

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Полынской Юлии Геннадьевны «Квантово-химическое моделирование реакции окисления пропена на кластерах серебра», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 02.00.04 – «Физическая химия» и 02.00.17 – «Математическая и квантовая химия»

Актуальность темы

Наночастицы серебра обладают многими интересными с научной точки зрения и полезными с практической точки зрения физико-химическими свойствами. Поэтому они широко применяются в различных областях практической деятельности, таких как медицина, оптика, катализ и т.д. Очевидно, что для дальнейшего прогресса в указанных направлениях крайне полезно изучение кластеров серебра и их свойств, как физико-химических, так и каталитических. Поскольку размеры этих систем крайне малы, их экспериментальное изучение связано с большими сложностями, связанными как с приготовлением и получением подобных нанообъектов, так и с непосредственными измерениями. Поэтому, особое значение приобретают теоретические исследования в этой области и, в частности, применение методов квантовой химии для изучения строения и различных физико-химических свойств кластеров серебра является крайне актуальной задачей.

С другой стороны, размеры нанокластеров достаточно велики (десятки, сотни и даже тысячи атомов), поэтому для их теоретического исследования невозможно использовать классические орбитальные подходы (ССП МО ЛКАО, КВ, теория возмущений Меллера – Плессета, и т.д.). Поэтому применение к подобным системам методов теории функционала плотности крайне целесообразно. Однако, при этом возникает ряд трудностей, связанных с тем, что при исследовании нанокластеров серебра часто требуется расчет открытых электронных оболочек и возбужденных состояний. Также представляет сложность описание межатомных взаимодействий внутри частиц серебра (т.н., аргентофильные взаимодействия), учет релятивистских эффектов и т.д.

В этой связи работа Полынской Ю.Г., в которой теоретически исследуются не только важные физико-химические свойства наночастиц серебра, но также и возможности применения методов теории функционала плотности в этой области, является крайне актуальной как в фундаментальном, так и в прикладном отношении.

Структура работы и основные результаты

Диссертация состоит из введения, четырех глав, относящихся к обсуждению результатов, выводов, списка литературы. Общий объем диссертации составил 132 страницы, включая 51 рисунок, 24 таблицы и библиографии из 195 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу опубликованных литературных данных. Особое внимание уделено обстоятельному и критическому анализу существующих на данный момент теоретических подходов, применяемых для исследования строения и свойств систем на основе серебра и золота, а также для исследования ключевых стадий реакции окисления пропена молекулярным кислородом в присутствии частиц серебра: процесс адсорбции и диссоциации кислорода, активация пропена, а также стадий, ведущих к образованию основного и побочных продуктов. Определен ряд вопросов, которые на сегодняшний момент являются наиболее дискуссионными: использование метода теории функционала плотности для расчета переходных металлов, влияние природы активного центра золотых и серебряных катализаторов на ключевые стадии процесса окисления пропена, влияние строения переходных состояний и интермедиатов на протекание данной реакции. Отмечено, что в известной литературе практически не затронут вопрос о природе активного центра и его влиянии на ключевые стадии реакции окисления. Показано, что, несмотря на большое количество теоретических работ, посвященных изучению реакции эпоксидирования, до конца не выяснено как строение наночастиц серебра влияет на основные и побочные стадии реакции окисления пропена.

Представленный обзор в полной мере иллюстрирует современное состояние проблемы и корректно обосновывает цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлена методическая часть работы. Описаны квантово-химические методы исследования, использованные в работе, представлены результаты тестирования метода, обоснован выбор модели кластеров серебра и биметаллических кластеров на основе золота и серебра. На основании проведенного сравнения энергий связи, межатомных расстояний и частот колебаний малых молекул (Ag_2 , Au_2 , AgO , AuO), кластеров и участников реакции окисления пропена с экспериментальными данными и результатами расчета более сложного уровня показано, что выбранный метод достоверно описывает строение и свойства кластеров серебра.

В третьей главе представлены результаты моделирования взаимодействия молекул кислорода и пропена с поверхностью рассмотренных кластеров, а также их соадсорбции на кластерах серебра различного строения, состава и заряда. Показано, что процесс адсорбции кислорода (образование пероксидного и супероксидного комплексов) предпочтительно происходит на атомах с низким координационным числом. Механизм диссоциации кислорода был изучен на двух активных центрах кластеров, при этом был рассмотрен синглетный и триплетный пути разрыва связи в молекуле кислорода. В результате моделирования показано, что при диссоциации кислорода происходит пересечение синглетного и триплетного термов до образования

переходного состояния. Выявлено, что образование оксидных комплексов предпочтительно на атомах с высоким координационным числом.

В четвертой главе представлены результаты моделирования реакции окисления пропена как до оксида пропилена, так и до аллильного радикала. Показано, что реакция протекает через образование двух типов оксиметаллических комплексов: четырехчленного и пятичленного. Образование четырехчленного интермедиата способствует снижению энергии активации заключительной стадии образования C_3H_6O , проходящей как на ребре, так и на вершине кластера. Показано, что структура активного центра играет немаловажную роль в реакции окисления пропена: атомы с низким координационным числом способствуют низким значениям энергетических барьеров.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

Проведено сравнение рассчитанных методом теории функционала плотности с функционалом PBE при использовании полноэлектронного базиса структурных и энергетических характеристик двухатомных молекул, а также барьеров активации молекулярного кислорода, с экспериментальными данными и результатами расчетов более высокого уровня. Показана применимость выбранного метода для расчета систем на основе серебра и их свойств.

Установлена структура и физико-химические свойства кластеров серебра, а также биметаллических кластеров серебра и золота.

Впервые проведено моделирование синглетного и триплетного путей диссоциации молекулярного кислорода на кластерах серебра. Установлено, что процесс начинается с триплетного реагента, затем образуется синглетное переходное состояние, приводящее к образованию синглетного продукта. Показано, что электронное и геометрическое строение кластеров влияет на процесс диссоциации кислорода.

С использованием метода функционала плотности установлен механизм окисления пропена, определена структура интермедиатов и переходных состояний, предсказана структура активного центра кластеров серебра.

Достоверность научных результатов

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и доказаны.

Выводы диссертации сомнений не вызывают. Выводы по каждой главе соответствуют ее содержанию, а общие выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, а их достоверность определяется современным уровнем проведенных теоретических исследований.

В диссертации Полинской Ю.Г. определена область применимости метода теории функционала плотности для расчета структуры и прогнозирования физико-химических, каталитических свойств катализаторов на основе серебра.

Диссертация Полинской Ю.Г. отличается хорошим стилем изложения материала и в целом написана хорошим и ясным языком.

Следует отметить следующие недостатки диссертации Полинской Ю.Г.:

1. В диссертации отсутствуют данные по сравнению результатов расчетов методом DFT синглетного и триплетного состояний свободного кислорода. Такое сравнение позволило бы лучше оценить достоверность результатов расчетов относительных энергий синглетных и триплетных состояний рассматриваемых кластеров.
2. Не рассматривается возможность образования анион-радикала кислорода при адсорбции, в особенности, на анионных кластерах серебра.
3. Буквальный перевод некоторых англоязычных терминов на русский язык вместо использования хорошо известных русских эквивалентов («обратное донирование» вместо «дативное взаимодействие», «антисвязывающая орбиталь» вместо «разрыхляющая орбиталь»).

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, Институте проблем химической физики РАН, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.


Заключение

Диссертационная работа Полинской Ю.Г. «Квантово-химическое моделирование реакции окисления пропена на кластерах серебра» 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. 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

кандидата наук, а ее автор – Полинская Юлия Геннадьевна – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.17 – математическая и квантовая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор,
главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и молекулярного моделирования федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»» Российской академии наук
Отделение Центр Фотохимии Российской академии наук


Дата 08.11.2016

Багатурьянц Александр Александрович

Почтовый адрес организации: 119421, Москва, ул. Новаторов 7а/1

Тел.: +7(495)9367753

E-mail: bagatur@photonics.ru

Подпись А.А. Багатурьянца подтверждаю.

Ученый секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Кандидат физико-математических наук

 Алексеева О.А.

Ученый секретарь
ЦФ РАН
Лобова Н.А.
