

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Лубковой Т.А. «Механизм образования, диффузионные и адсорбционные свойства ряда углеродных наноструктур», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Лубковой Т.А. посвящена теоретическому исследованию предположительного механизма и условий образования эндоэдральных металлофуллеренов, а также моделированию свойств углеродных нанотрубок с адсорбированными атомами водорода и d-металлов (Sc, Ti, V, Pd) с использованием метода функционала плотности. Такие системы, Углеродные фуллерены и нанотрубки характеризуются широким спектром возможных технологических применений. В то же время для реального использования таких материалов все ещё требуется продуманная оптимизация их способов получения и химической модификации. В частности значительный интерес представляют фуллерены с внедрёнными атомами металла которые могут найти применение для получения фотогальванических устройств, элементов наноэлектроники и оптоэлектроники, в биомедицинской инженерии и т.д. Комплексные соединения УНТ с d-металлами могут использоваться в качестве электродов, элементов наноэлектроники, в качестве материалов так называемой водородной энергетики. Основанные на теории функционала плотности квантово-химические модели для данных систем характеризуются высокой предсказательной силой и в этой связи являются естественным основой для исследования возможных факторов оптимизации свойств химически модифицированных углеродных наноструктур. Поэтому данное **исследование является актуальным.**

Диссертация изложена на 123 печатных страницах, содержит 16 рисунков, 11 таблиц. Библиография включает 240 наименований. Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы. **В первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертации включающий анализ работ по синтезу, исследованиям свойств и

материаловедению фуллеренов и углеродных нанотрубок. В ходе обсуждения убедительно показана перспективность использования методов химической модификации углеродного каркаса для контролируемого изменения важнейших характеристик углеродных наноструктур. **Во второй главе** представлен обзор используемых в работе теоретических подходов и приближений: стандартного метода функционала плотности, псевдопотенциального приближения, приближении сильной связи DFTB и его версия самосогласованного заряда DFTBA, особенностей схем неэмпирическая молекулярной динамики, метода упругой ленты для построения профиля пути минимальной потенциальной энергии. Данный обзор свидетельствует об адекватности использованной в работе методической базы сформулированным задачам выполненного исследования.

В третьей главе изложены результаты исследования механизмов образования фуллеренов и ЭМФ, а также диффузионных и сорбционных свойств углеродных нанотрубок различной хиральности и диаметра. Проведено моделирование механизмов образования фуллеренов и ЭМФ в плазме (1500 и 2500 К) при различной концентрации буферного газа и атомов металла. Получены и описаны физико-химические параметры диссоциативной хемосорбции водорода на УНТ различной хиральности и диаметра, а также параметры процесса миграции водорода по поверхности УНТ. Получены физико-химические параметры процесса образования покрытия атомами переходных металлов (скандий, титан, ванадий, палладий) поверхностей углеродных нанотрубок различной хиральности и диаметра.

Научная новизна работы соискателя определяется предсказанием предположительного механизма и условий образования эндоэдральных металлофуллеренов. Впервые определены энергии связи атомов водорода и d-металлов (скандий, титан, ванадий, палладий) на поверхности углеродных нанотрубок различной хиральности и диаметра, параметры диффузии по поверхности углеродной нанотрубки атомов водорода, титана и скандия, константы равновесия диссоциативной хемосорбции водорода.

Достоверность полученных результатов обеспечивается систематичностью выполненного исследования, выбором адекватных теоретических

моделей. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в профильных журналах входящих в Перечень ВАК.

Практическая ценность диссертационной работы определяется возможностью использования выявленных в работе закономерностей для контролируемой целенаправленной химической модификации углеродных наноструктур.

Замечания и вопросы.

1. На странице 4 диссертации утверждается что интересные свойства УТН рассмотрены в работах [1-3] списка цитируемой литературы. На самом деле в работе [2] рассмотрены свойства поверхности Pt(111).
2. На странице 23 говорится о технологии "запаивания" и "распаивания" концов нанотрубок. При этом не приводятся ссылки на работы с реализацией такой технологии.
3. На странице 30 для обсуждения взаимодействия атома металла с бензолом требуется рисунок с диаграммой молекулярных орбиталей.
4. На странице 35 утверждение о расхождении теории и эксперимента на 5 - 10 % легковесно и требует указания на то какие объекты и их свойства имеются ввиду.
5. На рисунках 7 и 9 следовало бы указать количество и положения точек по которым было выполнено построение рассматриваемых профилей потенциальной энергии.
6. При обсуждении расчётов адсорбции и диффузии водорода на УТН не приводятся данных о соответствии теории экспериментальным данным. Также не указывается есть ли экспериментальные данные для такого сопоставления.
7. На странице 90 при обсуждении комплексов d-металлов на поверхности УТН адсорбированных по центру углеродных шестиугольников в качестве ключевого параметра используется расстояние от атома металла до поверхности. Более правильным было бы использование расстояний до ближайших атомов углерода.

8. В подписи к таблице 1 автореферата говорится о константах скорости сорбции-десорбции. На самом деле в таблице приведены константы равновесия.

Диссертационная работа Лубковой Т.А. выполнена на высоком научном уровне. Отмеченные недостатки не снижают общей положительной оценки научной части работы. В работе успешно решена задача моделирования свойств химически модифицированных УНТ и механизма образования эндоэдральных металлофуллеренов. Диссертационная работа Лубковой Т.А. является самостоятельным, законченным исследованием имеющим существенное значение как потенциально важное для получения новых углеродных наноструктур. Тема исследования соответствует заявленной научной специальности. Содержание автореферата в полной мере соответствует содержанию диссертации. Диссертационная работа Т.А. Лубковой отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент, главный научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, д.х.н.



В.А. Наслузов

Подпись В.А. Наслузова заверяю
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН
к.х.н.



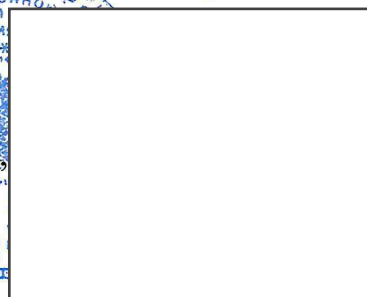
Е.А. Шор

СПИСОК опубликованных научных и учебно-методических работ
за последние 5 лет

1. Ivanova Shor E.A., **Nasluzov V.A.**, Shor A.M., Antonova A.B., Rösch N. Vinylidene carbonylation at a manganese iron complex: A density functional study of mechanism // J. Organometal. Chem. 2011. V. 696. № 22. P. 3445–3453.
2. Aleksandrov H.A., Shor E.A.I., Shor A.M., **Nasluzov V.A.**, Vayssilov G.N., Rösch N. Cationic Zinc Species in ZSM-5 Zeolites: Structure and Stability from Embedded Cluster Modeling // Soft Materials. 2012. Vol. 10, № 1-3. P. 216–234.
3. Vayssilov G.N., Petrova G.P., Shor-Ivanova E.A., **Nasluzov V.A.**, Shor A.M., Petkov P.S., Rösch N. Reverse hydrogen spillover on and hydrogenation of supported metal clusters: insights from computational model studies // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14, № 17. P. 5879–5890.
4. Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova Shor E.A., **Nasluzov V.A.**, Bukhtiyarov V.I., Rösch N. Interaction of silica-supported small silver clusters with molecular oxygen. A computational study // Surf. Sci. 2014. V. 630. P. 265–272.
5. Mikhlin Y.L., **Nasluzov V.A.**, Romanchenko A.S., Shor A.M., Pal'yanova G.A. XPS and DFT studies of the electronic structures of AgAuS and Ag₃AuS₂ // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 617. P. 314–321.
6. **Nasluzov V.A.**, Parker S.M., Genest A., Shor A.M., Ivanova-Shor E.A., Rösch N. Trinuclear tantalum clusters grafted to hydroxylated silica surfaces: A density-functional embedded-cluster study // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 5. P. 631–639.

В.А. Наслузов

Подпись В.А. Наслузова заверяю
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН,



Шор Е.А.