

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.004.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА УРАЛЬСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ) ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 16.12.2021 г., протокол № 4

О присуждении **Попову Илье Сергеевичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние дефектов на полиморфизм и электронные свойства бинарных сульфидов и оксидов металлов» по специальности 1.4.4 – Физическая химия принята к защите 11.10.2021 г., протокол № 2, диссертационным советом Д 004.004.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования РФ, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91. Диссертационный совет создан 15.05.2014, приказ № 245/нк.

Соискатель Попов Илья Сергеевич, 1991 г. рождения, в 2014 г. окончил ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет». Окончил **очную аспирантуру** 31.10.2018 г. в ФГБУН Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН (ИХТТ УрО РАН) по специальности 1.4.4. – Физическая химия. Работает младшим научным сотрудником в ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и образования РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского в ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и образования РФ.

Научный руководитель - Еняшин Андрей Николаевич, кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), лаборатория квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты: Ткачев Николай Константинович, д.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, лаборатория расплавленных солей, главный научный сотрудник и Грешняков Владимир Андреевич, к.ф.-м.н., ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», кафедра оптики и спектроскопии физического факультета, доцент) дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном Лукояновым Алексеем Владимировичем, (к.ф.-м.н., заведующий лабораторией оптики металлов, ведущий научный сотрудник), указала, что диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Полученные в работе результаты обладают научной новизной и значимостью. Диссертация и автореферат написаны хорошим литературным языком, материал в диссертационной работе изложен понятно и грамотно. Выводы логически вытекают из представленного материала. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы. Работа оформлена с соблюдением требований ВАК и является законченной научно-квалификационной работой. Диссертация отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор Попов И.С. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 7 работ, из них в рецензируемых научных изданиях – 7. Имеется 16 публикаций в материалах конференций. Публикации по теме диссертации не содержат результатов научных работ выполненных в соавторстве без ссылок на автора и источник заимствования (проверка системой Антиплагиат).

К наиболее значимым из них относятся следующие публикации:

1. Квантовохимическое исследование структуры и электронных свойств нового полиморфа SnS / И.С. Попов, Н.С. Кожевникова, А.Н. Еняшин, В.Г. Бамбуров //

Доклады академии наук – серия Физическая химия. – 2017. – Т. 472, № 4. – С. 416–419.

2. Попов, И.С. Квантовохимическое моделирование наночастиц монооксида титана TiO со структурными вакансиями / И.С. Попов, А.Н. Еняшин, А.А. Ремпель. // Доклады академии наук – серия Физическая химия. – 2017. – Т. 473, № 6. – С. 681–684.

3. Popov, I.S. Size-dependent content of structural vacancies within TiO nanoparticles: quantum-chemical DFTB study / I.S. Popov, A.N. Enyashin, A.A. Rempel. // Superlattices and microstructures. – 2018. – Vol. 113. – P. 459–465.

4. Nitrogen doped ZnS nanoparticles: soft-chemical synthesis, EPR statement and quantum-chemical characterization / I.S. Popov, N.S. Kozhevnikova, M.A. Melkozerova [et al.] // Materials chemistry and physics. – 2018. – Vol. 215. – P. 176–182.

5. Popov, I.S. Stability and electronic properties of oxygen-doped ZnS polytypes: DFTB study / I.S. Popov, A.S. Vorokh, A.N. Enyashin // Chemical Physics. – 2018. – V. 510. – P. 70–76.

6. Popov, I.S. Effect of nitrogen impurities on ZnS polymorphism / I.S. Popov, A.S. Vorokh, A.N. Enyashin. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2019, – V. 10, №1. P. – 86–91.

7. Popov, I.S. Thermodynamics of H–T phase transition in MoS₂ single layer / I.S. Popov, A.N. Enyashin. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2019, – V. 10, №4. P. – 420–427.

На диссертацию и автореферат поступили **10 положительных отзывов**:

1. К.х.н. **Голубь А.С.**, с.н.с. лаборатории структурных исследований, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва. Замечание:

- Не указаны размеры модельных частиц.

2. Д.ф.-м.н. **Запороцкова И.В.**, профессор, директор института приоритетных технологий, ФГФОРУ ВО «Волгоградский государственный университет», г. Волгоград:

- Отсутствуют данные о погрешности и чувствительности метода.

- Отсутствуют данные о механизме аппроксимации (рис. 2 и 7 автореферата).

3. Д.ф.-м.н. **Козлова С.Г.**, зав. лабораторией физической химии конденсированных сред и д.х.н. **Федоров В.Е.**, г.н.с. лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск:

- Учитывались ли мнимые колебания в фононных спектрах при расчетах устойчивости кристаллической структуры?

4. К.ф.-м.н. **Красилин А.А.**, научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» РАН, г. Санкт-Петербург:

- Введение вакансий или примесных атомов в случае частиц малых размеров может существенно изменить их химический состав. Как это соотносится с определением полиморфизма, данным в начале автореферата?

- Исследовались ли нанопластинки H- и T-политипов при температурах каталитических превращений? Связана ли предполагаемая каталитическая активность с кинетической стабильностью как самих полиморфов, так и частиц различного состава?

5. Д.х.н. **Остроушко А.А.**, профессор, заведующий отделом химического материаловедения, г.н.с. НИИ физики и прикладной математики, профессор кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург:

- На стр. 3 автор утверждает, что изменение кристаллической структуры слабо влияет на химические свойства соединений. На стр. 11 говорится об усилении каталитических свойств 1T-MoS₂ в сравнении с 2H-MoS₂. Не является ли это противоречием?

- Насколько правомерно вести речь о термодинамическом равновесии в полиморфных превращениях, имея в виду нанобъекты, которые сами по себе трудно назвать равновесными образованиями?

- Есть ли необходимость при получении расчетных данных учитывать зависимость кристаллографических параметров материалов непосредственно от

размера частиц, которая максимальным образом проявляется для наноразмерных объектов?

6. Д.х.н., **Сабиров Д.Ш.**, г.н.с. лаборатории математической химии, директор Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН (ИНК УФИЦ РАН), г. Уфа:

- Автор не отходит далеко от «привычной» стехиометрии. С целью выявления устойчивых структур стоило бы учитывать бинарные соединения с избытком металла или халькогена.

7. Д.ф.-м.н. **Титов А.Н.**, г.н.с. лаборатории электрических явлений Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН (ИФМ УрО РАН), г. Екатеринбург:

- В работе содержится много ответов на вопросы: как влияют вакансии на устойчивость TiO , как влияют вакансии в подрешетке олова на устойчивость разных структур и т.п. Но я не встретил ответов на вопрос «почему так происходит»?

- Могут ли искажения межатомных расстояний на границе наночастицы MoS_2 , связанные с различием окружения атома, породить локализованные электронные состояния, способные исказить общую плотность электронных состояний и существенно повлиять на устойчивость форм и размеров наночастиц?

8. Д.т.н. **Воронцов Б.С.**, профессор, профессор кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет» и к.х.н. **Шаров А.В.**, директор Института естественных наук, с.н.с. лаборатории «Перспективные материалы для индустрии и биомедицины», ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет», г. Курган:

- нет обоснования выбора объектов исследования.

- не указаны параметры проведения расчетов (тип функционала, базис, способ учета остовных электронов, способ задачи исходной электронной плотности). Если были варианты, то как делался выбор в пользу тех или иных параметров?

- Что означает «полная оптимизация геометрии»? Как проводилась релаксация кристаллических решеток?

- Обнаруживают ли различие в типе расщепления d-уровней атомов титана в TiO при сравнении результатов теории кристаллического поля и DFTB?

9. К.ф.-м.н. **Чернышев В.А.**, доцент кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург:

- В тексте автореферата не приведены названия используемых DFT функционалов, не рассматривается погрешность вычисления энергии в рамках используемых моделей.

10. К.х.н. **Саева Н.С.**, с.н.с. центра компетенций «Полимерные материалы» ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», г. Киров:

- Проводил ли автор сравнение своих результатов с имеющимися экспериментальными данными о строении сульфидов ZnS и MoS₂, полученных, например, с использованием спектроскопических методов?

11. Д.ф.-м.н. **Гельчинский Б.Р.**, руководитель Отдела материаловедения ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург. Без вопросов и замечаний.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью и высокой квалификацией д.х.н. Ткачева Н.К. и к.ф.-м.н. Грешнякова В.А. в области исследования кристаллической структуры, фазовых переходов и полиморфизма химических соединений методами квантовой химии и молекулярной динамики, что подтверждается их публикациями в высокорейтинговых журналах. **Выбор ведущей организации** обосновывается широкой известностью ее научных достижений в области исследований строения вещества и структуры твердых тел (металлы, оксиды, сульфиды), их электронных и оптических свойств, а также разработкой, применением и развитием методов функционала электронной плотности в изучении конденсированных систем. Безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации являются сотрудники ИФМ УрО РАН: д.ф.-м.н. Коротин М.А., д.ф.-м.н. Анисимов В.И. и д.ф.-м.н. Стрельцов С.В..

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: впервые разработана и апробирована новая научная идея о возможности стабилизации фазы сфалерита ZnS путем замещения цинка на аммоний, приводящая к снятию вырождения между фазами сфалерита и вюрцита в пользу сфалерита. Данная научная идея обогащает концепцию механизмов полиморфных превращений; предложена оригинальная научная гипотеза о возможности стабилизации полиморфа π -SnS и дестабилизации α -SnS путем введения определенного количества вакансий в подрешетку металла; доказана ранее неизвестная зависимость между размерами и структурой поверхности наночастиц MoS_2 , NbS_2 , ReS_2 и сдвигом полиморфных равновесий в этих системах; введена новая расширенная трактовка понятия регулирования полиморфных равновесий не только путем направленного введения дефектов в кристаллическую структуру, но и уменьшения размеров кристаллов вплоть до наноразмерных масштабов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что доказаны возможности прогнозирования влияния дефектов на полиморфные равновесия бинарных соединений методами квантовой химии, позволяющие организовать ход реального эксперимента и понимание его результатов.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован ряд современных квантовохимических методов, включающих теорию функционала электронной плотности (DFT), функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB), а также молекулярную динамику Борна-Оппенгеймера; изложены сведения о строении кристаллических решеток и поверхностей, об их состоянии в терминах термодинамической и кинетической устойчивости, энергии образования дефектов и электронной структуре бинарных соединений на примере ZnS, SnS, MoS_2 , NbS_2 , ReS_2 , TiO; раскрыта общность явления стабилизации метастабильных полиморфов соединений за счет модификации их электронной структуры путем введением точечных или протяженных дефектов в их решетки; изучены механизмы стабилизации Т-фазы MoS_2 и NbS_2 , Н-фазы ReS_2 в виде

ультрамалых наночастиц, а также взаимосвязь между полиморфизмом и типом примесного точечного дефекта в решетках ZnS, SnS и TiO; **проведена модернизация** представлений о роли поверхности в стабилизации разных типов кристаллических решеток монооксида титана TiO и группы слоистых дисульфидов d-металлов на основе расчетов методами квантовой химии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработаны и внедрены методики квантовохимических методов расчета массового сдвига полиморфного равновесия для SnS, обусловленного дефектностью кристаллической структуры; **определены** границы возможного регулирования полиморфных равновесий путем направленного введения точечных дефектов в объем кристаллической решетки, либо изменением размеров кристалла вплоть до наноразмерного состояния для полиморфных модификаций сульфида олова, дисульфидов молибдена, ниобия и рения; **создана** схема оценки влияния размерного фактора и типа латеральной поверхности на полиморфные равновесия на примере дисульфидов Mo, Nb, Re; **представлены** рекомендации для модернизации методик направленного синтеза известных и новых фаз SnS, ZnS с преобладанием фазы сфалерита, T-MoS₂ в наноразмерной форме, TiO с пониженной концентрацией структурных вакансий.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: используемые в работе теоретические подходы основаны на хорошо известных, неоднократно апробированных и доказанных положениях, согласующихся с многочисленными литературными экспериментальными данными; **идея базируется** на анализе и обобщении экспериментальных и расчетных данных по структуре и свойствам рассматриваемых в работе сульфидов и оксидов, а также родственных им соединений; **использованы** теоретические и экспериментальные данные, полученные другими исследователями по данной тематике; **установлено** качественное соответствие результатов работы с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике; **использованы** современные методы расчета электронной структуры и полной энергии, основанные на теории функционала электронной плотности.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных сведений, касающихся современного состояния исследований по тематике диссертации, проведении расчетов, обработке и интерпретации полученных результатов, их сравнении с имеющимися литературными данными. Постановка цели и задач исследований, подготовка публикаций по результатам работы осуществлялись совместно с научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

- Присутствует некоторая отстраненность диссертанта от эксперимента. Не хватает предсказательных рекомендаций, которые должен дать теоретик.

- Объекты исследования разнородны, их выбор случаен. На фоне хорошей проработки отдельных объектов не сформулирована их объединяющая идея. Необходимо более тщательное изучение большого экспериментального материала.

Соискатель Попов И.С. согласился с высказанными замечаниями.

На заседании **16 декабря 2021 г.** диссертационный совет принял решение присудить Попову И.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **23** человек, из них **6** докторов наук по специальности 1.4.4 (физическая химия), участвовавших в заседании, из 29 человек входящих в состав совета, проголосовали: за - 20, против - 2, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель
диссертационного совета
академик РАН:

Кожевников Виктор Леонидович

Ученый секретарь
диссертационного совета:

Дьячкова Татьяна Витальевна



16.12.2021 г.