

## ОТЗЫВ

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

Изучение физико-химических свойств наноматериалов является актуальной задачей современной науки, поскольку полученные результаты используются в различных областях прикладной науки, таких как, материаловедение, приборостроение, электроника, медицина и т.д. В настоящий момент особый интерес вызывают наноматериалы на основе халькогенидов переходных металлов со слоистой структурой, которые могут быть использованы в целом ряде областей современной техники и технологии. В частности, неорганические нанотрубки на основе слоистых халькогенидов способны могут быть использованы в водородной энергетике для хранения газообразного водорода, в литиевых элементах питания, в сенсорах, нанопроводах и в других электромеханических устройствах.

В диссертационной работе используется квантово-химический метод, реализованный в программе CRYSTAL17, который является одним из наиболее эффективных теоретических методов изучения физико-химических свойств наноструктур. Этот метод основан на использовании теории функционала плотности, приближения псевдопотенциала и базиса атомных орбиталей. В отличие от методов, использующих базис плоских волн, базис атомных орбиталей, естественным образом позволяет исследовать химические свойства объемных кристаллов и наноматериалов, такие как заряды на атомах, заселенности атомных орбиталей и орбиталей связи, порядки связей, атомные валентности и т.д. Кроме того, следует отметить, что в расчетах нанообъектов, не обладающих трехмерной периодичностью, базис плоских волн, который используется во многих современных компьютерных программах является менее удобным. Таким образом я считаю, что тема диссертации является *важной* и *актуальной*, а выбор теоретических методов исследования *обоснованным*.

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Список литературы включает 138 наименований и достаточно полно отражает публикации по теоретическим и экспериментальным исследованиям физико-химических свойств изучаемых объектов.

33-06-707 24.06.2022

Общий объем русскоязычной части диссертации составляет 105 страниц. Работа включает 43 рисунка.

**Во введении** автор обосновывает научную новизну, практическую значимость и актуальность работы, формулирует основную цель работы и научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** диссертации, которая фактически является обзором литературы, достаточно полно представлены основные результаты теоретических исследований электронной структуры и фононных спектров объемных кристаллов дисульфида вольфрама  $WS_2$ , диселенида молибдена  $MoSe_2$  и диселенида молибдена вольфрама  $WSe_2$ , а также смешанного монослоя  $MoSSe$  и нанотрубок на основе слоистых дихалькогенидов. С использованием литературных данных автором работы проведен сравнительный анализ электронных свойств объемного кристалла, монослоя и нанотрубок на основе дисульфидов переходных металлов.

**Вторая глава** работа посвящена изложению теоретических методов изучения электронной структуры объемных кристаллов, монослоев и нанотрубок. Описана процедура получения цилиндрических нанотрубок путем сворачивания 2D кристаллических решеток

В **третьей главе** диссертации представлены основные результаты работы, где описаны полученные автором данные об электронной структуре объемных кристаллов, монослоев и нанотрубок дихалькогенидов  $Mo$  и  $W$ . Проведено сравнение результатов расчета свойств объемных кристаллов  $MX_2$  ( $M = Mo, W; X = S, Se$ ) с экспериментальными данными. Необходимо отметить, что некоторые частоты в спектрах комбинационного рассеяния дихалькогенидов  $Mo$ , предсказанные диссертантом, в последствие обнаружены экспериментально. Рассчитаны структуры и фононные спектры монослоев  $MX_2$  и  $MX_1Y$  ( $M = Mo, W; X, Y = S, Se$ ). Были рассчитаны энергии сворачивания нанотрубок. На основании полученных дисперсионных кривых фононных частот нанотрубок сделан важный вывод об их структурной устойчивости. Установлено, что относительная стабильность нанотрубок растет с ростом температуры.

Остановившись на диссертационной работе в целом, следует отметить, что текст работы, представленный в русском и английском вариантах, написан хорошим языком, имеет ясную логическую структуру. В работе получен целый ряд новых результатов относительно электронной структуры, колебательных и термодинамических свойств монослоев и нанотрубок на основе слоистых дихалькогенидов.

**Замечаний по существу работы**, которые могли бы подвергнуть сомнению достоверность полученных результатов, у меня не имеется. Сформулирую лишь некоторые незначительные замечания, пожелания и возникшие у меня вопросы.

1. В качестве пожелания я бы хотел отметить, что было бы интересно сравнить химическое состояние атомов в объемных кристаллах, монослоях и нанотрубках на основе анализа атомных заселенностей и зарядов на атомах.

2. Учет взаимодействия между слоями с использованием поправки Гримме описан в работе слишком кратко. В связи с этим возникает вопрос. Атомы халькогенидов переходных материалов в отличие от атомов углерода в графите имеют отличные от нуля заряды. Это приводит к тому, что взаимодействие между слоями содержит кулоновское взаимодействие между заряженными частицами, а также поляризационное взаимодействие, которые спадают с расстоянием гораздо медленнее, чем взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Были ли учтены перечисленные вклады в межслоевое взаимодействие помимо поправки Гримме?

3. Ширина запрещенной зоны для монослоя MoS<sub>2</sub> составляет 2.33 eV (Таб. 6) и 1.56 eV (Таб. 2) для объемного кристалла. Еще большая разница для MoSSe: 2.23 eV и 1.40 eV соответственно. Интересно, почему имеет место такая большая разница, если слои слабо взаимодействуют?

4. Насколько я понял в данной работе не было учтено спин-орбитальное расщепление, которое может существенным образом повлиять на зонную структуру и характер спектров дихалькогенидов Mo и W. В связи с этим возникает вопрос о том, можно ли оценить погрешность вносимую пренебрежением спин-орбитальным взаимодействием?

5. В тексте работы имеются неточности. Например, в подписи к рисунку 16 перепутано «лево» и «право»; в заголовке к таблице 5 вместо «разница фононных частот между расчетом и экспериментом» надо понимать — «сравнение рассчитанных фононных частот с экспериментом»; вместо ссылки на формулу (13) на стр. 72 стоит ссылка на формулу (5) и.т.д.

Перечисленные замечания не являются существенными и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. Диссертация А.В. Коваленко является законченной научно-исследовательской работой, основные результаты которой своевременно опубликованы в трех высокорейтинговых международных журналах индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus.

**Достоверность** полученных автором результатов не вызывает сомнений и обусловлена использованием современных, хорошо зарекомендовавших себя методов расчета, детальным анализом сходимости результатов, обоснованностью принятых допущений и сопоставлением рассчитанных данных с результатами других теоретических расчетов, а также с имеющимися экспериментальными данными, там где это возможно.

Некоторые из полученных результатов могут быть включены в теоретические специальные курсы, посвященные электронной структуре, молекулярной динамике колебательным и термодинамическим свойствам монослоев и нанотрубок.

Диссертация Коваленко Алексея Валерьевича на тему «Квантовохимическое исследование наноструктур MX<sub>2</sub> и MX<sub>Y</sub> 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.

Председатель диссертационного совета

доктор физико-математических наук, ст.н.с,

профессор кафедры квантовой механики физического факультета

Санкт-Петербургского государственного университета  
И.И./



/Тупицын

Дата