

ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

31.05.16 № _____

на № _____ от _____

ОТЗЫВ

Официального оппонента
на диссертационную работу
Пичугиной Дарьи Александровны
«Квантово-химическое моделирование активации и превращений малых
молекул на кластерах и комплексах золота»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность темы. Наночастицы золота обладают широким спектром функциональных свойств, с которыми связывают перспективы их применения в нанoeлектронике в качестве центров самоорганизации функциональных слоев, в нанолазерах, в катализе и транспорте функциональных лигандов. Вследствие большого заряда ядра и связанных с этим релятивистских эффектов квантово-химическое исследование кластеров золота является новой и относительно сложной проблемой квантовой химии. Для ее решения требуется исследование релятивистских эффектов в рамках теории функционала плотности. В работе детально проанализированы теоретические подходы к исследованиям электронного строения и структуры кластеров золота и обосновано применение скалярного релятивистского потенциала. Исследованы свойства и реакционная способность кластеров золота, что представляет интерес для нефтехимических и энергосберегающих технологий. Поэтому тема диссертационной работы Д.А.

Пичугиной является, несомненно, актуальной для практических приложений и новой с научной точки зрения.

Структура работы и основные результаты. Диссертация Пичугиной Д.А. содержит 286 страниц, 37 таблиц, 113 рисунков, список из 589 наименований цитируемой литературы.

Во введении обоснованы актуальность выбранной темы и применяемый метод исследования - компьютерные квантово-химические расчеты; степень научной новизны и практическая ценность полученных результатов, четко сформулирован личный вклад автора.

Первая глава – обзор современных публикаций по теме диссертации состоит из пяти частей и заключения. Основное место в обзоре литературы занимает анализ возможностей исследования электронного строения и свойств таких сложных систем, как кластеры переходных металлов с лигандами методом функционала электронной плотности. Особое внимание уделяется анализу данных по соединениям золота с тиолами, кислородом, водородом, органическими молекулами, пероксидом водорода, метаном. Рассмотрены также результаты относительно нового направления – исследование биметаллических кластеров, одним из металлов в которых является золото. Следует отметить полноту обзора – рассмотрено 345 статей, его актуальность – основная масса исследований сделана в последние 10-15 лет и оригинальность изложения.

Энергия связи в кластерах золота в расчете на один атом в 3-4 раза меньше, чем в кластерах 4d и 5d- металлов и свойства кластеров зависят от взаимного энергетического расположения $Au6s$ и $Au5d$ орбиталей. Поэтому для адекватного описание свойств кластеров золота необходимо весьма тщательно подходить к выбору методу расчета. Вторая глава диссертации посвящена выбору и обоснованию метода расчета и адекватному описанию релятивистских поправок, которые и определяют взаимное расположение $6s$ и $5d$ орбиталей.

На основании сравнения теоретических параметров малых кластеров с экспериментом было установлено, что наилучшие результаты дает скалярно-релятивистский подход. Рассчитаны структуры и свойства кластеров Au_N ($N < 24$), а также биметаллических кластеров $Au_N X_M$ ($X = Pd, Ni, Cu, Ag$), исследована

зависимость длин связей от числа атомов. Исследовано взаимодействие кластеров золота с кристаллическим MgO и стабильность комплексов Au₁₂/MgO являющихся перспективными катализаторами.

Теоретически исследована связь структурных изменений кластера Au₁₂ с химическими свойствами, установлено различие взаимодействий атомов золота, находящихся в вершинах, на ребрах и на гранях тетраэдрического Au₂₀. Автором получен интересный результат, что замещение атома золота в кластерах на атомы других d-элементов можно моделировать добавлением эффективного заряда кластеров. Полученные в этой главе результаты о структуре и реакционной способности кластеров золота являются оригинальными и качественно согласуются с известными результатами других авторов.

В третьей главе исследуются взаимодействия кластеров золота с малыми молекулами, моделирующими терминальные группы функциональных лигандов. Исследование зависимости энергии реакции молекулы водорода с кластерами различной структуры позволило установить зависимость энергии реакции не только от способа координации, но и от структуры кластера, причем для наиболее стабильного кластера энергия реакции наименьшая. Эти исследования позволили установить важное свойство наночастиц золота: энергия химической связи в них определяется не только ближайшим окружением, но и изменениями структуры всего кластера. В разделе 3.2 рассматривается взаимодействие кислорода с чистыми и замещенными Au_{N-X}M_X (M=Pd, Ag) кластерами. Следует особо отметить полноту исследования проблемы. Исследовались кластеры различного состава и структуры, а для каждой структуры исследовалась зависимость энергии от способа координации. Важное практическое значение имеют результаты исследований влияния состава и заряда кластера золота на активацию молекул углеводородов, приведенные в разделе 3.3. Среди современных экспериментальных и теоретических работ по исследованию кластеров золота с функциональными лигандами большую долю составляют исследования взаимодействий с лигандами, имеющими тиоловую терминальную группу. Важным свойством таких объектов является самоорганизация структур на поверхности кластеров золота. Следует отметить интересный результат,

полученный в работе для таких объектов –предсказание эстафетного механизма образования фрагментов Au-SH.

Еще одним актуальным современным направлением является исследование катализа на наночастицах золота. Теоретическим исследованиям каталитических свойства кластеров золота посвящена четвертая глава, в частности исследована реакция образования H_2O_2 из водорода и кислорода на Au_n и $Au_{n-1}Pd$. Был получен интересный вывод том, что высокую активность проявляют кластеры золота с малым содержанием палладия. В разделе 4.2 всесторонне исследуются свойства замещенных кластеров золота в функционализации алканов и алкенов. Приводятся результаты поиска соединения золота, способного активировать C-H связь в метане, что необходимо для его дальнейшей функционализации в мягких условиях. Также исследовано селективное гидрирование C_2H_2 и миграция двойной связи в алкенах в присутствии кластеров золота. Объем полученных данных весьма значителен, о чем свидетельствует количество публикаций автора в ведущих российских и международных научных журналах.

Выводы диссертации научно обоснованы, имеют существенное практическое значение, а их достоверность определяется современным уровнем проведенных теоретических исследований.

Несмотря на исчерпывающий стиль изложения материала **следует отметить следующие недостатки:**

1. Из таблицы 2.1. б и из последующего текста не ясно, как реально в программе учитывались релятивистские эффекты .
2. Из заголовка табл. 2.2 не ясно как определяется $E_{дис}$.
3. На стр. 119 написано, что кластер Au_8 является плоским, однако существуют статьи в которых это утверждение подвергалось сомнению.
4. На стр 145, на рис 3.4 кластеры $Au_{20}H_2$ с однократной связью имеют существенно большую полную энергию, чем кластеры с двойными связями. Однако в тексте не обсуждается стабильность кластеров с однократной связью и возможности их перехода в более энергетически стабильные структуры.

Указанные замечания носят частный характер и не могут снизить высокой оценки диссертации.


Рекомендации по использованию результатов диссертации. Полученные результаты могут быть использованы в Институте катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН; Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Институте проблем химической физики РАН, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Московском физико-техническом институте.

Заключение:

Диссертационная работа Пичугиной Д.А. «Квантово-химическое моделирование активации и превращений малых молекул на кластерах и комплексах золота» является фундаментальным исследованием, имеющим как важное научное значение, так и много перспективных приложений. Высокий теоретический уровень работы определяется применением самых современных методов компьютерной химии. Достоверность выводов обусловлена сравнением результатов различных теоретических подходов, и их согласием с экспериментальными данными. Следует особо отметить широту исследований-рассмотрены составы, структуры и реакционные центры на кластерах золота, а также большой набор функциональных лигандов. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации, выводы и заключения научно обоснованы. Работа отвечает всем требованиям ВАК, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года в редакции от 21.04.2016 года), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Пичугина Дарья Александровна – заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

31.05.2016 г.

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

 Виктор Георгиевич Яржемский

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр. 31

Тел. 495 954 22 30, факс. 495 954 12 79, эл. почта vgyar@igic.ras.ru

