

Отзыв

на автореферат диссертации Полынской Юлии Геннадьевны
«Квантово-химическое моделирование реакции окисления пропена на кластерах серебра», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 02.00.04 - физическая химия и 02.00.17 – математическая и квантовая химия

Катализ является одним из ключевых феноменов, лежащих в основе управления химических реакций. В последнее время проблемы повышения эффективности существующих катализаторов и поиск новых каталитических систем эффективно решаются методами вычислительной химии, среди которых методы теории функционала плотности занимают особое место, позволяя получать надежные теоретические оценки электронного строения участников реакций, термодинамические и активационные параметры элементарных стадий каталитического процесса с использованием сравнительно небольших вычислительных ресурсов.

Одним из способов повышения селективности и активности катализаторов на основе металлов является их легирование другими атомами других элементов (бора, кремния, металлов). Этот способ представляется оптимальным для нанокластеров серебра, различающихся по размеру и строению и, как следствие, проявляющих каталитическую активность в широком наборе важных органических реакций. Механизм многих каталитических процессов с участием нанокластеров Ag_n остается неизученным. В их числе окисление пропилена в пропиленоксид, являющихся экологически небезопасным процессом в силу наличия побочных стадий, приводящих к токсичным продуктам (акролеин).

В связи с этим тема диссертационной работы Полынской Ю. Г., посвященной квантово-химическому моделированию строения нанокластеров серебра Ag_n , $n = 8, 20$, и интерметаллидов $Ag_{19}Au$ $Ag_{16}Au_4$ и их каталитического действия на реакцию окисления пропилена с

использованием методов теории функционала плотности, представляется актуальной.

Особо хочется отметить возможность верификации полученных Полинской Ю. Г. теоретических результатов современными экспериментальными методами исследования. Предсказанное в диссертационной работе увеличение энергии связывания пропена с поверхностью серебра в присутствии кислорода, а также образование четырехчленных и пятичленных металлоксидных комплексов подтверждено методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами.

По автореферату имеются следующие замечания:

1) автор провел предварительный методологический поиск квантово-химического метода, оптимального для описания нанокластеров серебра (с точки зрения надежности получаемых оценок, временных и ресурсных затрат). Однако этот поиск включает в себя только методы теории функционала плотности (DFT) и представляется неполным в силу следующих причин:

(А) в работе рассматриваются слабосвязанные системы (например, комплексы кластеров серебра и кислорода, показанные на рис. 4 автореферата), для оценки энергии взаимодействия которых рекомендуется использовать квантово-химические методы с дисперсионной коррекцией (DFT-D) – к сожалению, такие методы в работе протестированы не были.

(Б) в работе рассматриваются достаточно крупные наночастицы и вычисляются заряды на атомах. Известно, что методы DFT имеют тенденцию к переоценке делокализации электронов таких крупных молекулярных систем – это, в свою очередь, может приводить к некорректным значениям зарядов (см. Nenop *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 7083). Ожидалось, что в методологической части работы автор рассмотрит возможности применения методов LC-DFT и CAM-DFT (long-corrected и

Coulomb-attenuating method), учитывающих вклад поляризационных эффектов дальнего действия на распределение электронной плотности.

В) для методов DFT применительно к слабосвязанным комплексам не приводится значение ошибки суперпозиции базисного набора BSSE.

2) В представленной работе большое внимание уделяется форме и симметрии интерметаллических кластеров, распределению заряда, энергетически наиболее выгодному расположению атома легирующего металла. Однако вопрос о том, является ли связь между атомами золота и серебра ионной или ковалентной (принимая во внимание близкое положение Au и Ag в ряду напряжений металлов), остается незатронутым. В то же время, оценка вкладов ионного и ковалентного взаимодействий в химическую связь между компонентами интерметаллидов используется в качестве одного из важных параметров при описании химического строения соединений этого класса.

3) В автореферате можно обнаружить ряд неудачных неточностей и неудачных словосочетаний:

А) с. 3 «Частицы серебра, нанесенные на различные носители, катализируют данную реакцию...» - из предыдущего текста не ясно, какую реакцию.

Б) с. 17, подпись к рис. 6: «...топология строения переходных состояний».

В) в выводах фигурируют только брутто-формулы органических соединений – C_3H_6 и C_3H_6O . Стоило хотя бы один раз указать названия этих веществ.

Замечания выше носят непринципиальный характер и не уменьшают общего высокого уровня проведенного диссертационного исследования.

По актуальности, объему выполненных исследований, достоверности результатов, научной новизне и практической значимости выводов

диссертационная работа «Квантово-химическое моделирование реакции окисления пропена на кластерах серебра», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.17 – Математическая и квантовая химия, соответствует п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» правительства РФ от 24.09.2013 №842.

Автор диссертационной работы Полынская Юлия Геннадьевна достойна присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.17 – Математическая и квантовая химия.

С.н.с. лаборатории математической химии
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института нефтехимии и
катализа Российской академии наук (ИНК РАН),
д.ф.-м.н, специальность по защите

02.00.04 – Физическая химия

Губайдуллин Ирек Марсович  « 3 »  2016 г.

Адрес служебный: 450075, РБ, г.Уфа, проспект Октября 141, офис 21,

Телефон 8-347-284-35-44, email: irekmars@mail.ru

Подпись Губайдуллина И.М. заверяю:

ученый секретарь ИНК РАН, к.х.н.



А.Ю.Спивак