

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Тупицына Ильи Игоревича на диссертацию Домнина Антона Владимировича на тему «Неэмпирическое изучение свойств квази-одномерных углеродных и WS₂ наноструктур», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

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, фотоника, и.т.д. . В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны полимерная структура политвистана, наногелицен и нанотрубки на основе дисульфида вольфрама (WS₂). Политвистан обладает механической прочностью, термической стабильностью и химической инертностью, делая его привлекательным кандидатом для широкого спектра применений в материаловедении. Среди различных свойств наногелицена можно выделить циркулярный дихроизм и циркулярно-поляризованную люминесценцию, которые находят применение в хиральной чувствительности, молекулярной электронике и фотонике. Интересной особенностью нанотрубок на основе WS₂ является то, что они ведут себя как полупроводники с запрещенной зоной, которую можно настраивать в зависимости от диаметра нанотрубки. что делает их многообещающими кандидатами для применения в электронике и оптоэлектронике. Хотя область применения политвистана, наногелицена и нанотрубок на основе WS₂ очень широка, описание их электронной структуры и химических свойств остаются, на сегодняшний день, не полностью изученными. Таким образом я считаю, что тема диссертации является **важной и актуальной**.

Диссертация Домнина А.В. состоит из введения, трех глав, заключения и приложения. Список литературы включает 119 наименований и достаточно полно отражает публикации по теоретическим и экспериментальным исследованиям физико-химических свойств изучаемых объектов. Общий объем русскоязычной части диссертации составляет 121 страниц. Работа включает 34 рисунка.

Во введении автор обосновывает научную новизну, практическую значимость, актуальность работы и достоверность полученных результатов; формулирует основные цели и задачи работы, основные результаты работы и научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации, которая фактически является обзором литературы, достаточно полно представлены основные результаты теоретического и экспериментального изучения свойств квазиодномерных наноструктур, полученных ранее. Отмечается, что молекулярная и электронная структура наногелицена была изучена полуэмпирическими методами и методами молекулярной динамики. Однако, эти исследования были выполнены в предположении о том, что витки наногелиценов расположены строго друг над другом, что, строго говоря, является довольно грубым приближением. Сделан также вывод о том, что, *ab initio* расчеты, направленные на изучение влияния торсионной деформации на электронные свойства нанотрубок на основе

дисульфида вольфрама практически отсутствуют. Кроме того, в первой главе кратко обсуждается симметрия квазиодномерных наноструктур.

Вторая глава работа посвящена изложению теоретических методов изучения электронной структуры монослоев и нанотрубок. Рассмотрена теория лайн групп (спиральных групп симметрии), которая описывает симметрию квазиодномерных структур, и ее обобщение на системы с торсионным искажением. Кроме того, дан краткий обзор использования теории лайн групп в контексте моделирования нанотрубок с гексагональной морфологией. Обсуждаются также квантовохимические методы моделирования квазиодномерных объектов, использованные в данной работе. В качестве основного метода расчета выбран метод функционала плотности, реализованный в комплексе программ CRYSTAL17 в базисе локализованных атомоподобных орбиталей. Для органических объектов был выбран гибридный обменно-корреляционный функционал PBE0, а в расчетах электронной структуры нанотрубок на основе WS₂ использовался функционал HSE06.

В **третьей главе** диссертации представлены основные результаты работы, где описаны полученные автором данные об электронной структуре и результаты моделирования квазиодномерных наноструктур двух типов: углеродных систем политвистана и наногелицена и неорганических трубок на основе WS₂. Обнаружено, что изменение симметрично неприводимого фрагмента с CH на фрагмент, соответствующий «топологической элементарной ячейке» C₆H₆, дает эффект только при экстремальном скручивании. Для структуры политвистана, были рассчитаны ширина запрещенной зоны, модуль Юнга, модуль сдвига и структурные параметры. Результаты, полученные для модуля Юнга и ширины запрещенной зоны, свидетельствуют о плавном изменении этих параметров в относительно небольших пределах при деформации структуры.

В результате *ab initio* моделирования наногелиценов с различными краевыми терминациями (зигзаг и кресло) были получены торсионные энергетические кривые для четырех различных электронных состояний (двух диамагнитных, ферромагнитного и антиферромагнитного). Установлено, что энергетический минимум для наногелицена типа кресло определяется переходом Пайерлса (переход метал-изолятор), что делает его диамагнитным полупроводником. Напротив, наиболее стабильное состояние наногелицена типа зигзаг является антиферромагнитным, из-за перехода Мотта-Хаббарда.

Полученные в диссертации результаты свидетельствуют о том, что нанотрубки на основе WS₂ с меньшим диаметром демонстрируют более значительное отклонение в положении энергетического минимума на кривой кручения. Было также показано, что торсионная деформация оказывает ограниченное влияние на величину запрещенной зоны в нанотрубках с малым диаметром, но становится более заметной с увеличением диаметра нанотрубки, что согласуется с результатами предыдущих исследований. Это свойство открывает перспективы для применения в наноэлектронике нанотрубок на основе WS₂.

Останавливаясь 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, термодинамических и

механических свойств монослоев и нанотрубок. Теоретическое исследование было проведено с учетом полной симметрии рассматриваемых систем, что позволило достичь точных результатов без значительных вычислительных затрат.

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 таблице 3 диссертации приведены параметры решетки и величина запрещенной зоны объемного кристалла дисульфид вольфрама (WS₂) и его монослоя, которые в точности совпадают с результатами, представленными в дипломной работе А.В. Коваленко (2017г.), а затем и в его диссертации (2022г.). Я считаю, что надо было сослаться на работы А.В. Коваленко, тем более, что он был членом этой же научной группы.

Кроме того, я думаю, что надо было отметить какие новые результаты об электронной структуре нанотрубок на основе WS₂ были получены в диссертационной работе А.В. Домнина по сравнению с дипломной работой А.В. Коваленко, которая так и называлась "Квантовохимические расчеты наноструктур на основе дисульфида вольфрама".

2) В последнем основном положении, выносимом на защиту написано: "использование теории спиральных групп является обязательным требованием для моделирования их свойств и структуры." Я всегда считал, что учет симметрии сокращает вычислительные затраты и облегчает интерпретацию полученных результатов, но не является обязательным. Я бы заменил "обязательное требование" на "желательное".

3) На стр. 35 отмечается, что "Учет спиральной симметрии на всех этапах расчета значительно снижает вычислительные затраты." В чем конкретно выражается то, что симметрия учтена на всех этапах расчета? Как в расчетах по программе CRYSTAL учтено, что кристаллические орбитали преобразуются по неприводимым представлениям спиральных групп симметрии?

4) Непонятно зачем приведена таблица 2 на стр. 36. Она содержит те же данные для алмаза, что и Таб. 1, за исключением ширины запрещенной зоны, значение которой в Таб.1 $E_{\text{gap}}=6.08$ eV, а в таб.2 $E_{\text{gap}}=6.04$ eV. Кроме того, в названии Таб.2 указаны также свойства графита, которые в Таб.2 отсутствуют.

5) В таблице 4 полученные результаты сравниваются с литературными данными. Величины запрещенных зон E_{gap} , полученные в данной работе и в работе [28] отличаются более чем в два раза, причем как видно из Таб.4 выбор симметрично неприводимого фрагмента не влияет на величину запрещенной зоны. Функционалы, использованные в расчетах, практически одинаковы. Различия в величине E_{gap} объясняются автором применением разных расчетных схем. Действительно, в работе [28] представлены результаты, полученные с использованием периодических граничных условий без учета симметрии." Однако, учет или неучет симметрии формально не должен влиять на результаты расчета. В чем может быть причина такого расхождения?

6) Насколько я понял в данной работе не было учтено спин-орбитальное расщепление, которое может существенным образом повлиять на электронную структуру нанотрубок на

основе дисульфида вольфрама. В связи с этим возникает вопрос о том, можно ли оценить погрешность вносимую пренебрежением спин-орбитального взаимодействия?

7) Маленькое замечание относительно орфографии. В диссертации на одной странице встречается слово квазиодномерный, написанное с тире и без него. Во всем тексте слово «квази-одномерный» встречается 13 раз, а слово «квазиодномерный» 26 раз. Я думаю, что надо было выбрать единый способ написания и придерживаться его во всем тексте. Но все же я считаю, что такие слова как "квазиодномерный", "нерешенный" (стр.3) пишутся слитно.

Перечисленные выше замечания не являются существенными и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. Диссертация Домнина А. В. 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 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.

Председатель диссертационного совета

Ученая степень, ученое звание,
должность, место работы



/Тупицын И.И./

Дата 10.10.2024