

**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

---

*14.11.16 № 12204-1-6215/648*

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Председателю совета по защите  
диссертаций на соискание ученой  
степени доктора и кандидата наук Д.  
501.001.50, на базе МГУ имени М.В.  
Ломоносова,  
д.х.н., профессору Немухину А. В.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН направляет Вам отзыв ведущей организации на диссертационную работу Полинской 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 (физико-математические науки)

Ученый секретарь ИОНХ  
имени Н.С. Курнакова РАН  
д.х.н.



Бреховских М.Н.



«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора  
ФГБУН Института

общей и неорганической химии

имени Н.С. Курнакова РАН

д.х.н., член-корр. РАН

Жижин К.Ю.

## ОТЗЫВ

ведущей организации

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки**

**Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН**

на диссертационную работу Полинской 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

Перспективные области применения наночастиц и кластеров золота и серебра включают катализ, наноэлектронику и медицину. Для установления и использования функциональных свойств таких кластеров необходима информация об их структуре и электронном строении. В настоящее время экспериментальные структурные данные о таких нанокластерах весьма ограничены. В то же время, достаточно достоверные данные о

структуре, строении и свойствах кластерных систем могут быть получены путем проведения квантово-химических расчетов. Поэтому тема диссертации Ю.Г. Польшинской, посвященной расчету химических и каталитических свойств кластерных систем на основе золота и серебра является актуальной и полученные в ней результаты имеют практическую ценность.

#### Структура работы и основные результаты

Диссертационная работа Польшинской Ю.Г. представлена на 132 страницах, содержит 24 таблицы, 51 рисунок и 195 наименований цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность применения квантово-химических методов для изучения строения, физико-химических и в частности каталитических свойств кластеров серебра, сформулированы общие цели и задачи исследований, подробно отражен уровень новизны и практическая значимость полученных результатов, включая личный вклад автора.

В первой главе приводится литературный обзор, состоящий из пяти частей. В данной главе автор обсуждает физико-химические свойства кластеров серебра и их строение, применение таких систем в реакции окисления пропена, а также особенности описания молекулярных систем на основе соединений переходных металлов методом функционала плотности. Особое внимание уделено рассмотрению теоретических подходов к исследованию ключевых стадий реакции окисления пропена. Обзор характеризуется конкретной направленностью на предмет исследований и в полной мере иллюстрирует современное состояние проблемы и обосновывает цели, объекты и задачи работы.

В начале второй главы приводится сравнение с экспериментом результатов различных методов расчётов применительно к кластерам серебра и делается вывод о том, что метод РВЕ с лямбда базисом адекватно описывает параметры кластеров золота и серебра. Показано, что применяемый в работе метод теории функционала плотности с функционалом РВЕ с использованием полноэлектронного базисного набора применим для изучения каталитических и химических свойств кластеров серебра, а также для описания механизма реакции окисления пропена. Оптимально выбранным методом рассчитываются различные структуры  $Ag_8$ ,  $Ag_{19}$ ,  $Ag_{20}$ ,  $Ag_{19}Au$ ,  $Ag_{16}Au_4$ , которые в дальнейшем используются для исследования реакций присоединения функциональных лигандов. Анализируется электронное строение этих кластеров, что необходимо для понимания их взаимодействий с лигандами. Из приведенной на рисунке 2.8 электронной плотности

следует более высокая реакционная способность d-орбиталей интерметаллических кластеров  $Ag_xAu_y$  по сравнению с кластерами, состоящими из одного металла. Описана методика моделирования адсорбционных процессов и поиска механизма реакции окисления пропена, приведены формулы для расчета физико-химических свойств кластеров серебра и биметаллических кластеров серебра и золота. Приводятся результаты сравнения энергетических и структурных характеристик двухатомных молекул с экспериментальными данными и результатами расчетов другими методами.

В третьей главе произведены расчеты взаимодействия молекул кислорода и пропена с кластерами серебра и анализируются их результаты. Автор детально исследовал механизм адсорбции молекулярного кислорода (образование супероксидных и пероксидных комплексов) и диссоциации кислорода (образование оксидных комплексов) на поверхности кластеров серебра. Рассмотрено влияние замены атома серебра на атом золота в кластерах на образование рассматриваемых комплексов. Проведено также моделирование адсорбции пропена на кластерах серебра и обсуждено влияние различных факторов на процесс его взаимодействия с системами на основе серебра.

В четвертой главе приводятся результаты моделирования механизма реакции окисления пропена на кластерах серебра. Детально рассмотрено пространственное и электронное строение интермедиатов и переходных состояний и также обсуждается влияние структуры активного центра на механизм окисления пропена до оксида пропилена.

Результаты диссертации достаточно полно представлены в статьях в ведущих российских и международных журналах. Среди материалов диссертационной работы следует выделить ряд полученных автором результатов, представляющих наибольшее практическое значение:

1. Теоретически предсказано строение и физико-химические свойства замещенных биметаллических кластеров серебра и золота.
2. Проведено исследование синглетного и триплетного путей диссоциации молекулярного кислорода на кластерах серебра, показано, что пересечение термов происходит до образования переходного состояния и приводит к снижению энергии активации разрыва связи кислород-кислород.
3. Получены новые кинетические данные для ключевых стадий реакции окисления пропена, определена структура интермедиатов и переходных состояний.

Выяснен механизм окисления пропена до оксида пропилена и аллильного радикала, установлено строение центров, обеспечивающих селективное протекание реакции.

Применяемый в работе современный квантово-химический метод расчета – метод функционала электронной плотности РВЕ с лямбда базисом обеспечил высокую надежность полученных результатов.

Отмечая в целом высокий уровень работы, следует отметить следующие замечания:

1. В разделе 1.5.1., посвященном обзору релятивистских эффектов, в уравнении Дирака отсутствует внешний потенциал и приводятся только матрицы Паули. В то же время, отсутствует конкретная характеристика используемого базиса. В частности не ясно, как учитывается основной релятивистский эффект, влияющий на химические свойства исследуемых кластеров – спин-орбитальное расщепление  $d_{5/2}$  и  $d_{3/2}$  состояний.

2.. Адсорбция кислорода рассмотрена на всех моделях выбранных кластерах серебра и поверхности. Однако, механизм диссоциации кислорода приведен только на кластере серебра, который содержит 20 атомов.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую высокую оценку результатов и выводов диссертации.

#### Рекомендации по использованию результатов диссертации:

Полученные результаты могут быть использованы для изучения систем на основе переходных металлов, а также для создания новых каталитических систем на основе серебра для процессов окисления в Институте катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, Институте проблем химической физики РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского и в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

#### Заключение:

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Ю.Г. Польшкой «Квантово-химическое моделирование реакции окисления пропена на кластерах серебра» представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком теоретическом уровне. В диссертационной работе Польшкой Ю.Г. успешно решена проблема теоретического изучения систем на основе кластеров серебра и серебра-золота. Достоверность результатов обеспечена масштабным тестированием выбранного метода, сравнением полученных результатов с

экспериментальными данными. Представленная работа соответствует паспортам специальностей 02.00.04 – физическая химия (2.4, глава 4) и 02.00.17 – математическая и квантовая химия (разделы 2.3, 3.1, 3.2). Сделанные выводы для конкретных систем обладают существенное новизной и имеют несомненную практическую значимость. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации, выводы и заключения обоснованы. Работа отвечает всем требованиям ВАК, включая п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» в редакции постановления правительства российской Федерации № 842 от 21.04.2016 года, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических 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.

Диссертационная работа заслушана и одобрена на семинаре лаборатории квантовой химии ИОНХ РАН 20.10.2016 (протокол №7). Отзыв заслушан и обсужден на заседании «Секции Методы и средства химического анализа и исследования веществ и материалов» Ученого совета ИОНХ РАН 11.11 2016 г. (Протокол. №59, председатель академик Ю.А.Золотов)

Заведующий лабораторией квантовой химии,  
к.х.н. (специальность 02.00.04 – физическая химия)

Долин С.П.

Ведущий научный сотрудник

Д.ф.-м.н. (специальность 01.04.07 физика конденсированного состояния)

Яржемский В.Г.

Ответственный за отзыв Яржемский В.Г., 119991, Москва, Ленинский пр. 31 ИОНХ РАН,  
тел. 4959542230, эл.почта. vgyar@igic.ras.ru

