

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата физико-математических наук**  
**Сызганцевой Марии Алексеевны**  
**на тему: «Влияние модификации электронной структуры металл-**  
**органических каркасов на времена излучательной и безызлучательной**  
**электрон-дырочной рекомбинации»**  
**по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»**

**Актуальность темы.** Функциональные материалы с заданными свойствами являются основой развития инновационных технологических процессов. В этой связи, наблюдается экспоненциальный рост исследований, направленных на рациональный дизайн и разработку эффективных путей создания таких носителей.

Примером высокоупорядоченных функциональных материалов являются металл-органические каркасы (МОК) представляющие собой относительно новый класс гибридных нанопористых координационных полимеров. Матрицы МОК отличаются набором уникальных свойств, отличающих их от пористых материалов иной природы - неорганических (цеолиты, мезопористые силикаты) и углеродных - (активированные угли, графен, углеродные нанотрубки). К этим свойствам относятся чрезвычайно высокая удельная поверхность и пористость, низкая кристаллическая плотность, настраиваемая геометрия и функциональность пор в сочетании с разнообразным химическим составом. Рациональный дизайн металл-органических каркасов осуществляется путем подбора неорганических и органических блоков – ионов или малых кластеров металлов и полифункциональных органических лигандов - линкеров, образующих их структуру. Возможными путями модифицирования структурных, композиционных, морфологических и текстурных свойств материалов МОК является их пост-синтезное модифицирование путем введения

дополнительных функциональных групп в органические линкеры или неорганические узлы (ионы металлов, чаще всего, в оксидном окружении), заменой определенной доли ионов металлов или органических линкеров на ионы металлов или органических линкеров иного вида, соответственно. Эффективной стратегией тонкой настройки физико-химических характеристик материалов МОК под конкретный технологический процесс является использование их пор как свободного физического пространства для введения в них функциональных «гостевых» молекул или частиц согласно одностадийному темплатному синтезу или двухстадийному подходу (пост-синтезное модифицирование).

Благодаря собственным физико-химическим характеристикам, материалы МОК интенсивно исследуются для возможного практического применения в адсорбции и разделении жидкостей и газов, катализе, создании сенсорных устройств, биомедицине и фотовольтаике. Они служат также основой для создания функциональных композитов, в том числе, мембранных материалов различного вида и фильтров для разделения жидкостей и газов.

Помимо этого, высокоупорядоченные кристаллические материалы МОК являются удобными моделями для изучения фундаментальных взаимосвязей «структура-физико-химические характеристики» «структура-функциональные свойства».

Стоит отметить, что до недавнего времени, новые структуры МОК синтезировали согласно эмпирическим подходам, методом «проб и ошибок», а их физико-химические и функциональные свойства было сложно прогнозировать.

Разработка расчетных методов моделирования гибридных пористых материалов на молекулярном уровне (например, разработка Ж. Ферей методологии автоматической сборки вторичных строительных единиц, AASBU) позволяет оптимизировать собственные физико-химические характеристики металл-органических каркасов, создает основу для рационального дизайна и создания новых структур МОК с заданными

физико-химическими и функциональными свойствами. Так, были моделированы структуры МОК с максимально возможной удельной поверхностью и размером пор.

В фундаментальном отношении, методы моделирования позволяют также определять основополагающие взаимосвязи между электронной структурой материалов МОК и их физико-химическими и функциональными свойствами, в частности, пути переноса заряда в металл-органических каркасах. Такие взаимосвязи имеют ключевое значение для перспектив использования функциональных материалов МОК для задач фотовольтаики, фотокатализа, оптоэлектроники и создании сенсорных устройств.

В этой связи, актуальность диссертационной работы Сызганцевой М.А., направленной на систематическое теоретическое исследование и установление закономерностей формирования электронной структуры МОК и разработку способов определения методами квантовой химии физико-химических характеристик металл-органических каркасов

**Обоснованность** научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы связана с проведением теоретическом исследований, лежащих в их основе, на высоком уровне. Полученные данные согласуются как между собой, так и с известными теоретическими положениями других авторов, опубликованных для аналогичных объектов исследования. Помимо этого, научные положения и выводы, сформулированные в диссертационной работе Сызганцевой М.А., прошли апробацию в виде устных докладов, представленных автором на международных конференциях.

**Достоверность результатов диссертационной работы.** Достоверность полученных результатов, интерпретация и выводы, сделанные на их основе, не вызывают сомнения. Они связаны с адекватностью выбора квантово-химических расчетных методов поставленным задачам. Научные результаты получены с применением комплекса известных и проверенных международной практикой методологии моделирования в рамках теории

функционала плотности (DFT) с использованием современного программного обеспечения, включая программные пакеты CP2K, Quantum Espresso, VASP, ASE и Phonopy. Экспериментальная валидация полученных результатов проводилась в лаборатории молекулярного моделирования Лозаннской политехнической школы.

На каждом этапе диссертационного исследования проводилось сопоставление полученных данных с теоретическими и экспериментальными результатами других исследователей.

Научные результаты, полученные в данной работе, их интерпретация и выводы обсуждались на российских и международных научных конференциях.

Основополагающий вклад автора в проделанную работу также бесспорен.

**Новизна** научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе Сызганцевой М.А., связана с выявлением закономерностей рекомбинации «электрон-дырка» в материалах МОК. Впервые разработана методология расчета характеристических параметров процесса излучательной и безызлучательной рекомбинации «электрон-дырка» в материалах МОК, а также предложены и разработаны подходы для вычисления времен этого процесса.

Внесен определенный вклад в разработку подходов к рациональному дизайну материалов МОК с заданной электронной структурой. Теоретически обоснованы методы модифицирования электронной структуры МОК путем варьирования состава органических линкеров и неорганических узлов.

На примере матриц МОК вида UiO-66 установлено влияние иона металла – неорганического узла каркаса на основные колебательные каналы безызлучательной рекомбинации. В свою очередь, на примере структур вида MIL-125 определено влияние замещения органических линкеров в этой металл-органической структуре на изменения времени жизни носителей заряда и рекомбинационных каналов на примере производных МОК. В частности, продемонстрирована возможность реализации тонкой настройки

скоростей рекомбинации «электрон-дырка» путем введения соответствующих функциональных групп в органическом линкере.

Диссертационная работа Сызганцевой М.А. способствует разработке теоретической и вычислительной базы для систематического моделирования динамики заряда в возбужденном состоянии и процессов рекомбинации «электрон-дырка» в матрицах МОК.

Таким образом, разработанные в диссертационной работе подходы позволяют регулировать физико-химические характеристики материалов МОК предсказуемым образом, а следовательно - и их функциональные свойства для потенциального практического применения в инновационных приложениях.

Достоинством диссертации является тщательность выполнения на высоком теоретическом уровне с применением представительного набора современных вычислительных методов и с задействованием сверхвысокопроизводительных вычислительными ресурсами. Следует отметить логичность изложения диссертационной работы. В каждом разделе диссертации приводятся ссылки на публикации и отмечается доля участия автора.

По диссертации имеются следующие замечания.

1. Введение. При указании состава материалов МОК стоит придерживаться терминов «неорганические и органические строительные блоки» или «неорганические узлы и органические линкеры». В отечественной литературе используется также термин «элементарные строительные единицы» (аналогично цеолитам). В англоязычной литературе используется также определение “Metal center” («металлический (координационный) центр»). Термин «металлические узлы» или «металлические части» является неверным. В матрицах МОК с карбоксилатными линкерами, неорганические узлы представляют собой ионы металлов в оксидном окружении за счет координированных карбоксильных групп.

2. Там же. «Несмотря на широкое исследование механических свойств МОК, их физико-химические свойства, обусловленные электронной структурой, изучены недостаточно.» Стоит пояснить, что автор имеет в виду. Какие именно механические свойства МОК подразумеваются, механическая прочность? К настоящему времени, имеется большое число публикаций, связанных с исследованием физико-химических свойств материалов МОК, которое значительно превышает количество работ, в которых оцениваются механические свойства этих носителей.

3. Во Введении приводится одно из определений МОК «механо-потенциальные пористые изделия с большим соотношением объёма и внутренней поверхности». Это определение является неверным. МОК представляют собой металл-органические координационные полимеры или гибридные нанопористые материалы с низкой кристаллической плотностью за счет высокой пористости - большого объема пор – и высокой удельной поверхности.

4. Также стоит пояснить утверждение «Порой вновь синтезируемый МОК демонстрировал уникальные физико-химические свойства, но их природа не находила объяснения из-за недостаточной проработанности теории». Без дополнительных комментариев оно не соответствует действительности. К настоящему времени число синтезированных структур МОК приближается к 70 000. Для многих из них определены и проанализированы физико-химические характеристики.

5. С.7. В работе была поставлена задача «предложить подходы к целевой модификации электронной структуры МОК, с помощью изменения состава органических лигандов и металлических узлов.» Эту задачу стоило бы сформулировать более конкретно. Стратегии модулирования и оптимизации структуры и состава МОК в процессе синтеза и пост-синтезного модифицирования исследуется свыше 10 лет. В литературе имеется большое количество примеров такого модифицирования, которое проводится в процессе синтеза за счет рационального подбора неорганических и

органических строительных блоков или путем пост-синтезного модифицирования путем введения новых функциональных групп в органические линкеры и неорганические узлы каркаса или замещения, как правило, определенной фракции органических линкеров или ионов металлов в составе неорганических узлов на соответствующие линкеры или ионы металлов иного вида

6. Рис. 1. Стоит расшифровать обозначение Cu-pdw: Cu–paddle wheel, «гребное колесо».

7. Согласно С. Китагава МОК определяют не как «мягкую материю» а как «мягкие кристаллы, soft crystals».

8. С. 59. Для анализа структуры МОК используется чрезмерно формальный подход., Неорганические узлы в составе металл-органических каркасов не являются оксидами. Речь идет о ионах металлов в оксидном окружении. В этом случае, с ионом металла координируется кислород в составе карбоксильной группы с соответствующим перераспределением электронной плотности.

9. С. 80. Для анализа структуры металл-органических каркасов стоит использовать помимо понятия «жестких» и «мягких» заместителей, больше характерного для неорганической химии, понятия «электронодонорных» и «электроноакцепторных» заместителей или функциональных групп, а также делокализации электронов и индукционного/мезомерного эффектов, которые применяются для анализа электронной структуры органических соединений.

10. Каким именно образом теоретические выводы диссертационной работы относительно расчетных физико-химических характеристик МОК подтверждались экспериментально?

11. Рис. 19. Используется аббревиатура «МОФ», а в подписи – «МОК». Что подразумевается под понятием «кривизна»?

12. «Рычаги для изменения электронной структуры» является неудачным выражением.

13. Аббревиатура МОКП расшифровывается как «металл-органические координационные полимеры».

14. Автореферат. С. 20. «Соответствующие дыхательным модам дыхания кластера». Поясните, пожалуйста. Речь идет о дыхательном эффекте каркаса, обусловленном его гибкостью?

**Заключение.** Высказанные замечания не являются существенными, не снижают значимость проведенного диссертационного исследования и не влияют на общую высокую оценку данной работы, которая должна вызывать значительный интерес у специалистов как в области моделирования, направленного дизайна и физико-химической характеристики структур МОК различных видов, так и в других областях, таких как материаловедение. Результаты диссертационной работы Сызганцевой М.А. могут найти применение при разработке функциональных материалов на основе МОК для задач фотовольтаики, фотокатализа, оптоэлектроники и создании сенсорных устройств, а также могут быть рекомендованы для включения учебные пособия и методические разработки для студентов профильных ВУЗов.

Из представленной диссертационной работы и автореферата следует, что поставленная диссертантом цель выполнена. Автореферат и публикации в международных высокорейтинговых журналах (шесть статей), индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, и рекомендованных экспертным советом ВАК, полностью отражают содержание работы, выводы соответствуют экспериментальным данным и обоснованы диссертантом.

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» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6

Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Сызганцевой М.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, Ведущий научный сотрудник

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Лаборатория разработки и исследования

полифункциональных катализаторов № 14

ИСАЕВА Вера Ильинична

28 Ноября 2022

Контактные данные:

тел.: 7 , e-mail: v

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.4. – Физическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47,

ИОХ РАН

Подпись сотрудника ИОХ РАН д.х.н., в.н.с. Исаевой В.И. заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН

К.х.н.



Коршевец И.К.

28 Ноября 2022