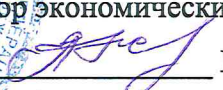




УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научно-инновационной
работе КемГУ

доктор экономических наук, доцент

 Е.А. Жидкова

« 12 » марта 2026 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет» по диссертации 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» на соискание ученой степени кандидата физико - математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертация 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», представляемая на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия, выполнена на кафедре теоретической физики Института фундаментальных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Кемеровский государственный университет». В период подготовки кандидатской диссертации соискатель Тимофеев В.С. являлся аспирантом кафедры теоретической физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», а также ассистентом кафедры Общей и экспериментальной физики в той же организации.

Тимофеев Вячеслав Сергеевич в 2022 г. с отличием окончил магистратуру института фундаментальных наук Кемеровского государственного университета по направлению «Физика». С сентября 2022 года по август 2026 года проходит обучение в аспирантуре по направлению «Физика конденсированного состояния».

Научный руководитель диссертационной работы – Гордиенко Алексей Болеславович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедры теоретической физики института фундаментальных наук федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет» является соавтором большинства работ, в которых изложено основное содержание диссертации Тимофеева В.С.

Диссертация «Теоретическое исследование физико-химических свойств соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита» рассмотрена на семинаре Института фундаментальных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», на котором присутствовали к.ф.-м.н. Газенаур Е.Г. (директор института фундаментальных наук, председатель семинара), д.ф.-м.н. Звекон А.А. (секретарь), д.ф.-м.н. Гордиенко А.Б., д.ф.-м.н. Журавлев Ю.Н., д.ф.-м.н. Корабельников Д.В., д.ф.-м.н. Каленский А.В., д.х.н. Ларичев Т.А., д.х.н. Патраков Ю.Ф., д.х.н. Салищева О.В., д.ф.-м.н. Федоров И.А., д.ф.-м.н. Шандаков С.Д., к.х.н. Звиденцова Н.С., Иванов А.В., Гвоздиков Е.В., Тимофеев В.С., всего 15 человек, из них 10 докторов наук - членов диссертационного совета 24.2.315.09 по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

При обсуждении результатов, полученных в диссертационной работе, были заданы следующие вопросы:

1. д.ф.-м.н. Каленский А.В.: Каким образом оценивалась степень ионности связи? По каким причинам степень ионности связи металл-фтор меньше, чем металл-азот? Насколько корректно использовать термин «электронный газ» к межйонному пространству? Насколько согласуются рассчитанные распределения электронной плотности с разницей электроотрицательности азота и фтора для соединений X_2NF ?

2. д.ф.-м.н. Журавлев Ю.Н.: Какие из исследованных соединений реальны, а какие пока не синтезированы? Корректно ли использовать термин «принцип» в разделе «Степень разработанности темы исследования»?

3. д.ф.-м.н. Корабельников Д.В.: Почему расчеты физико-химических свойств рассматриваемых автором соединений были сделаны в предположении структуры антихалькопирита? Не следует ли заменить название первой главы («История ...» на «Литературный обзор ...») и добавить выводы к каждой главе?

4. д.ф.-м.н. Федоров И.А.: Попытка показать на одном слайде несколько фононных спектров делает детали слабаразличимыми, не следует ли ограничиться «типичными представителями»? Насколько достоверно и каким методом оценена степень ионности связи, о которой говорится в заключении работы? Какой смысл имеют параметры в выражении для степени ионности связи?

5. д.х.н. Патраков Ю.Ф.: Использовали ли Вы программы, разработанные в лаборатории Р.А. Оганова?

6. д.ф.-м.н. Звеков А.А.: Для соединений кальция параметр решетки с вначале падает при росте радиуса галогена, а потом растет. Как Вы это объясняется? Растет ли при этом монотонно объем элементарной ячейки?

7. д.х.н. Салищева О.В.: В работе пять задач и семь выводов. Как они между собой соотносятся? Какие персоналии следует добавить в раздел «Степень разработанности темы исследования»? Какие рекомендации специалистам по неорганическому синтезу Вы бы дали на основании результатов Вашей работы?

8. д.х.н. Ларичев Т.А.: Какие методики синтеза применяются для соединений, расчету физико-химических свойств которых посвящена диссертационная работа?

9. д.ф.-м.н. Шандаков С.Д.: Для ряда из соединений расчет колебательного спектра приводит к наличию мнимых частот, хотя матрица упругих констант положительно определена. Как Вы объясняете данное несоответствие?

10. к.х.н. Звиденцова: В качестве одного из возможных применений исследуемых теоретически соединений Вы предлагаете устройства нелинейной оптики. Какие из результатов диссертационного исследования подтверждают данную сферу применения?

На все вопросы Тимофеев В.С. дал убедительные и аргументированные ответы.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее **заключение**:

Диссертация Тимофеева Вячеслава Сергеевича «Теоретическое исследование физико-химических свойств соединений X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) со структурой антихалькопирита» выполнена на кафедре теоретической физики Института фундаментальных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Кемеровский государственный университет» в период с 2022 по 2026 гг.

Личный вклад соискателя: В сотрудничестве с научным руководителем были определены цель и задачи исследования, а также выбраны методы их выполнения. Автором самостоятельно выполнены все расчеты и соответствующий анализ результатов, что позволило определить такие характеристики кристаллов, как геометрические параметры кристаллической структуры, электронные, упругие, оптические, диэлектрические и колебательные свойства, тип химической связи, энергию активации фазового перехода. Обсуждение результатов и подготовка публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем. В статьях, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в положениях, выносимых на защиту, результатах и выводах работы.

Высокая степень достоверности результатов, проведенных Тимофеевым В.С. исследований обоснована использованием проверенных и хорошо зарекомендовавших себя методов физической химии и теории твёрдого тела. Полученные результаты также

согласуются с расчётными данными о других соединениях в структуре антихалькопирита. Выводы, сделанные в работе, не содержат внутренних противоречий и согласованы между собой. Результаты работы прошли экспертную апробацию и опубликованы в рецензируемых журналах, в том числе индексируемых международными базами Scopus и Web of Science и представлены на конференциях всероссийского и международного уровня.

Научная новизна работы

Впервые теоретически исследованы алмазоподобные кристаллы X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$), относящиеся к структурному типу антихалькопирита с расчетом параметров кристаллической и электронной структуры, определением характера химической связи, расчетом колебательных, диэлектрических, упругих и оптических постоянных, а также молярной теплоемкости этих материалов.

Впервые в ряду соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита на основе анализа рассчитанных колебательных спектров и упругих постоянных определены устойчивые соединения.

Впервые теоретически исследован переход в соединениях X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 .

Теоретическая значимость работы заключается в существенном расширении области знаний о тройных алмазоподобных соединениях состава $\text{II}_2\text{-V-VII}$ со структурой антихалькопирита. Получен спектр физико-химических параметров соединений типа X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$), позволяющий прогнозировать возможности их синтеза в структуре антихалькопирита.

Практическая значимость работы:

Исследуемые соединения типа X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) обладают низкой симметрией и могут применяться в оптоэлектронике, фотовольтаике, устройствах нелинейной оптики. Выполненный в диссертации цикл расчетов позволяет оценить перспективность синтеза отдельных представителей в структуре антихалькопирита, а также возможность получения их в структуре анти- LiFeO_2 через лабильную структуру антихалькопирита.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Для всех кристаллов состава X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) существует равновесная конфигурация с решеткой антихалькопирита. Результаты расчета фононных спектров, температурных зависимостей теплоемкости и упругих констант, демонстрируют динамическую стабильность кристаллов Mg_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита.

2. Для всех соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) 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_2NF ($X = \text{Mg, Ca}$) возможен твердофазный переход из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 , а кристаллы X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{Cl, Br, I}$) являются динамически нестабильными в структуре типа анти- LiFeO_2 .

Ценность научных работ соискателя состоит в развитии теоретических представлений о химической связи и устойчивости кристаллических решеток нитрид-галогенидов щелочноземельных металлов, а также механизмах их трансформации в устойчивые кристаллографические системы.

Ценность научных работ подтверждается 10 научными работами, опубликованными по результатам диссертационного исследования, в том числе 4 статьями в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных научных результатов диссертации, 6 тезисами докладов конференций различного уровня. **Результаты диссертации полностью отражены в публикациях автора.** Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертаций:

1. Гордиенко, А. Б. Электронная структура и динамика решетки соединений Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита / А. Б. Гордиенко, Ю. М. Басалаев, В. С. Тимофеев // Физика твердого тела. — 2023. — № 1 (65). — С. 76–82. DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53926.495.

2. Тимофеев, В. С. Исследование структуры и особенностей химической связи тройных соединений бериллия Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) с использованием функций Ванье / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко, Ю. М. Басалаев // Известия вузов. Физика. — 2024. — № 2 (67). — С. 124–127. DOI: 10.17223/00213411/67/2/14.

3. Тимофеев, В. С. Первопринципное исследование структуры и химической связи группы гипотетических соединений Mg_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита

/ В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // Журнал структурной химии. — 2024. — № 6 (65). — С. 127724. DOI: 10.26902/JSC_id127724.

4. Тимофеев, В. С. DFT-исследование динамики решетки и фазовых переходов соединений Mg_2NA ($A = F, Cl, Br, I$) в структурах антихалькопирита и анти- $LiFeO_2$ / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // Журнал структурной химии. — 2025. — № 8 (66). — С. 149776. DOI: 10.26902/JSC_id149776.

Тезисы докладов и материалы конференций:

5. Тимофеев, В. С. Электронная структура и динамика решетки соединений Be_2AB со структурой анти-халькопирита / В. С. Тимофеев // Фундаментальные и прикладные исследования в физике, математике и информатике : Материалы симпозиума в рамках XVII (XLIX) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Кемерово, 21 апреля 2022 года / Сост. Ю.А. Степанов, С.Ю. Завозкин, В.В. Илькевич. Том Выпуск 23. — Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2022. — С. 69–72.

6. Тимофеев, В. С. Электронное строение и динамика решетки Be_2NCl / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых : Материалы конференции, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа, 25–26 марта 2022 года. Том 2. — Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа : Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных, 2022. — С. 31–32.

7. Тимофеев, В. С. Электронная структура и динамика решетки Be_2NF / В. С. Тимофеев // МНСК-2022 : материалы 60-й Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 10–20 апреля 2022 года. — Новосибирск : Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2022. — С. 211.

8. Тимофеев, В. С. Функции Ванье для соединений Be_2NA ($A=F, Cl, Br, I$) с решеткой антихалькопирита / В. С. Тимофеев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : Тезисы докладов 81-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 17–21 апреля 2023 года. Том 2. — Магнитогорск : Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2023. — С. 354.

9. Тимофеев, В. С. Электронное строение кристаллов Mg_2NA ($A = F, Cl$) с решеткой антихалькопирита / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // Сборник тезисов, материалы Двадцать седьмой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-27) : материалы конференции, тезисы докладов, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, 03–06 апреля 2023 года. Том 1. — Екатеринбург, Ростов-на-Дону : Ассоциация студентов – физиков и молодых ученых России, 2023. — С. 54–55.

10. Тимофеев, В. С. Структура и зонный спектр кристалла Ca_2NF с решеткой антихалькопирита / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // Двадцать восьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-28) : Материалы конференции. Информационный бюллетень. Сборник тезисов докладов. В 1 т., Новосибирск, 01–06 апреля 2024 года. — Новосибирск : Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, 2024. — С. 72–73.

Выводы по работе:

1. В процессе получения первичных сведений о соединениях группы $\text{II}_2\text{-N-VII}$ состава Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) было установлено, что данная группа соединений может быть классифицирована как ионные динамически стабильные соединения с широкой запрещенной зоной.

2. Было показано, что для всех кристаллов $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита существует равновесная кристаллическая структура. Положения атомов в тетрагональной ячейке с пространственной группой симметрии $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12} , № 122) следующие (позиции Уайкоффа в дробных координатах параметров решетки): $X = \text{Mg, Ca} - 8d$ ($1/4, -x, 7/8$), $N - 4b$ ($0, 0, 1/2$), $A = \text{F, Cl, Br, I} - 4a$ ($0, 0, 0$).

3. Из полученных результатов можно сделать вывод, что все кристаллы $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита относятся к полупроводникам со следующими значениями ширины запрещенной зоны: для $\text{Mg}_2\text{NF} - 1,3$ эВ; $\text{Mg}_2\text{NCl} - 2,1$ эВ; $\text{Mg}_2\text{NBr} - 2$ эВ; $\text{Mg}_2\text{NI} - 2$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NF} - 1,3$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NCl} - 1,7$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NBr} - 1,5$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NI} - 1,7$ эВ. Фононные спектры кристаллов Mg_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) с антихалькопиритовой решеткой не содержат мнимых частот, подтверждая динамическую стабильность данных соединений. Упругие константы соответствуют условиям механической устойчивости. Фононные спектры кристаллов Ca_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) содержат мнимые частоты вне точки Γ , что указывает на динамическую нестабильность или необходимость учета ангармонизма. Упругие матрицы этих кристаллов положительно определены. Соединения $X_2\text{NA}$ с решеткой антихалькопирита имеют $B/G > 1,75$ и $\nu > 0,26$, что указывает на их пластичность. Исключение — Ca_2NCl , демонстрирующий хрупкость.

4. Доказано, что соединения $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита обладают преимущественно ионным типом химической связи.

5. В ходе исследования было выявлено, что существует возможность твердофазного перехода из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 , а также определены значения энергии активации для прямого и обратного переходов. Для структуры Mg_2NF эти величины составляют 2,97 эВ (прямой), 4,38 эВ (обратный), для

Ca_2NF соответственно, 2,27 эВ (прямой), 3,58 эВ (обратный), что указывает на большую вероятность перехода из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 .

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях всероссийского и международного уровня:

1. XVII (XLIX) Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, Кемерово, 2022.
2. Двадцать шестая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа, 2022.
3. 60-я Международная научная студенческая конференция, Новосибирск, 2022.
4. 81-я международная научно-техническая конференция "Актуальные проблемы современной науки, техники и образования", Магнитогорск, 2023.7
5. Двадцать седьмая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, 2023.
6. Двадцать восьмая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных, Новосибирск, 2024.

Диссертация Тимофеева Вячеслава Сергеевича «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» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне, в которой содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для развития физической химии кристаллов смешанных солей. Автор диссертации Тимофеев В.С. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе по теме работы, имеет необходимые навыки для решения поставленной научной задачи, способен планировать и осуществлять теоретическое исследование структуры и физико-химических свойств кристаллических твердых тел. Основные положения, выносимые на защиту, результаты и выводы работы не вызывают сомнения.

Научная специальность, которой соответствует диссертация: 1.4.4 - Физическая химия (физико-математические науки). Диссертационная работа Диссертация соответствует пунктам 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 сред и белковом окружении»; № 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов»; № 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».

Постановили: диссертация Тимофеева Вячеслава Сергеевича «Теоретическое исследование физико-химических свойств соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита» отвечает требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующее редакции) и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».

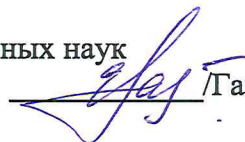
Заключение принято на заседании научного семинара Института фундаментальных наук ФГБОУ ВО «КемГУ».

Присутствовало на заседании 15 человек. Результаты голосования: "ЗА" - 15 чел., "ПРОТИВ" - 0 чел. "ВОЗДЕРЖАЛОСЬ" - 0 чел. Протокол № 1 от 19 января 2026 г.

Председатель семинара

директор института фундаментальных наук

к.ф.-м.н., доцент

 /Газенаур Екатерина Геннадьевна

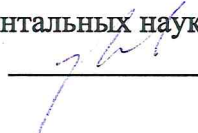
Секретарь семинара

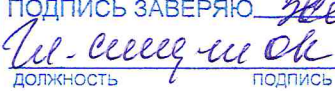
профессор кафедры химии твердого тела

и химического материаловедения,

зам. директора института фундаментальных наук по НР

д.ф.-м.н., доцент

 /Звеков Александр Андреевич

ФГБОУ ВО «КемГУ» Отдел кадров УРП	
ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ	
Должность	подпись
	
«12» 03	2026 г.

