

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Сабирова Дениса Шамилевича на диссертацию Домнина Антона Владимировича на тему «Неэмпирическое изучение свойств квазиодномерных углеродных и WS_2 наноструктур», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности

1.4.4. Физическая химия

В последнее время фокус исследований в квантовой химии всё больше смещается в область сложных объектов – биомолекул, кристаллов, дендримеров, аперидических твердых тел. Соответствующие квантовохимические расчёты требуют больших вычислительных мощностей и/или новых подходов к описанию химических объектов, более сложных, чем молекулы. К таким химическим объектам относятся углеродные и неорганические квазиодномерные наноструктуры. Фундаментальный интерес к ним исследователей обусловлен тем, что они являются удобными модельными соединениями для апробации новых методов расчёта, а получаемые квантовохимические оценки позволяют оценить их устойчивость, физико-химические и эксплуатационные свойства, потенциальные приложения и возможности синтеза. С прикладной точки зрения, квазиодномерные наноструктуры успешно тестируются в различных областях химии и материаловедения – от медицины и композиционных материалов до фотокатализа и наноустройств. Диссертационное исследование Антона Владимировича, посвященное квантовохимическому моделированию квазиодномерных наноструктур на основе углерода и дисульфида вольфрама, лежит в русле современной квантовой химии.

Главной особенностью диссертации является совместное использование теории спиральных групп в сочетании с современными неэмпирическими квантовохимическими методами, что позволяет детально изучить структуру, электронное строение и физико-химические свойства периодических квазиодномерных наноструктур. Разработанная в диссертации методология обоснованно претендует на универсальность, и автор показывает её применимость к соединениям разной химической природы.

Выбор объектов диссертационного исследования соответствует актуальным направлениям в области физической химии. Например, гелицены и гелиценоиды, представляющие собой неплоские молекулы и наноструктуры, остов которых построен из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, являются одним из ключевых прекурсоров для получения трехмерных графеноподобных структур с контролируемой nanoархитектоникой. Фундаментальный интерес к гелиценам обусловлен возможностью их образования в условиях межзвёздной среды (показанной в модельных лабораторных экспериментах) и участием в синтезе «космических» хиральных органических молекул. Активно изучаются структуры из sp^3 -наноуглерода – различные диамантоиды и дефектные наноалмазы – в связи с чем представляет интерес исследование строения и физико-химических свойств политвистана. Наконец, WS_2 применяется в качестве материала полевых транзисторов, присадок для модулирования трибологических свойств, обладает каталитической активностью – так что представляет интерес теоретического изучения его нанотубулярной формы.

В диссертации исследованы структура и торсионные и аксиальные деформации политвистана и наногелиценов с разной терминацией граней (*кресло* и *зигзаг*). Было установлено, что терминация граней типа *кресло* позволяет получать диамагнитные полупроводники, тогда как для *зигзаг*-терминированных структур характерны антиферромагнитные свойства. С применением бейдеровского подхода изучены нековалентные взаимодействия в наногелиценах. Изучены торсионные искажения и ширина запрещённой зоны для нанотрубок WS₂ разного диаметра.

Вопросы и замечания по диссертации:

1. В диссертации моделируются механические свойства (деформации) углеродных наноструктур. Химические системы могут по-разному реагировать на искажения равновесной геометрии, и один из возможных откликов – переход в возбуждённое состояние. При этом возможно спиновое загрязнение волновых функций, что может повлиять на качество описания изучаемых систем (спиновое загрязнение, на мой взгляд, может быть более выраженным для наногелиценов, чем для политвистана). Однако чистота волновой функции для деформированных систем в диссертации не исследовалась.

2. Не приводится сопоставление свойств sp²-C и sp³-C квазиодномерных наноструктур, хотя для химиков и материаловедов этот аспект представляет большой интерес.

3. В диссертации большое число неточных выражений и опечаток. Например:

(а) в таблице 5 (С. 47) ошибка в знаке степени для значения модуля Юнга, полученного автором;

(б) используется жаргонизм «восстановительный потенциал воды» (вместо «потенциал восстановления»);

(в) нет объяснения малораспространённому термину «шум на торсионной кривой» (С. 45);

(г) «аксиальная деформация оказывает ограниченное влияние на ширину запрещенной зоны» (что значит ограниченное влияние?);

(д) «заметное отталкивание в области $\text{sign}(\lambda_2)\rho \sim 0.02$, остается более или менее постоянным и демонстрирует стерический эффект внутри ароматических колец» (так более или менее? Стерический эффект связан с объёмом химической групп – утверждение о его наличии **внутри** колец неверно).

4. Во введении отсутствуют ссылки на литературные источники. Отсутствует единообразие в оформлении списка литературы, что усложняет работу с диссертацией.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Антона Владимировича и не снижают ценности полученных результатов. Материалы диссертации опубликованы в журналах *Computational Materials Science*, *Computational Condensed Matter* и *Nanomaterials*, соответствующих профилям «физическая химия» и «вычислительное материаловедение».

Диссертация Домнина Антона Владимировича на тему: «Неэмпирическое изучение свойств квази-одномерных углеродных и WS_2 наноструктур» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Домнин Антон Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук, доцент,
директор, главный научный сотрудник
лаборатории математической химии
Института нефтехимии и катализа
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук

 / Д.Ш. Сабиров

16 октября 2024 г.

Подпись Д.Ш. Сабирова заверяю.

Ученый секретарь
Института нефтехимии и катализа
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, кандидат химических наук



/ И.Н. Павлова