

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

Диссертация Куртиной Д.А. посвящена синтезу и исследованию хиральных наноматериалов, в качестве которых выбраны атомарно-тонкие структуры на основе халькогенидов кадмия и меди с энантиомерными лигандами на поверхности. Данные объекты относятся к числу полупроводниковых материалов, изучению оптических свойств которых продолжает уделяться в настоящее время самое пристальное внимание. Так, согласно одной из наиболее представительных библиографических баз данных SciFinder при поисковом запросе “CdSe OR CdTe AND optical” можно заметить, что в течение последних 10 лет по данной теме опубликовано более 10 тысяч статей и более 200 из них посвящены изучению именно хиральных свойств.

Актуальность проведенного исследования обусловлена необходимостью решения задач, связанных с созданием материалов с поддержкой спиновой поляризации для фотоники, квантовой оптики и квантовой криптографии, однако число таких материалов очень ограничено. Разработка и создание новых хиральных полупроводниковых наноматериалов представляет, таким образом, актуальную задачу химии твердого тела.

В качестве объектов исследования в работе были выбраны атомарно-тонкие структуры на основе селенида и теллурида кадмия толщиной в несколько атомных плоскостей с энантиомерными стабилизирующими лигандами на поверхности для создания хиральной структуры. Также в диссертации исследуются наноразмерные структуры селенида меди с подобной морфологией, полученные методом катионного обмена и обладающие электронной проводимостью. Основное внимание удалено исследованию взаимосвязей между составом, структурой и оптическими свойствами, а также изучению отклика синтезированных материалов при взаимодействии с циркулярно-поляризованным светом.

Работа изложена на 128 страницах, она включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть с описанием методик синтеза и методов

исследования, обсуждение результатов, заключение и выводы. В литературном обзоре дано описание структурных и оптических свойств наноразмерных полупроводников типа Al₂Si₆Ge₃, а также особенностях их образования в коллоидных растворах в условиях формирования двумерных систем. Рассмотрены основные пути модификации поверхности таких нанокристаллов путем замены поверхностных органических лигандов и модификации состава полупроводникового ядра с использованием реакций катионного обмена. В заключительном разделе сформулированы основные выводы по литературному обзору и изложены задачи диссертационного исследования. Экспериментальная часть посвящена изложению методик изготовления и исследования рассматриваемых материалов. Далее по тексту приводятся результаты исследования и их обсуждение.

В ходе выполнения работы автором были разработаны методики синтеза в коллоидных системах атомарно-тонких структур на основе CdSe и CdTe с протяжёнными латеральными размерами, а также воспроизводимые методики замены органических лигандов с карбоксилатной и тиолатной якорными группами на поверхности полученных структур. Основное внимание уделено обмену исходного лигандного слоя на энантиомерно чистые хиральные лиганда. Для модификации состава и последующего исследования электронной проводимости одного из образцов был проведен катионный обмен катионов кадмия в структуре CdSe на катионы меди (I) с сохранением двумерной морфологии и анионной подрешетки. С помощью комплекса методов изучено влияние условий синтеза на морфологию, химический состав, кристаллическую структуру полученных наноструктур. Особое внимание уделено определению взаимосвязи оптических и хироптических свойств, среди которых анализируются спектральное положение экситонных полос, степень их уширения, спектральное положение полос кругового дихроизма и фактор диссимметрии кругового дихроизма с размерами, составом, морфологией и кристаллической структурой полученных наноструктур.

При выполнении работы были использованы современные и доступные автору методы исследования включая рентгеновскую дифракцию (в том числе при малых углах), рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-Фурье спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную

микроскопию в режимах светлого поля и высокого разрешения, спектроскопию поглощения в УФ и видимой области, атомно-силовую микроскопию, спектроскопию люминесценции, а также кругового дихроизма. Согласованность данных, полученных различными методами, подтверждает **достоверность полученных результатов**. Выводы **обоснованы** результатами многочисленных взаимно дополняющих экспериментов и отвечают цели и задачам исследования.

Оценивая диссертационную работу Куртиной Д.А. в целом, следует отметить, что работа производит очень хорошее впечатление. Автором на высоком международном научном уровне выполнен большой объем экспериментальных исследований, который, по моему мнению, существенно превосходит требуемый при защите кандидатской диссертации. **Новизна и практическая значимость** отмеченных проведенных исследований не вызывают сомнений. Результаты исследований опубликованы в 9 статьях в рецензируемых научных журналах и из них 5 статьях в журналах из списка Q1 и 2-х из списка Q2. По работе имеются следующие замечания и рекомендации:

1. В диссертации убедительно показано, что часть нанолистов, например, CdSe в ходе экспериментов сворачивается в так называемые “наносвертки”. Информация об условиях их образования, по моему мнению, представляет существенный научный интерес для специалистов из многих областей химии твердого тела. В этой связи, полученный экспериментальный материал на эту тему выглядел бы более убедительно в случае представления его в виде таблицы с указанием для каждого из составов как условий получения таких наносверток, так и их морфологических и других характеристик.
2. В диссертационной работе речь идет о синтезе нанокристаллов с толщиной, например, 2 и 3 монослоя (МС). Однако в некоторых предшествующих публикациях авторов подобные объекты охарактеризованы значениями 2,5 и 3,5 МС. Данных вопрос относится не только к используемой терминологии, но и имеет важное значение при построении адекватной модели сворачивания нанолистов, поскольку при образовании наносверток большой вклад в их формирование вносит именно различие атомного состава на отдельных гранях нанолистов.

3. Важную информацию о структурно-химических особенностях подобных 2D наноматериалов можно получить из ИК-спектров в длинноволновой области при анализе полос поглощения фононов кристаллических решеток, а также из спектров комбинационного рассеяния. Однако, в работе не обсуждаются проблемы получения таких спектров для изучаемых образцов.

4. Известно, что некоторые нанотубулярные структуры могут проявлять энантиомерные свойства, обусловленные направлением сворачивания их планарных предшественников. В данной работе вклад подобных эффектов подробно не обсуждается и в этом плане у рассматриваемой тематики есть определенный потенциал для развития и построения более общей модели, объясняющей наблюдаемые эффекты.

5. Текст диссертации изложен четким и ясным научным языком, приведенные иллюстрации содержат наглядную информацию о полученных результатах. Однако, в работе имеется и некоторые количество опечаток. Так, на стр. 12 автореферата речь идет об “исчезновении полосы колебаний двойной связи 3020 см^{-1} ”, хотя на самом деле исчезает полоса поглощения валентных колебаний одного из типов С-Н связей. На рисунках 23, 25, 29, 30, 32, 33, 34 не обозначены численные значения максимумов наиболее информативных полос поглощения в ИК-спектрах, в подписях к рис. 36 дана информация о рисунках (а) и (б), но на самих рисунках нет таких обозначений и, более того, для предполагаемого рисунка (б) не совсем корректно указана размерность шкалы. На рис. 38 на микрофотографиях, видимо, ошибочно указана шкала масштаба в 100 нм, поскольку с учетом приведенной шкалы получается, что третья итерация не приводит к увеличению длины нанотрубок. На стр. 61 есть не совсем адекватная часть предложения “в которой вязнет игла микроскопа”. На стр. 111 приведены значения максимумов полос поглощения в ИК спектрах S-H (1735 см^{-1}) и C=O (2565 см^{-1}) групп, однако, очевидно, что численные значения в скобках следует поменять местами.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация 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,
профессор Кафедры химии твердого тела
Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
университет»

Толстой Валерий Павлович

21.11.2025

Контактные данные:

тел.: +7(906)2408078, E-mail: v.tolstoy@spbu.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена докторская диссертация:

02.00.21 – Химия твердого тела (Химические науки)

Адрес места работы:

198504, г. Санкт-Петербург, ст. Петергоф, Университетский проспект, д. 26,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт
химии, Кафедра химии твердого тела

Тел.: +7 (812) 363-67-22; e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Подпись профессора ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный

университет», доктора химических наук, главного научного сотрудника

В.П. Толстого удостоверяю: