

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

Полынской Юлии Геннадьевны

«Квантово-химическое моделирование реакции окисления пропена на кластерах серебра»,

представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.17 – Математическая и квантовая химия

Диссертационная работа Ю.Г. Полынской посвящена *актуальной* проблеме –применению современных теоретических подходов для изучения реакции окисления углеводородов, на примере пропена, на кластерах и поверхности серебра. Полученные соискателем данные углубляют понимание строения интермедиатов исследуемой реакции, и её возможных путей в зависимости от размера и состава кластеров серебра. Установленные закономерности могут быть использованы для понимания механизма окисления пропена, а также при создании селективных катализаторов на основе наночастиц серебра.

Научная новизна и практическая значимость результатов работы заключается в следующем.

- (1) Найден метод/базисный набор (PBE/сс-pVDZ), применимый для расчета строения, физико-химических характеристик кластеров серебра, а также кинетических и термодинамических параметров реакции окисления пропена.
- (2) При использовании этого подхода установлен механизм образования оксида пропилена и аллильного радикала, определена структура интермедиатов и переходных состояний указанной реакции, предсказана структура активного центра кластеров серебра.

3) Проведено моделирование синглетного и триплетного путей диссоциации кислорода на кластерах Ag_{20} и Ag_{19}Au ; установлено влияние электронного и геометрического строения кластеров на энергию активации диссоциации кислорода.

Диссертационная работа построена традиционно. Она изложена на 132 страницах машинописного текста; включает введение, литературный обзор, постановку задачи, две главы с обсуждением результатов, выводы и список литературы (195 наименований), содержит 51 рисунок и 32 таблицы.

Во введении сформулированы задачи диссертационной работы.

В первой главе сделан обзор литературных данных по строению кластеров серебра, активации кислорода и пропена на этих кластерах, механизму каталитического окисления пропена и методам квантово-химического моделирования реакции окисления на поверхности серебра.

Во второй главе, «Постановка задачи, тестирование метода и расчет структуры кластеров серебра», сформулирован подход к решению поставленных задач, изложена методика квантово-химического моделирования и представлены результаты тестирования метода. Детально охарактеризована структура кластеров серебра Ag_8 и Ag_{20} , а также биметаллических кластеров $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$, где $x = 0, 1$ и 4 .

В третьей главе описываются результаты моделирования активации кислорода на кластерах серебра различного размера и состава, а также поверхности серебра. В последнем случае Ю.Г. Полынская проводила расчеты методами DFT с периодическими граничными условиями (программа VASP). Показано, что процесс диссоциации кислорода в значительной степени зависит от строения активного центра: реакция протекает медленно на атомах с низким координационным числом, а центры, являющиеся фрагментами $\text{Ag}(111)$ и $\text{Ag}(100)$, способствуют разрыву связи кислород-кислород. Второй раздел третьей главы посвящен моделированию активации пропена на кластерах серебра Ag_8 и Ag_{20} , а также биметаллическом кластере Ag_{19}Au .

Установлено, что во всех рассмотренных комплексах молекула пропена предпочтительно координируется по атомам, расположенным на ребре и вершине кластера, образуя связь лишь с атомами серебра.

В четвертой главе представлены результаты моделирования реакции окисления пропена до оксида пропилена и изучены побочные процессы этой реакции.

Существенным достижением диссертационной работы является совместное применение кластерных и периодических моделей для изучения процессов на поверхностях и кластерах серебра. Представленная работа свидетельствует о способности Ю.Г. Полинской последовательно и квалифицированно проводить квантово-химическое моделирование реакций окисления углеводородов и доступно излагать полученные результаты.

В диссертационной работе, однако, имеются некоторые недостатки, которые необходимо отметить.

(1) В разделе 1.3.5 подробно описываются закономерности адсорбции радикала ОН на серебре. Однако, в дальнейшем об этом радикале ничего не говорится.

(2) В таблицах 1.11 и 1.12 приведены значения энергии активации и изменения энергии в стадиях образования $C_3H_6O_{(g)}$ на поверхностях и кластерах серебра, рассчитанные с функционалом PW91. В диссертационной работе данный функционал не использовался, см. таблицу 3.3

(3) На стр. 73 утверждается, что значение величины VSE «является критерием активности кластеров по отношению к O_2 », а в выводе № 2 написано: «Допирование кластера Ag_{20} золотом приводит к уменьшению потенциала ионизации, сродства к электрону и энергии связи в расчете на атом». Эти утверждения не согласуются с данными таблицы 2.5, из которой следует, что значения VSE у кластеров $Ag_{19}Au_2$ и $Ag_{19}Au_3$ (1.45 эВ) слабо отличаются от значения VSE у кластера Ag_{20} (1.46 эВ).

(4) Причины снижения значений энергии активации образования C_3H_6O и аллильного радикала, вызванные введением атома золота в кластер Ag_{20} , не раскрыты на атомно-молекулярном уровне.

В диссертации и автореферате есть опечатки, на стр. 2 и 4, соответственно.

Указанные при обсуждении работы недостатки не снижают положительной оценки представленной диссертации. Подводя итог сказанному, следует признать, что автором проделана большая, весьма трудоемкая по выполнению и очень интересная по результатам работа. Исследование выполнено на высоком теоретическом уровне с использованием современных квантово-химических программ.

Работа соответствует паспортам специальностей 02.00.04 – физическая химия (п. 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; п. 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции) и 02.00.17 – математическая и квантовая химия (п. 1. Разработка новых моделей, математических методов, алгоритмов и программ расчета строения, свойств и превращений химических соединений на основе представлений квантовой теории и различных методов современной математики, в частности, математического моделирования; п. 4. Моделирование поведения молекул, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах и в полостях конденсированных сред).

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертации.

Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы к использованию в научных коллективах ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Санкт-Петербургского государственного университета, РХТУ им. Д.И. Менделеева,

Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова РАН, МИТХТ им. М. В. Ломоносова и Институте неорганической химии СО РАН.

Работа удовлетворяет всем требованиям ВАК, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, 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 физико-математических наук (01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва), доцент по специальности «Химическая физика», профессор кафедры квантовой химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева



Венер Михаил Владимирович

Дата: 14.11.2016

Почтовый адрес организации: 125047, Москва, Миусская пл. 9

Тел. +(7) 499-978-9584

E-mail: mikhail.vener@gmail.com

Подпись **М.В. Венера**
Удостоверяю

