

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Институт

общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук,

д.х.н., чл.-корр. РАН Иванов

Владимир Константинович



« 21 » 07 2024 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Институт общей и неорганической химии» им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук

на диссертационную работу Домнина Антона Владимировича «Неэмпирическое изучение свойств квази-одномерных углеродных и WS₂ наноструктур», представленную к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа А. В. Домнина имеет традиционную структуру: она состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (119 наименований) и приложения; она изложена на 121 странице. Текст диссертации проиллюстрирован 34 рисунками, 12 таблицами.

Во введении содержится постановка целей и задач диссертационной работы, формулируется актуальность ее темы, рассматривается новизна и практическая ценность полученных результатов, а также приводятся положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором дано неизбежно краткое описание характерного строения и свойств квази-одномерных наноструктур, включая их электронные, магнитные, механические свойства, зарядовые волны, спиновые флуктуации и экситонные эффекты, а также влияние дефектов, примесей и структурных деформаций на указанные характеристики. Здесь же дано описание структуры и свойств симметрии графеновых нанолент, политвистана, наногелиценов и нанотрубок на основе WS₂, а также

приведены некоторые известные из литературы примеры квантовохимических расчетов этих соединений.

Вторая глава в значительной мере продолжает литературный обзор, она посвящена описанию использованной в работе методики исследования квазиодномерных соединений. В первом и втором параграфах этой главы изложено изложение теории лайн групп и особенностям ее применения к нанотрубкам с гексагональной морфологией. При этом актуальность этой методики в данной работе обусловлена предпринимаемыми диссертантом расчетами хиральных соединений с винтовой геометрией и громадными трансляционными элементарными ячейками, включающими тысячи атомов, но учет симметрии соединений в соответствии с теорией линейных групп позволяет кардинально сократить размеры ячейки. В следующем параграфе представлен алгоритм, предназначенный для изучения квазиодномерных структур, основанный на использовании программы CRYSTAL17 и моделировании винтовых соединений с огромными трансляционными элементарными ячейками путем их замены на соразмерные структуры с меньшими ячейками. Здесь же для всех изученных в работе соединений детально описаны построение гибридного обменно-корреляционного функционала, базисных наборов, критерии точности расчета решеточных сумм кулоновских и обменных интегралов. Адекватность использованной техники численных расчетов продемонстрирована путем сравнения с экспериментальными данными для кристаллов – алмаза, графита, объемного кристалла $2H-WS_2$ и монослоя.

В третьей главе - самой большой по объему - представлены основные оригинальные результаты диссертационной работы А.В. Домнина. Начинается эта глава с расчетов политвистана, который представляет собой сверхтонкую насыщенную углеродную нанонить, на внешней стороне которой расположены атомы водорода. Для альтернативных вариантов выбора симметрично неприводимого фрагмента в соединении определено влияние торсионных деформаций на энергии образования структур, рассчитаны фононные частоты в Γ -точке зоны Бриллюэна и установлена устойчивость соединения относительно небольших колебаний атомов, оценены ширины запрещенной зоны и плотностей электронных состояний, а также модуль Юнга и модуль сдвига для структуры с минимальной энергией и их зависимости от спирального угла в области, близкой к энергетическому минимуму. Политвистан охарактеризован как очень прочный и негибкий материал и может быть использован для создания новых нановолокон на его основе, например, путем замещения внешних атомов водорода на другие элементы.

Второй параграф посвящён моделированию структуры и свойств наногелиценов, которые представляют собой квази-одномерные ароматические соединения с разнообразным взаимном расположением углеродных шестиугольников. Для каждого наногелицена рассмотрено четыре состояния: диамагнитный металл, ферромагнитный металл со спиновой поляризацией, диамагнитный полупроводник и антиферромагнитный полупроводник. Определены электронные характеристики, спиновые плотности и относительные энергии этих фаз и области их стабильности для различных величин механических деформаций и спиральных углов.

Заканчивается эта глава изучением влияние торсионных деформаций на свойства нанотрубок WS_2 с различными диаметрами, хиральными и спиральными углами и торсионными деформациями. Результаты расчетов электронных уровней нанотрубок использованы для предсказания двух соединений, пригодных для использования в качестве катализаторов расщепления воды под действием видимого света.

В разделе **Приложение** приведены таблицы с рассчитанными фононными частотами политивистана в Г-точке зоны Бриллюэна, дана подробная информация о поведении запрещенной зоны исследуемых нанотрубок при торсионной деформации, а также в формате входных файлов для CRYSTAL17 выписаны орбитальные экспоненты и коэффициенты разложения гауссовых базисных функций и псевдопотенциалов, используемых в квантово-химических расчетах наносистем на основе WS_2 ,

Достоверность полученных в работе А.В. Домнина результатов подтверждается обоснованным использованием набора теоретических методов и подходов, адекватностью выбора расчетного приближения поставленным задачам, непротиворечивостью полученных результатов, их соответствию современным фундаментальным научным представлениям, взаимной согласованностью результатов, а также согласием с имеющимися экспериментальными и литературными данными.

Работа прошла хорошую апробацию; материалы диссертации представлялись в качестве устных, стендовых сообщений и обсуждались на всероссийских и международных конференциях и опубликованы в международных рецензируемых журналах.

По нашему мнению, **научная новизна** работы заключается в разработке, применении и сочетании методов, основанных на теории спиральных групп с *ab initio* расчетами квазиодномерных наноструктур.

Результаты, полученные диссертантом, могут быть использованы в таких научно-исследовательских организациях, как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Институт проблем

химической физики РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и др.

По диссертации А.В. Домнина следует сделать следующее замечание:

1. Исходя из особенностей использованной методики расчетов, при изучении торсионной деформации моделируется ограниченное число точек на торсионной кривой, в каждой из которых Q рационально, а все остальные значения получаются интерполяцией между рассчитанными точками. При этом, отсутствие объяснения выбора алгоритма интерполяции вызывает вопросы о точности и достоверности полученных результатов, поскольку при этом возрастает риск возникновения погрешностей, особенно в тех областях торсионной кривой, где возможно наличие сложных нелинейных зависимостей. Помимо этого, не рассматривается возможность построения регрессионной модели, вместо интерполяции. Данное замечание, возможно, несколько выходит за рамки диссертационного исследования, но может послужить рекомендацией для дальнейших исследований соискателя.
2. Несмотря на то, что значительная часть работы посвящена изучению влияния увеличения мономера на свойства описываемых структур, данный анализ не был проведен для нанотрубок, что особенно интересно, поскольку это позволило бы изучить структурные изменения нанотрубки, индуцированные торсионной деформацией, и то, как эти изменения влияют на свойства электронные и механические свойства.
3. При изучении нанотрубок, авторы затрагивают только хиральные одностенные нанотрубки с одинаковым хиральным углом, что не позволяет сделать окончательный вывод о влиянии торсионных деформаций на свойства нанотрубок на основе WS_2 .

Необходимо подчеркнуть, что приведенные замечания не снижают положительной оценки работы, а диссертация А.В. Домнина представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком научном уровне и обладающее неоспоримой научной новизной и практической значимостью.

Заключение.

Таким образом, диссертационная работа Домнина Антона Владимировича «Неэмпирическое изучение свойств квази-одномерных углеродных и WS_2 наноструктур», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия наук, является законченным научно-

квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует 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 специальности 1.4.4. Физическая химия наук. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Диссертационная работа Домнина Антона Владимировича «Неэмпирическое изучение свойств квази-одномерных углеродных и WS_2 наноструктур», была заслушана, а отзыв был обсужден и утвержден на семинаре лаборатории квантовой химии ведущей организации.

Отзыв составил, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Дьячков Павел Николаевич.

«23» 07 2024 г.

д.х.н., проф.,
гл.н.с. лаборатории квантовой химии
Института общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

П.Н. Дьячков

Сведения о ведущей организации.

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» Российской академии наук.

Тел.: +7-495-952-07-87

E-mail: info@igic.ras.ru

