

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертационной работе СЫЗГАНЦЕВОЙ Марии Алексеевны
«Влияние модификации электронной структуры металл-органических
каркасов на времена излучательной и безызлучательной электрон-дырочной
рекомбинации»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 1.4.4 –«Физическая химия»

Диссертационная работа Сызганцевой М.А. относится к области прикладной квантовой и вычислительной химии и посвящена теоретическому исследованию процессов электрон-дырочной рекомбинации в металл-органических каркасах (МОК) и выявлению механизмов, позволяющих влиять на эти процессы.

Химия метал-органических каркасных соединений сегодня представляет собой один из наиболее динамично развивающихся разделов химической науки. Число синтезированных МОК оценивалось в 2013 г. величиной 20 000, а к настоящему времени уже превысило 100 000. Эти уникальные структуры предлагают постоянно расширяющуюся базу знаний для широкого спектра применений. В их числе – хранение и транспортировка газов (водорода, метана, ацетилена), разработка пористых сорбентов, различные варианты катализа (в том числе электро- и фотокатализ, энантиоселективный катализ, и т.д.), ряд медицинских приложений (компьютерная томография, радиотерапия, транспорт лекарств). Исследования по оптимизированному дизайну, функционализации и стабилизации МОК на основе топологии, модулированного синтеза и стратегий постсинтетической модификации, позволили расширить семейство МОК за счет сложных, тщательно настроенных, рационально спроектированных структур.

В настоящее время исследователи МОК обратились к новым областям их применения для разработки хемосенсоров, батарей, суперконденсаторов, топливных элементов и других устройств, которые требуют некоторой комбинации электронной и ионной проводимости. Для разработки таких устройств уже недостаточно простых представлений, основанных на топологии МОК, а требуется детальное понимание особенностей их

электронного строения. Однако до настоящего времени эффективные теоретические подходы для описания таких систем отсутствовали. Разработка высокоэффективных протоколов для изучения МОК на основе теории функционала плотности обуславливает актуальность предпринятого Сызганцевой М.А. исследования, а полученные с использованием разработанных подходов данные, относящиеся к конкретным системам, безусловно, характеризуют его новизну.

Диссертационная работа Сызганцевой М.А. изложена на 142 страницах, включает 39 рисунков и 9 таблиц, список использованных источников насчитывает 120 наименований. Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, четырех глав, заключения, содержащего формулировки основных результатов и выводов, списков цитируемой литературы и используемых сокращений, а также Приложения, в которое вынесены параметры решеток исследованных МОК семейства MIL-125.

Во **введении** обоснована актуальность, новизна и оригинальности темы диссертационной работы, перечислены объекты исследования, описаны цель и задачи работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором можно выделить два раздела. Первый из них посвящен анализу пространственной и электронной структуры МОК и существующих подходов к их конструированию. В частности, приведены примеры широкого варьирования времени жизни носителей зарядов для различных типов структур и значительного изменения квантовых выходов люминесценции в зависимости от жесткости каркаса и типа гостевых молекул. Здесь же обсуждены методы теоретического описания МОК, обоснован выбор используемых в дальнейшем функционалов. Во втором разделе обсуждены подходы к описанию механизмов электронно-дырочной рекомбинации, описаны методы экспериментального исследования и теоретического моделирования соответствующих процессов, обозначены «узкие места» подходов с использованием методов неадиабатической ядерной динамики.

Используемые расчетные подходы детально описаны во **второй главе**. Ключевым разделом этой главы, предопределившим успешность предпринятого Сызганцевой М.А. исследования, является разработка высокоэффективного протокола расчетов динамических траекторий, обеспечивающего кратное по сравнению со стандартной вычислительной процедурой уменьшение ресурсоёмкости и демонстрирующего блестящее

согласие с экспериментом при оценке скорости безызлучательной рекомбинации в MIL-125-NH₂.

В третьей главе рассмотрено влияние замещения металлов в узлах решетки и функционализации лигандов на ключевые параметры электронной структуры МОК. На примере серии допированных металлами MIL-125-NH₂ и UiO-66-NH₂ продемонстрирована возможность смещения валентной зоны и зоны проводимости, оценено влияние концентрации допанта на величину этого смещения. Полученные результаты показывают возможности допирования как инструмента тонкой настройки электропроводящих свойств МОК. Привлекательной частью этого раздела является подтверждение согласия теоретических оценок с экспериментальными характеристиками специально синтезированных МОК, полученных при допировании MIL-125-NH₂ трех- и четырехзарядными ионами ванадия и допировании UiO-66-NH₂ ионами Nb⁵⁺.

Исследование изменений в зонной структуре МОК при модификации лигандного остова и боковых групп лиганда показало, что энергетические характеристики лиганда удовлетворительно коррелируют с энергетическими уровнями МОК, однако использовать их для предсказания абсолютных значений следует с большой осторожностью.

Четвертая глава содержит собственно результаты моделирования процессов рекомбинации в МОК. Именно это исследование заявлено в качестве тематики диссертационной работы и именно на его результатах сформулированы основные выводы.

В ходе отработки методики обсуждено существенное расхождение между предсказываемыми и экспериментально наблюдаемыми временами рекомбинации в UiO-66-NH₂, на основании чего сделано смелое предположение о том, что в наблюдаемый в экспериментальной работе процесс с характеристическим временем в 1,5 пс относится к релаксации горячих электронов, а не к электро-дырочной рекомбинации с переходом в основное электронное состояние. Для легированного МОК оценки вновь различаются на порядок, и здесь автор указывает уже иные возможные причины расхождения. Тем не менее, выполненные расчеты убедительно демонстрируют, что преобладающим является безызлучательный канал рекомбинации. Для МОК, содержащих тяжелые металлы, время жизни носителей зарядов уменьшается, предложены способы блокировки безызлучательного канала рекомбинации. К сожалению, эти рекомендации

(пока) не подкреплены расчетом. В заключительной части главы рассмотрено влияние модификации лиганда и обсуждены возможности настройки МОК.

В целом, работа Сызганцевой М.А. представляется яркой и убедительной демонстрацией возможностей современной теоретической химии в решении актуальных фундаментальных и прикладных задач. Рейтинг научных журналов, в которых опубликованы основные статьи по теме работы, отражает высокий научный уровень выполненного Сызганцевой М.А. исследования. Автореферат в целом соответствует содержанию диссертации.

По представленной работе есть несколько замечаний:

1. В главе 3 при построении корреляционных зависимостей используются энергии граничных орбиталей в сопоставлении с границами электронных зон исследуемых МОК. Те и другие рассчитаны с использованием функционала PBE. В связи с этим возникают два вопроса. Во-первых, насколько оправдан этот выбор функционала? В разделе 3.2.4 показано, что положение края валентной зоны, найденное с использованием PBE, завышено на 0,6–0,7 эВ. В недавней работе Rosen et al. [*npj Comput Mater* **8**, 112 (2022)] с использованием представительного набора 10720 МОК продемонстрировано, что и ширина запрещенной зоны в этом приближении завышена на ~1 эВ. Второй вопрос связан с оценкой потенциалов ионизации и сродства к электрону: насколько справедливо использование энергий орбиталей Кона-Шема и изменяются ли найденные корреляции при расчете этих характеристик методом дельта-ССП?
2. В работе предложен оригинальный подход к вычислению коэффициентов неадиабатического взаимодействия, основанный на редуцировании активного пространства. Проверилось ли согласие результатов такого подхода с данными полного расчета, хотя бы и для систем меньшей размерности?

Остальные замечания не носят принципиального характера и связаны с оформлением диссертационной работы.

3. Основу текста диссертационной работы составляет перевод оригинальных статей соискателя с английского на русский. К сожалению, компьютерный перевод без должного вычитывания приводит к конструкциям вроде «Абсолютное положение ТФК на краю валентной зоны» (стр. 88), «может свидетельствовать в пользу гипотезы об

окончании поверхности металла в семействе U_{iO-66} » (там же), и т.п. В результате исходный англоязычный текст оказывается гораздо легче для восприятия, чем текст, полученный при переводе.

4. Положение усугубляется тем, что при переносе в диссертационную работу из текста оказываются изъятыми некоторые пояснения, вследствие чего не всегда понятно, что именно изображено на картинках. Величины, приводимые в таблицах не всегда исчерпывающе обозначены (например, что такое E в табл. 8?). В табл. 5 наряду с русскоязычными тэфф и тэксп присутствуют англоязычные τ и τ_{ng} – ни одно из обозначений в заголовке таблицы не расшифровывается.
5. Хочется какой-то стабильности, хотя бы в области используемой терминологии. На стр. 14 через строчку использованы два написания: «Металл-органические каркасы» и «Металлорганические каркасы», наряду с аббревиатурой НВМО на стр. 85 вдруг появляется НСМО, а на стр. 91 появляется ещё и НОСО–i, и проходит какое-то время, пока читатель поймет, что это застрявшая при переводе англоязычная аббревиатура Highest Occupied Crystal Orbital. Размер активного пространства из 10 орбиталей при расчете траекторий молекулярной динамики на стр. 91 обозначен как (2×5), в оригинальной статье – как (5×5); далее на стр. 114 указано, что (3×3) обозначает пространство из шести (трех занятых и трех вакантных) орбиталей.
6. Имеются опечатки (например, «связанны», стр. 58, «в простаранстве», стр. 95, «похожы», стр.91) и неудачные конструкции, например: «Большинство МОКов по такому параметру как ширина запрещённой зоны являются проводниками и диэлектриками» (вообще-то большинство материалов, а не только МОК, являются проводниками или диэлектриками).
7. Список использованных источников оформлен с многочисленными нарушениями ГОСТ. Более того, копирование ссылок из англоязычных статей приводит к появлению англоязычных названий у российских изданий, как в случае [39].

Указанные замечания не снижают значимости и общей положительной оценки диссертационной работы М.А. Сызганцевой. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (физико-математические науки) в пп. 1,10–12, а также критериям, определенным пп.

2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Работа оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Соискатель Сызганцева Мария Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4- «Физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, зав. лабораторией квантовой химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», профессор

Витковская Надежда Моисеевна

И

7



Контактные данные:

Тел.: +7(395)252-12-11

E-mail: vita@cc.isu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация:

02.00.03 – Органическая химия

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

664003, Сибирский федеральный округ, Иркутская область, г. Иркутск, улица Карла Маркса, 1, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», лаборатория квантовой химии.