

**ОТЗЫВ официального оппонента
на (о) диссертацию(и) на соискание ученой степени
кандидата химических наук Куртиной Дарьи Андреевны
на тему: «Хиральные атомарно-тонкие структуры халькогенидов кадмия
и меди: синтез, морфология и оптические свойства»
по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.**

Кандидатская диссертация Куртиной Дарьи Андреевны посвящена исследованию способов получения и изучению функциональных свойств хиральных атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия и меди. Актуальность таких исследований обусловлена потребностью разработки новых типов материалов для поляризационно-чувствительной фотоники, квантовой оптики и криптографии. Сейчас для работы с устройствами и технологиями, использующими круговую поляризацию фотонов, необходимы сложные и дорогостоящие системы, включающие линейные поляризаторы и четвертьволновые пластины, что снижает их эффективность и затрудняет интеграцию. Использование хиральных полупроводниковых наноматериалов позволяет реализовать не только высокоэффективную поляризацию света и носителей заряда, но и открывает путь к миниатюризации приборов. В связи с этим тема диссертационной работы является **актуальной**.

В диссертации Куртиной Д.А. поставлена цель – создание в коллоидных системах хиральных атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия и меди с сильным диссимметричным взаимодействием с право- и лево-поляризованными фотонами. При достижении данной цели соискатель сосредоточил свои усилия на решении нескольких задач, а именно:

- 1) разработать и оптимизировать методики синтеза атомарно-тонких структур на основе CdSe (с толщиной 2 и 3 монослоя) и CdTe (толщиной 3 монослоя);
- 2) разработать воспроизводимые методики обмена органических лигандов на поверхности атомарно-тонких структур на основе халькогенидов кадмия, включая энантиомерно чистые хиральные лиганды;
- 3) разработать методики катионного обмена катионов кадмия на катионы меди (I) в атомарно-тонких структурах на основе селенида кадмия с сохранением двумерной морфологии и анионной подрешетки и изучение функциональных свойств полученных атомарно-тонких структур на основе селенида меди;
- 4) определить влияние условий синтеза на

морфологию, химический состав, кристаллическую структуру полученных наноструктур с использованием комплекса взаимодополняющих методов; 5) установить взаимосвязь оптических и хироптических свойств полученных наноструктур с их размерами, составом, морфологией и кристаллической структурой.

Сформулированная в диссертационной работе Куртиной Д.А. цель успешно достигнута, а поставленные задачи полностью решены с использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования, в том числе рентгеновской и электронной дифракции, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, ИК спектроскопии с Фурье преобразованием. Достоверность результатов обеспечена сопоставлением полученных данных с результатами анализа оптических и хироптических свойств комплексом спектроскопических методов (спектроскопия поглощения, спектроскопия люминесценции и возбуждения люминесценции, спектроскопия кругового дихроизма), что позволило получить большой объем новых интересных научных результатов. Все это позволяет утверждать, что диссертационная работа Куртиной Дарьи Андреевны отличается высокой степенью **достоверности и научной новизны**.

Диссертация Куртиной Д.А. построена по классической схеме, изложена на 128 страницах. Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. В литературном обзоре автор рассматривает структурные и оптические характеристики наноразмерных полупроводников типа A2B6, с акцентом на процессы формирования двумерных структур в коллоидных системах. Обсуждаются ключевые методы модификации поверхности наноструктур, включая замену органических лигандов, а также модификация кристаллической структуры с изменением состава полупроводникового ядра через катионный обмен. В заключительной части обзора литературы сформулированы выводы и поставлены задачи работы. Во второй части диссертации описаны методы получения образцов и их исследования. Третья часть посвящена изложению и

обсуждению полученных результатов. В последней части работы представлены заключение, выводы и список цитируемой литературы.

К несомненным достоинствам диссертационной работы Куртиной Дарьи Андреевны можно отнести следующее:

1. Разработаны воспроизводимые и масштабируемые методики синтеза атомарно-тонких наноструктур теллурида и селенида кадмия толщиной 2–3 монослоя и методики замены исходных лигандов олеиновой кислоты на поверхности на энантиомерные лиганды.

2. Исследована взаимосвязь структуры полученных соединений и хироптических свойств: в спектрах кругового дихроизма обнаружены пары полос противоположного знака, строго коррелирующие с экситонными переходами тяжелых и легких дырок (HH, LH) и спин-орбитальным переходом (SO) в спектрах поглощения. Получен максимальный фактор диссимметрии (2×10^{-2}) для HH-экситонов в наноструктурах толщиной 2 МС в метаноле. Обнаружена инверсия знака кругового дихроизма экситонных полос HH и LH в наноструктурах CdSe, покрытых L-стереоизомерами цистеина и N-ацетил-L-цистеина.

3. Изучено влияние диэлектрического экранирования на фактор диссимметрии индуцированной хиральности. Максимальный фактор диссимметрии отмечен для полосы LH⁺ в структурах, покрытых лигандами N-ацетил-L-цистеина.

4. На финальной стадии работы разработана методика катионного обмена для получения атомарно-тонких структур селенида меди с характеристиками вырожденного дырочного полупроводника на основе CdSe толщиной 2–3 монослоя. Показано сохранение атомарной толщины и свернутой морфологии наноструктур, а также покрытие хиральными лигандами. Проводимость полученных наноструктур подтверждена методом вольтамперометрии.

В целом, диссертационная работа Куртиной Дарьи Андреевны заслуживает самой высокой оценки, однако, к работе имеются следующие вопросы и замечания.

1. Текст диссертации прекрасно отредактирован и проиллюстрирован, однако содержит несколько неудачных выражений, например, «лиганды ... с

единственной электронной парой, которая координирует поверхностные атомы металлов» (с. 26), «...вводили 200 мкл селена в растворе триоктилфосфина» (с.33), «уксусный лиганд» (с.53).

2. В экспериментальной части приведены лишь краткие методики синтеза, которые не содержат результаты элементного анализа. На с. 115 говорится о качественном анализе состава методом рентгеновской флуоресценции для доказательства замещения кадмия на медь, однако каких-то количественных данных не приводится. Проводился ли элементный анализ продуктов синтеза и какими методами?

3. В работе также отсутствуют данные о значениях выхода реакций. Существуют ли дополнительные возможности по увеличению выхода?

3. Могут ли разработанные методики синтеза хиральных атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия и меди быть масштабированы? Есть ли какие-то представления о том, как можно утилизировать отходы? Понятно, что задача масштабирования синтеза требует дополнительного изучения.

4. Исходя из схем реакций 10 и 11, автор предполагает координацию карбоксилатных лигандов, однако в тексте диссертации зачастую пишется о координации соответствующих карбоновых кислот, например, «для замены лиганда олеиновой кислоты» (с.35), «при покрытии поверхности уксусной кислотой» (с.53), «лигандов на основе насыщенных карбоновых кислот» (с.55) и т.д. Координирующая способность карбоновых кислот и карбоксилатных анионов сильно отличается, поэтому возникает вопрос о влиянии кислотности среды на процессы синтеза и обмена лигандов. Как в работе контролировали и учитывали этот фактор?

5. Исследовались ли промежуточные продукты замещения кадмия на медь в соответствующих атомарно-тонких структурах халькогенидов?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют самой высокой оценки и значимости диссертационно работы Куртиной Д.А., не затрагивают сути результатов, выводов и положений, выносимых на защиту. Диссертационная работа Куртиной Д.А. по актуальности, новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом

имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Куртина Дарья Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
Заведующий Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их
основе
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»

ПРИХОДЧЕНКО Петр Валерьевич

24.11.2025

Контактные данные:

тел.: 7(495)7756585 (доб. 4-34), e-mail: prikhman@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»,
Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе
Тел.: +7(495)775-65-85; e-mail: info@igic.ras.ru