



# LATVIJAS UNIVERSITĀTES CIETVIELU FIZIKAS INSTITŪTS

Ķengaraga iela 8, Rīga, LV-1063, tālr. 67187816; fakss 67132778; e-pasts isspp@cfi.lu.lv

## ОТЗЫВ

доктора химии Латвийской Республики, заведующего лабораторией компьютерного моделирования электронной структуры твердого тела Института физики твердого тела Латвийского Университета Жуковского Юрия

на выпускную квалификационную работу **Коваленко Алексея Валерьевича**  
«Квантово-химические расчетыnanoструктур на основе дисульфида вольфрама», выполненную в Институте Химии Санкт-Петербургского Государственного Университета (кафедра квантовой химии) по направлению «Фундаментальная и Прикладная Химия»

В квалификационной работе Коваленко Алексея Валерьевича проведено квантово-химическое исследование электронной структуры и устойчивости nanoслоев и нанотрубок дисульфида вольфрама, а также впервые проведены расчеты фононных частот этих nanoструктур для последующей оценки их энергетической стабильности, а также использования при вычислении термодинамических свойств WS<sub>2</sub> nanoслоев и нанотрубок (теплоемкости, энтропии и энергии Гельмгольца). Для корректной оценки энергии образования этих nanoструктур в рамках неэмпирических расчетов рассматривался учет их дисперсионной энергии. Расчеты проводились в рамках гибридного DFT+HF метода с использованием обменно-корреляционного функционала HSE06 и программы CRYSTAL14, в которой предусмотрено представление одноэлектронных периодических функций Блоха в виде линейных комбинаций атомных гауссовых орбиталей. Для учета межслоевого взаимодействия Ван-дер-Ваальса в объемном кристалле дисульфида вольфрама была использована полуэмпирическая поправка Гrimme.

Впервые рассчитанные неэмпирически дисперсионные кривые фононных частот свидетельствуют о структурной устойчивости WS<sub>2</sub> nanoслоев и нанотрубок. Анализ температурных зависимостей термодинамических функций, полученных в результате расчетов, указывает на заметные отклонения термодинамических свойств нанотрубок от свойств monoслоя: для теплоемкости при низких температурах, а для энтропии, наоборот, при высоких температурах. Впервые показано, что термический вклад в устойчивость WS<sub>2</sub> нанотрубок имеет заметную величину, особенно при малых диаметрах нанотрубок.

В качестве замечаний к квалификационной работе можно отметить следующие:

а) в методической части работы (вторая глава) отсутствует описание алгоритмов вычисления термодинамических свойств WS<sub>2</sub> nanoслоев и нанотрубок;

б) есть несколько замечаний по рисункам:

- следуя описанию программы CRYSTAL14, радиус W атома более чем в полтора раза превышает радиус атома серы, а на рисунках 1, 2, 4, 9, 11, 14 все наоборот, хотя в большинстве статей в международных научных журналах авторы следуют соотношению атомных радиусов в структурных моделях;
- на рисунках 2, 4, 11, 14 правильно отображается характер преимущественно ковалентной W-S связи, образующей сетку связей в nanoструктурах диоксида вольфрама, а на рисунке 9 дополнительно показаны слабые W-W и S-S связи, что усложняет восприятие моделей;
- в работе отсутствует ссылка на рисунок 4, ее как и сам рисунок разумно перенести на стр. 13, где рассматриваются соответствующие структуры TiS<sub>2</sub>, ZrS<sub>2</sub>, HfS<sub>2</sub> (4a) и MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> (4b);

в) в тексте есть несколько опечаток (например заголовок раздела 1.1), а также стилистических и терминологических шероховатостей.

Представленные результаты презентованы в апреле 2017 на международной конференции в Тарту, Эстония.

В целом, квалификационная работа **Коваленко Алексея Валерьевича** отвечает всем необходимым требованиям и заслуживает оценки **ОТЛИЧНО**.

Заведующий лабораторией компьютерного моделирования электронной структуры твердого тела  
22 мая 2017 г., Рига, Латвия

Доктор химии Ю. Жуковский