $MoX_2$ , чем для  $WX_2$  ( $X = S, Se$ ); и увеличивается в ряду  $SeMS < MS_2 < MSe_2 < SMSe$  ( $M = Mo, W$ ). Относительная стабильность нанотрубок растет с ростом температуры.
- Заслуживает упоминания факт, что некоторые частоты в КР-спектрах дихалькогенидов  $Mo$ , предсказанные диссертантом, в последствие обнаружены экспериментально.

Замечания по диссертации следующие.

- 1) Глава 2 содержит четко написанный раздел "Модели нанотрубок". К сожалению, следующий раздел "Квантовохимические методы расчетов нанотрубок" выглядит не столь успешно. В частности, нет обоснования выбора обменно-корреляционного функционала. Творческий вклад диссертанта в модификацию/подбор базисных наборов, используемых в расчете, не описан (хотя эти базисные наборы представлены в Приложении). Не указано, какая именно модель дисперсионной поправки Гримме использована в расчетах и не исследовано ее влияние на результаты расчета. И, наконец, термодинамические свойства нанослоев и нанотрубок определялись с широким применением формул классической статистической механики, что надо было бы оговорить.
- 2) В диссертации не даны оценки точности рассчитанных характеристик. Особенно это важно для анализа ширины и характера запрещенной зоны соединений разного состава и пространственной организации. Разброс получаемых значений можно было оценить, рассчитав эти характеристики с использованием разных обменно-корреляционных функционалов и базисных наборов.
- 3) В раздел "Заключение" уместно было поместить рекомендации химикам по синтезу тех или иных соединений изученного ряда, увязав перспективность их создания с ожидаемыми свойствами.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы А.В.Коваленко и не снижают ценности полученных соискателем результатов.

Результаты, приведенные в диссертации А.В.Коваленко, являются **новыми**.

**Степень достоверности** результатов и **оригинальность** работы сомнений не вызывает.

Материалы диссертации изложены в 3 научных статьях, опубликованных в международных рецензируемых журналах индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus.

Резюмируя, отмечу, что диссертация Коваленко Алексея Валерьевича на тему «Квантовохимическое исследование наноструктур  $MX_2$  и  $MXY$  на основе дихалькогенидов ( $X, Y = S, Se$ ) металлов ( $M = Mo, W$ )-VI группы», соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Коваленко Алексея Валерьевича **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.8. Физика

конденсированного состояния. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

доктор физико-математических наук, профессор,

Заведующий кафедрой квантовой химии

ФБГОУ ВО «Российский химико-

университет имени Д.И. Менделеева»

В.Г. Цирельсон

Дата 1.06.2022

Подпись *В.Г. Цирельсон*

**УДОСТОВЕРИЮ**  
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
РХТУ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА



*(Н.К. Камнев)*