

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Дугиновой Екатерины Борисовны

на диссертацию Тимофеева Вячеслава Сергеевича
«Теоретическое исследование физико-химических свойств соединений X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Тимофеева В.С. посвящена теоретическому исследованию физико-химических свойств соединений X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в структуре антихалькопирита, а также установлению взаимосвязи данной гипотетической структуры с реальной структурой типа анти- LiFeO_2 .

Актуальность темы диссертационного исследования.

Работа выполнена на актуальную тему, связанную с направленным поиском новых полупроводниковых материалов методами первопринципного моделирования. Актуальность исследования обусловлена тем, что экспериментальный поиск новых функциональных материалов является трудоемким и дорогостоящим, тогда как методы теории функционала плотности позволяют заранее оценивать устойчивость, тип химической связи, электронные, колебательные, механические и оптические свойства перспективных соединений.

Научная новизна работы.

Научная новизна диссертации заключается в том, что автором впервые систематически исследована группа алмазоподобных соединений X_2NA со структурой антихалькопирита. Впервые рассчитан широкий круг параметров, характеризующих кристаллическую и электронную структуру, химическую связь, колебательные, диэлектрические, упругие и оптические свойства данных соединений. Существенным результатом является также исследование твердофазного перехода между структурами антихалькопирита и анти- LiFeO_2 , включая определение энергетических барьеров для соединений Mg_2NF и Ca_2NF .

Положения, выносимые на защиту:

- 1) для всех кристаллов состава X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) существует равновесная конфигурация с решеткой антихалькопирита. Результаты расчета фононных спектров, температурных зависимостей теплоемкости и упругих констант, демонстрируют динамическую стабильность кристаллов Mg_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита.
- 2) для всех соединений X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита характеристики и особенности их электронной структуры, включая зонные структуры, распределение электронной плотности, эффективные заряды, структура и форма функций Ванье и электронной локализации, указывают на преимущественно ионный тип химической связи. Рассчитанные величины ширины запрещенной зоны подчиняются закономерностям Велькера, увеличиваясь при движении вдоль изокатионных и изоанионных рядов в направлении роста заряда ядра.
- 3) для динамически стабильных в структуре типа анти- LiFeO_2 кристаллов $X_2\text{NF}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$) возможен твердофазный переход из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 , а кристаллы X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) являются динамически нестабильными в структуре типа анти- LiFeO_2 .

Структура диссертации.

Диссертация имеет четкую структуру и включает введение, четыре главы, заключение, список публикаций и список литературы. Общий объем работы составляет 141 страницу, она содержит 40 рисунков, 21 таблицу и 182 библиографических источника.

Во **введении** автор обосновывает актуальность выбранной темы, анализирует степень её изученности, формулирует цели и задачи исследования. В этом разделе также раскрывается научная новизна работы, её теоретическая и практическая значимость, описываются используемые методы анализа и основные положения, выносимые на защиту. Оценивается достоверность

полученных результатов, приводятся данные о публикациях автора и его участии в научных конференциях. Определяется персональный вклад автора, приводятся статистические данные и подтверждается соответствие работы требованиям специальности.

В **первой главе** представлен обзор литературы по исследуемым соединениям. Сначала рассматриваются представления о соединениях типа X_2NA с точки зрения их состава и структуры антихалькопирита. Затем излагаются результаты предварительных исследований кристаллической и электронной структуры, характера химической связи, диэлектрических свойств и динамики решетки для изокатионного ряда Be_2NA . Цель этих исследований – получение первичного представления об исследуемой группе соединений.

Во **второй главе** описываются принципы описания многоэлектронных систем. Обсуждается задача нахождения собственных функций многочастичного Гамильтониана для определения физических свойств твёрдых тел. Эта задача сводится к решению одночастичных уравнений с учётом обменного взаимодействия и корреляции. Рассматриваются метод плоских волн, метод псевдопотенциала и аналитический вид обменно-корреляционной энергии. Также обсуждаются методы анализа химической связи и подходы к вычислению фононных спектров.

Третья глава посвящена обсуждению основных результатов работы, представленных в семи разделах. В первом разделе описываются параметры псевдопотенциальных расчётов для кристаллов X_2NA , выполненных в трёх приближениях (PZ, PW, PBE). Во втором разделе автор рассматривает кристаллическую структуру X_2NA с тетрагональной решёткой (№ 122) и оптимальные параметры (**защищаемое положение № 1**). Третий раздел содержит анализ электронной структуры кристаллов X_2NA , включая валентные зоны и ширину запрещённой зоны, которая варьируется от 1.3 до 2.1 эВ для обоих изокатионных рядов. В четвёртом разделе анализируется химическая связь в кристаллах X_2NA , показывается её преимущественно ионный характер с ковалентным вкладом (**защищаемое положение № 2**). Пятый раздел включает результаты вычисления тензоров эффективных зарядов, диэлектрических констант и фононных спектров. В шестом разделе анализируются механические свойства кристаллов X_2NA . Упругие константы демонстрируют их механическую стабильность и пластичность (кроме Ca_2NCl). Седьмой раздел посвящён оптическим свойствам, включая показатель преломления, коэффициенты поглощения и отражения.

Четвёртая глава посвящена анализу связи структуры антихалькопирита с реальной структурой анти- $LiFeO_2$ с использованием метода проталкивания эластичной ленты для определения минимального энергетического пути твердофазного перехода. В первом разделе рассматриваются структурные параметры кристаллов X_2NA ($X = Mg, Ca; A = F, Cl, Br, I$) для структуры типа анти- $LiFeO_2$. Во втором разделе анализируется динамическая и механическая стабильность кристаллов X_2NA . Спектры Mg_2NF и Ca_2NF схожи со спектрами антихалькопирита, но без запрещённого промежутка. Акустические моды остальных кристаллов двух изокатионных рядов частично находятся в области мнимых частот, однако упругие константы соответствуют условиям механической стабильности. В третьем разделе рассматриваются твердофазные переходы для динамически нестабильных кристаллов X_2NA ($X = Mg, Ca; A = Cl, Br, I$). Обнаружен новый локальный минимум. Для кристаллов X_2NF исследован переход между структурами антихалькопирита и анти- $LiFeO_2$ (**защищаемое положение №3**). Рассчитаны энергии активации прямого (2.97 эВ) и обратного (4.38 эВ) переходов для Mg_2NF , а также прямого (2.27 эВ) и обратного (3.58 эВ) для Ca_2NF .

В **заключении** проанализированы дальнейшие направления исследований в рамках темы работы и сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Следует отметить высокий уровень системности выполненного исследования. Автор последовательно рассматривает кристаллографические параметры, зонную структуру, плотности электронных состояний, тензоры эффективных зарядов, функции электронной локализации и Ванье, фононные спектры, теплоемкость, упругие и оптические свойства. Благодаря этому работа не сводится к набору разрозненных расчетов, а представляет собой целостное физико-химическое исследование малоизученного класса материалов.

К важным достоинствам работы относится установление рядовых закономерностей в изокатионных и изоанионных рядах, включая закономерности изменения ширины запрещенной зоны в рамках представлений Велькера, а также выявление преимущественно ионного характера химической связи в антихалькопиритной фазе. Существенным является и вывод о динамической стабильности кристаллов Mg_2NA в структуре антихалькопирита. Для кристаллов X_2NF в структуре анти- $LiFeO_2$ показана возможность твердофазного перехода из гипотетической антихалькопиритной структуры в реальную фазу, причем барьер прямого перехода оказывается ниже барьера обратного перехода.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов теории функционала плотности, реализованных в пакете Quantum ESPRESSO, а также согласованностью выводов, полученных для различных групп свойств. Дополнительным аргументом в пользу корректности выбранной расчетной схемы служит сопоставление с экспериментальными структурными параметрами Mg_2NF и Ca_2NF в структуре анти- $LiFeO_2$, для которых наименьшее отклонение достигается в приближении РВЕ.

Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации.

Научные положения и выводы, представленные в диссертационном исследовании, сформулированы корректно и ясно, полностью отражают результаты проведенной работы.

Диссертационное исследование Тимофеева В.С. является завершенным научным трудом, результаты которого соответствуют поставленным исследовательским задачам. Работа выполнена на высоком уровне научного языка, обладает внутренней целостностью, а ее структурные элементы (главы) тесно взаимосвязаны. Выводы и положения исследования базируются на результатах теоретических расчетов и анализа аналитических выражений, полученных автором, и систематизированы логически, не противореча основным законам природы и экспериментальным данным. Автореферат диссертации адекватно отражает ее содержание, емко передавая основные положения и результаты исследования.

Апробация работы и публикация результатов

Диссертационная работа была представлена и обсуждена на нескольких научных конференциях как всероссийского, так и международного масштаба. Основные выводы исследования опубликованы в 10 работах, среди которых 4 статьи в журналах из перечня ВАК и 6 тезисов в сборниках конференций. Среди мероприятий, где были представлены результаты – XVII (XLIX) Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных (Кемерово, 2022), Двадцать шестая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа, 2022), 60-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2022) и другие.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям паспорта научной специальности 1.4.4 «Физическая химия». Исследование направлено на изучение энергетических и структурно-динамических характеристик молекулярных соединений, а также на получение данных об их электронной структуре методами компьютерного моделирования. Работа соответствует пункту паспорта специальности № 11 «получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении». Также работа соответствует пунктам № 12 «физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» и № 5 «изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях».

По работе имеются следующие замечания:

1) большинство исследованных соединений в структуре антихалькопирита являются гипотетическими, вследствие чего проверка результатов носит преимущественно косвенный характер и опирается на сопоставление с близкой структурой анти- LiFeO_2 лишь для ограниченного числа соединений. Это несколько снижает степень экспериментальной подтвержденности работы.

2) проблема недооценки ширины запрещенной зоны в рамках использованных функционалов не получила окончательного решения. Сам автор отмечает данное обстоятельство как перспективное направление продолжения исследований. Более того, содержащийся в тексте тезис о том, что GGA корректирует недооценку E_g , характерную для LDA, нуждается в более аккуратной формулировке, поскольку приведенные расчетные данные не всегда подтверждают такое утверждение непосредственно.

3) при анализе устойчивости соединений основной акцент сделан на геометрической, динамической и механической стабильности, тогда как вопрос термодинамической устойчивости относительно конкурирующих фаз и продуктов возможного распада раскрыт в меньшей степени. Для гипотетических материалов такого класса такой анализ представлялся бы весьма желательным.

4) для части соединений наличие мнимых частот и необходимость учета ангармонических эффектов самим автором признаются как важное направление дальнейшей работы. Поэтому некоторые выводы об устойчивости следует рассматривать как предварительные в рамках гармонического приближения.

5) в тексте имеются отдельные стилистические шероховатости, повторы и не вполне удачные формулировки методических пояснений. Это относится к редакционным недостаткам и не влияет на сущность полученных результатов.

Отмеченные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей положительной оценки диссертации. Работа представляет собой завершенное научно-квалификационное исследование, выполненное на хорошем теоретическом уровне, содержащее новые научные результаты, имеющие значение для развития физической химии и теории новых функциональных материалов.

По критериям актуальности, научной новизны, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований, а также уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа на тему «Теоретическое исследование физико-химических свойств соединений $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции).

На основании вышеизложенного, автор диссертации, Тимофеев Вячеслав Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

«01» июня 2026 г.

 /Дугинова Е.Б.

650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», kuzstu@kuzstu.ru, 39-69-60.

Дугинова Екатерина Борисовна – канд. физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики Кузбасского государственного технического университета (КузГТУ), заместитель директора горного института КузГТУ по научной работе.

Подпись Дугиновой Е.Б. удостоверяю



Подпись  ЗАВЕРЯЮ
Начальник отдела управления делами
 О.В. Савкина
«01» 06 2026 г.