

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Родионовой Евгении Валерьевны
«Исследование влияния сопряжения р-электронов в углеродных нанотрубках на
их эмиссионные свойства»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4-Физическая химия.

Тематика диссертационной работы Е. В. Родионовой связана с исследованием одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), которые представляют собой исключительно интересные объекты, как с точки зрения теории электронного строения наносистем, так и в плане потенциальных применений. Открытые в конце XX века (*Nature (London)* 1993, 363, 603-605, 605-607), ОУНТ очень быстро привлекли внимание исследователей благодаря своим уникальным механическим (прочность на растяжение), физическим (высокие электрическая проводимость и плотность тока, полупроводниковые и эмиссионные свойства) и химическим (абсорбционная способность) характеристикам, которые обусловлены особенностями их атомной структуры. В последние годы повышенный интерес к ОУНТ связан с широкими перспективами их использования в наномеханике и наноэлектронике, а также в качестве химических сенсоров и добавок в композиты. В мире ежегодно публикуется более тысячи научных статей, посвященных изучению ОУНТ. Таким образом, тематика диссертации Е. В. Родионовой, несомненно, **важна и актуальна**.

Несмотря на большое число опубликованных расчетов электронного строения ОУНТ, в литературе редко встречаются работы, где разнообразные нанотрубки и их фрагменты были бы изучены на одном уровне теории. Уникальные свойства таких систем во многом определяются спецификой взаимодействий между валентными р-электронами атомов углерода, расположенных на искривленной поверхности ОУНТ. Поэтому вполне оправданной выглядит постановка цели диссертационного исследования, которая заключается в изучении закономерностей р-электронного сопряжения в ОУНТ и его влияния на строение и эмиссионные свойства нанотрубок.

Диссертация состоит введения, четырех глав основного содержания, заключения, списка литературы, содержащего 207 наименований. Текст изложен на 159 страницах, включая 55 рисунков и 9 таблиц. Во введении автор обосновывает актуальность проводимых исследований, формулирует цель и задачи работы, излагает свои представления о новизне и практической значимости полученных результатов. Первая глава посвящена анализу литературных данных, касающихся ароматичности органических и углеродных систем разной топологии, а также эмиссионных свойств УНТ. Во второй главе кратко рассмотрены квантово-химические методы и пакеты программ, используемые в работе при моделировании объектов исследования.

В Главе 3 диссертации автор приводит результаты изучения особенностей сопряжения р-электронов в линейных и цилиндрических молекулярных системах, которые можно рассматривать как структурные элементы УНТ. В качестве модельных молекул с π -электронным сопряжением были выбраны линейные all-транс - и all-цис-полиены, а моделями

цилиндрических цепочек стали циклические all-транс- и all-цис-полиены. Расчеты были проведены на сравнительно низком уровне теории (метод Хартри-Фока с использованием базисного набора 3-21G), но это, видимо, связано с необходимостью последующего сравнения с фрагментами ОУНТ, содержащими большое число атомов, которые было сложно рассчитать на более высоком уровне из-за ограниченных вычислительных возможностей, доступных автору. Полученные расчетные данные описывают влияние длины полиенов на энергию взаимодействия атомов в системе («энергия стабилизации»), альтернирование длин С-С-связей и энергетическую щель между граничными орбиталями. Аналогичные характеристики были получены для ОУНТ различной хиральности и протяженности. Интересно, что в ряде случаев зависимости энергетических параметров от структурных имеют немонотонный характер. Автор отмечает, что в изученных системах «возникают вакантные МО со специфической локализацией электронной плотности в торцевых плоскостях цилиндрического углеродного остова» и не совсем корректно связывает их появление с *in-plane*-электронным сопряжением (которое на самом деле имеет отношение к валентным уровням, а не ридберговским орбиталям, приведенным в диссертации). Эти вакантные орбитали названы «эмиссионными молекулярными орбиталями» («ЭМО»). Здесь же анализируются результаты моделирования ОУНТ, модифицированных за счет присоединения атомов фтора к нанотрубкам.

Четвертая глава посвящена квантово-химическим исследованиям эмиссионных свойств ОУНТ. Показано, что энергия «ЭМО» существенно понижается при наложении внешнего электрического поля, достигая уровня энергии занятых МО (валентной зоны) при определенных значениях напряженности. Проведены оценки таких критических значений напряженности поля для трубок различной хиральности и протяженности. Сделано предположение об участии «ЭМО» в полевой эмиссии электронов, которое в принципе согласуется с общими представлениями о характере изменения эмиссионных характеристик ОУНТ при варьировании их структурных параметров. Выполнен анализ распределения атомных зарядов ОУНТ в электрическом поле и влияния угла расположения оси ОУНТ по отношению к вектору напряженности поля на эмиссионные свойства нанотрубок. В заключительной части главы рассмотрена зависимость энергий МО для модифицированных ОУНТ, в которых часть атомов углерода замещена на азот. В заключении приводятся выводы, основанные на интерпретации и обобщении результатов, полученных в рамках применявшегося в работе уровня теории.

В целом, материалы диссертационной работы показывают, что автором с использованием современного программного пакета для квантово-химических расчетов (*Firefly*) выполнен большой объем вычислений для ОУНТ различной хиральности и их фрагментов – циклических и линейных полиенов разного размера. Охарактеризованы закономерности влияния длины цис- и транс-полиенов на альтернирование межатомных расстояний С-С и величину энергетической щели ($E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$). Выполнен орбитальный анализ, показавший присутствие низколежащих диффузных вакантных уровней в циклических цис-полиенах малого диаметра. Показано, что диффузные вакантные МО, локализованные вблизи торцов ОУНТ («ЭМО»), существенно изменяют свою энергию при наложении внешнего электрического поля и могут участвовать в полевой эмиссии электронов. Интересные расчетные данные были получены при моделировании ОУНТ,

модифицированных за счет присоединения атомов фтора или замещения углерода азотом. Все это указывает на достаточное количество элементов научной новизны в полученных в работе результатах. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4-Физическая химия. Достоверность найденных закономерностей определяется единым подходом и уровнем теории, использованным для наносистем различного строения, а также грамотным использованием надежного пакета программ для квантово-химических расчетов. Она подтверждается публикациями в авторитетных международных журналах (*Carbon, Applied Surface Science*), которые также свидетельствуют о высокой научной значимости результатов работы.

В то же время, при анализе диссертации и автореферата появляется ряд достаточно серьезных вопросов и замечаний.

1) Распределение материала по тексту диссертации, трудно назвать оптимальным. Литературный обзор (Глава 1) занимает такой же объем, как и взятые в сумме Главы 3 и 4, где изложены результаты работы и их обсуждение. При этом автор очень большое внимание уделяет обзору литературы по общим аспектам ароматичности (§ 1.1-1.3 Главы 1), но не ссылается на работы, которые посвящены конкретным вопросам, имеющим непосредственное отношение к теме диссертационного исследования. В качестве примеров можно привести такие статьи, как:

A. Rochefort, D. R. Salahub, P. Avouris, Effects of Finite Length on the Electronic Structure of Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 641-646;

C. H. Choi, M. Kertesz, A. Karpfen, The effects of electron correlation on the degree of bond alternation and electronic structure of oligomers of polyacetylene, *J. Chem. Phys.*, 1997, 107, 6712-6721;

K. N. Houk, P. S. Lee, M. Nendel, Polyacene and Cyclacene Geometries and Electronic Structures: Bond Equalization, Vanishing Band Gaps, and Triplet Ground States Contrast with Polyacetylene. *J. Org. Chem.*, 2001, 66(16), 5517-5521;

Y. Matsuo, K. Tahara, and E. Nakamura, Theoretical Studies on Structures and Aromaticity of Finite-Length Armchair Carbon Nanotubes, *Org. Lett.*, 2003, 5, 18, 3181-3184;

T. Yumura, D. Nozaki, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijim, K. Yoshizawa Quantum-size effects in capped and uncapped carbon nanotubes, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, 2006, 102, 71-91;

A. Mañanes, F. Duque, A. Ayuela, M.J. López, J.A. Alonso, J. A., Half-metallic finite zigzag single-walled carbon nanotubes from first principles. *Phys. Rev. B*, 2008, 78(3), 035432.

D. Sadowsky, K. McNeill, C.J. Cramer, Electronic structures of [n]-cyclacenes (n = 6-12) and short, hydrogen-capped, carbon nanotubes. *Faraday Discuss.*, 2010, 145, 507-521. doi:10.1039/b906882a

Y. Matsuda, J. Tahir-Kheli, W. A. Goddard, Definitive Band Gaps for Single-Wall Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 2946-2950;

N. Toriumi, A. Muranaka, E. Kayahara, S. Yamago, M. Uchiyama, In-Plane Aromaticity in Cycloparaphenylene Dications: A Magnetic Circular Dichroism and Theoretical Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 1, 82–85

J. Gu, W. Wu, D. Danovich, R. Hoffmann, Y. Tsuji, S. Shaik, Valence Bond Theory Reveals Hidden Delocalized Diradical Character of Polyenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(27), 9302–9316.

A. Perez-Guardiola, R. Ortiz Cano, M.E. Sandoval-Salinas, J. Fernandez-Rossier, D. Casanova, A.J.J. Perez-Jimenez, J.-C. Sancho-Garcia, From Cyclic Nanorings to Single-Walled Carbon Nanotubes: Disclosing the Evolution of their Electronic Structure with the Help of Theoretical Methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 2547-2557;

G. Monaco, E. L. T. Scott, R. Zanasì, Reversal of Clar's Aromatic-Sextet Rule in Ultrashort Single-End-Capped [5,5] Carbon Nanotubes, *ChemistryOpen*, 2020, 9, 616;

Q.-H. Guo, Y. Qiu, M.-X. Wang, J.F. Stoddart, Aromatic hydrocarbon belts. *Nature Chemistry*, 2021, 13(5), 402–419.

В указанных статьях рассматриваются вопросы, касающиеся строения полиенов и УНТ, аналогичных или близких по структуре к объектам диссертационного исследования, а уровень расчетов зачастую выше, чем в рецензируемой работе. Там содержатся и экспериментальные данные по оценке энергетической щели УНТ, с которыми следовало сравнить рассчитанные в работе величины ΔE .

2) В Главе 2 диссертации кратко описаны общеизвестные основы методов Хартри-Фока и DFT, а также возможности программного пакета Firefly, используемого автором для вычислений. Однако в тексте нет раздела, посвященного методологии проведенных квантово-химических исследований. Поэтому во многих случаях возникают вопросы, касающиеся расчетных результатов.

Так, в § 3.1. не ясно, рассчитывались ли колебательные частоты полиенов. Проверяться ли волновая функция на стабильность (известно, что для полиенов большой длины и УНТ состояния с открытой оболочкой имеют более низкую энергию)? Как соотносятся между собой результаты расчетов структурных параметров полиенов (рис.3.3 диссертации) и данные, полученные ранее на более высоком уровне теории (см., например, *J. Chem. Phys.*, 1997, 107, 6712-6721, *J. Org. Chem.* 2001, 66, 5517–5521)?

Из текста диссертации не понятно, откуда бралась «оптимизированная геометрия фрагментов ОСУНТ соответствующего вида и индекса хиральности» (с. 78 дисс., с.9 автореф.). Как определялась «поверхность цилиндра», на которой размещались атомы Н (с. 78 дисс., с.8 автореф.)? Почему расположение этих атомов нельзя было оптимизировать, «заморозив» атомы углеродного остова?

3) Ряд существенных недостатков касается орбитального анализа, приведенного в диссертации. Приведенные на рис.3.5 дисс. низшие вакантные орбитали (НВМО) циклических полиенов – это типичные ридберговские р-орбитали. Такие орбитали присутствуют в структуре МО любой многоатомной молекулы, но их расчетная энергия крайне чувствительна к выбору базисного набора. Использование малого базисного набора в сочетании с

диффузными функциями приводит к существенному понижению энергии таких МО. Поэтому утверждать, что «НВМО пространственных циклических цис-полиенов локализуется в областях над основаниями цилиндра рассматриваемого углеродного каркаса» (с.75 дисс.) можно только в рамках упрощенной модели, построенной с использованием очень ограниченного базиса атомных волновых функций. При использовании более широкого базиса ридберговские МО сместятся в область высоких энергий, а НВМО рассмотренных циклических полиенов будут по форме напоминать орбитали линейных аналогов, как это имеет место для $m=14$ (рис.3.5 дисс.).

Судя по формам граничных поверхностей, ридберговскую природу имеют и «эмиссионные МО», приведенные на рис. 3.12, 4.3 дисс. и рис.8 автореф, которые расположены у торцов УНТ. С точки зрения состава, ридберговские МО образованы атомными орбиталями с более высокими главными квантовыми числами, чем орбитали валентной оболочки. Поэтому нет оснований для их ассоциации с in-plane сопряжением, в котором участвуют занятые валентные АО (с.86 дисс., с.14 автореф.). Автор полагает, что «при in-plane сопряжении во внутренней полости УНТ создается повышенная концентрация электронов. Увеличивающееся межэлектронное отталкивание «выталкивает» электроны из нанотрубки, тем самым минимизируя полную энергию» (с.14 автореф.). Но эти рассуждения неприменимы к рассматриваемым «ЭМО», поскольку речь идет о вакантных орбиталях, где электронов нет. Поэтому предложенное «объяснение существования в энергетическом спектре углеродных нанотрубок вакантных молекулярных орбиталей, названных эмиссионными» (вывод 3, с.19 автореф., с. 133 дисс.) нуждается в корректировке. «Специфический» вид граничных поверхностей рассматриваемых МО обусловлен диффузной природой ридберговских уровней атомов углерода и геометрическим строением УНТ, сочетающим наличие поперечных нанолент со значительным продольным размером системы.

4) Автор вполне логично предполагает, что «ЭМО» могут участвовать в процессах полевой эмиссии электронов из УНТ. Проведенные расчеты зависимости энергии МО от напряженности электрического поля (§ 4.2. дисс., с.15-16 автореф.) хорошо согласуются с этим. Однако называть такое предположение новой «теорией полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок» (с.6 дисс., с. 4 автореф.) пока рано. Данная «теория» базируется на расчетах довольно низкого уровня. Сравнение с экспериментом основано на «экстраполяции зависимостей ($\varepsilon(\text{ЭМО1}) = \varepsilon(\text{ВЗМО}) = f(l_i)$ степенными функциями» (с. 115 дисс., с.16 автореф.). Однако, помимо не совсем корректной записи самой функции (что здесь является функцией от длины УНТ?), в работе нет никакой информации о деталях такой экстраполяции. Вероятность того, что на основе расчетных данных для УНТ нанометрового размера можно надежно спрогнозировать параметры для нанотрубок с длиной на 3 порядка больше (в диссертации – 5 мкм), невелика. Следует отметить, что весьма схожий подход уже использовался для ОСУНТ более 10 лет назад (см. A. Mañanes, F. Duque, A. Ayuela, M.J. López, J.A. Alonso, J. A., Half-metallic finite zigzag single-walled carbon nanotubes from first principles. *Phys. Rev. B*, 2008, 78(3), 035432). В данной статье была выявлена и диффузная вакантная МО, локализованная у торца УНТ. Там же исследована и зависимость энергий МО от напряженности электрического поля.

5) Автор уделяет большое внимание определяющей роли in-plane сопряжения p-электронов в выявленных эффектах. С другой стороны, никаких энергетических критериев,

позволяющих охарактеризовать непосредственно in-plane сопряжение в рассматриваемых системах, в работе не предлагается. В некоторых случаях есть основания полагать, что значительное влияние имеют другие факторы. Так, в уже рассмотренной выше ситуации с «ЭМО» значение имеет не электронное сопряжение, а природа вакантных МО и пространственная структура УНТ. Для «призматической модификации» нанотрубок (с.87 дисс., с.11 автореф.), диссертант связывает различия в величине энергетической щели с проявлением влияния in-plane - сопряжения. Но при этом сравниваются системы с разным числом атомов, включая электроотрицательные атомы фтора, что, несомненно, также влияет на ширину щели. Вообще, для исследованных УНТ трудно говорить о чистом « π -» и «in-plane» сопряжении, поскольку в системах класса (n,n) нет связей C-C, перпендикулярных оси трубки, а в УНТ класса $(n,0)$ нет связей C-C, параллельных этой оси. Множество связей расположено под углом, и там должен реализоваться смешанный тип сопряжения.

6) В диссертации и автореферате встречаются случаи некорректной методики расчета или графического представления результатов. Подход, используемый автором при оценке энергетической щели в УНТ, когда «для достижения цели настоящей работы величина ΔE вычислялась между верхней занятой и нижней вакантной МО, которые обеспечивали локализацию электронной плотности по всему углеродному остову» (с.80 дисс.), вызывает сомнения. При расчетах ширины щели используются именно граничные орбитали. Некорректно использовать сглаженные кривые на зависимостях расчетных параметров от дискретного индекса хиральности УНТ (рис. 3.8-3.11 дисс., рис. 3, 4 автореф.).

7) В работе довольно много неудачных терминов и формулировок: «сопряженная система p -электронов в УНТ представляет собой взаимодействие π -электронного и in-plane - электронного сопряжения» (с.77 дисс.), «два узла инверсии знака в базисе атомных волновых функций» (с.7 автореф.), «распределение электронной плотности на атомах углеродного остова в области вакантных молекулярных орбиталей» (с.7 автореф.), «растягивающий осциллирующие характеристики ΔE » (с.10 автореф.), «имеет вид ломаной прямой» (с.14 автореф.) и др.

Несмотря на вопросы и замечания, приведенные выше, диссертационная работа в целом производит хорошее впечатление как пример разностороннего изучения интересных аспектов поведения систем, моделирующих важные с точки зрения теории и практического использования наноразмерные объекты. **Практическая значимость** результатов диссертанта определяется разработкой научно обоснованных подходов к прогнозированию эмиссионных свойств ОУНТ, которые могут быть использованы для создания широкого круга элементов нано- и микроэлектроники. Результаты работы опубликованы в виде 9 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых международными базами научного цитирования Web of Science и Scopus, а также 11 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях. Автореферат и публикации в достаточной степени отражают содержание диссертации, которую можно характеризовать как законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи установления новых взаимосвязей между строением и свойствами одностенных углеродных нанотрубок, имеющей значение для развития физической химии наноматериалов. По своей актуальности,

научной новизне, теоретической и практической значимости результатов диссертационная работа «Исследование влияния сопряжения р-электронов в углеродных нанотрубках на их эмиссионные свойства» вполне удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции). Ее автор, Родионова Евгения Валерьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4-Физическая химия.

Официальный оппонент,

12.01.2022

Кетков Сергей Юлиевич, доктор химических наук по специальности 1.4.4 (02.00.04) - Физическая химия), заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений ИМХ РАН, эл. почта sketkov@iomc.ras.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49, тел. +7 (831) 4627709.

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН

кандидат химических наук



К.Г. Шальнова

« 12 » января 2022 г.