

Отзыв члена ученого совета СПбГУ на диссертационную работу

Андреевой Надежды Анатольевны

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ СОРБЦИИ
ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ,**

представленную к защите на соискание научной степени кандидата наук
Санкт-Петербургского государственного университета по
специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Сколь бы дискуссионным не являлся вопрос об участии человечества в климатических процессах, борьба с индустриальными выбросами углекислого газа в атмосферу представляется **актуальной** проблемой современной науки. В представленной диссертации достаточно полно описаны существующие технологии улавливания углекислого газа, основанные как на хемосорбции, так и на физической адсорбции его различными веществами с кратким анализом достоинств и недостатков этих методов. **Целью диссертации является получение физико-химических характеристик новых перспективных материалов для процессов хемосорбции углекислого газа на основе методов компьютерного моделирования.** В настоящее время методы моделирования превратились в необходимый инструмент научного эксперимента, являясь промежуточным этапом между аналитической теорией и реальным экспериментом. Существует большое разнообразие хорошо разработанных подходов к моделированию разнообразных систем, включая как квантово-механическое, так и классическое описание их свойств, снабженных пакетами стандартных программ. Автором диссертации применен довольно широкий набор методов моделирования, включающие как квантовомеханические, так и классические подходы. Использование стандартных методов обеспечивает **надежную достоверность** полученных численных результатов, а их интерпретация уже зависит от квалификации ученого. Основное внимание автора диссертации уделено квантово-химическим расчетам хемосорбции CO₂ жидкими растворами различных аминов и ионными жидкостями как с активным катионом, так и с анионом. Впервые проведены также расчеты взаимодействия CO₂ с лигированными фуллеренами как возможными кандидатами для промышленного использования в процессах сорбции углекислого газа. Промоделирован процесс взаимодействия CO₂ с солями Ca⁺⁺ и Ba⁺⁺ и проведено сравнение таких систем с растворами карбоната Ca.

Диссертация состоит из Введения, 6-ти глав, Выводов и списка литературы, содержащего 169 ссылок.

Вх. N 09/2-372 от 06.09.2019

Во **Введении** сформулирована цель исследования и поставлены задачи для ее достижения. **Первая глава** посвящена литературному обзору, охватывающего частично экспериментальные работы и теоретические по хемосорбции углекислого газа в существующих технологиях. Отдельно рассмотрены работы с такими сорбентами, как ионные жидкости, фуллерен и минералы с ионами Ca^{++} и Ba^{++} . Уточнены задачи работы по моделированию сорбции в этих сорбентах. В обзоре рассмотрены все современные технологии выделения CO_2 из смесей и его консервации как на основе хемосорбции, так и физисорбции, включая жидкие абсорбенты и твердые адсорбенты.

Вторая глава содержит описание использованных расчетных методов, включая описание общих принципов квантовой механики и молекулярной динамики, полуэмпирический метод расчета электронной структуры, полуэмпирический метод молекулярной динамики PM7-MD, метод Gaussian 4 (G4) и методы теории функционала плотности. Следует отметить, что автор диссертации удачно сочетает краткость и содержательность в описании достаточно сложных и разнообразных подходов.

В **третьей главе** изложены результаты квантово-химических расчетов на основе метода Gaussian 4 термодинамических характеристик взаимодействия молекулы CO_2 и катионов нескольких ионных жидкостей (ИЖ). Эта глава содержит наибольший массив расчетов термодинамических потенциалов, обсуждаемых в диссертации, результаты которых представлены в нескольких больших таблицах. Для отдельных катионов и ионных пар были рассчитаны термодинамические потенциалы, заряды Хиршфельда, колебательные спектры. Расчеты проводились для исходных катионов и ионных пар, для катионов в присутствии молекулы CO_2 , то есть для реакции карбамидирования. Реакции аминирования и карбамидирования рассматривались для всех возможных центров катионов. В целом получено согласие с ранее опубликованными экспериментальными и расчетными работами. Обобщая полученные результаты моделирования пяти катионов различных ИЖ, автор приходит к выводу, что «аминирование кольца является термодинамически более выгодной реакцией, чем аминирование боковых групп, но значение свободной энергии Гиббса хемосорбции CO_2 для углеводородных цепей катионов меньше, чем для кольца». *Здесь можно заметить, что, хотя по заявлению автора целью моделирования различных аминомодифицированных ИЖ была сравнительная оценка эффективности их как хемосорбентов CO_2 , среди многочисленных данных окончательные выводы сравнительного анализа трудно найти в тексте диссертации.*

Четвертая глава посвящена моделированию сорбции углекислого газа аминированным фуллереном и расчету термодинамических функций продукта на основе гибридного метода теории функционала плотности. Очевидно, что преимущества фуллерена

в его сильной химической активности и большой площади поверхности. В результате расчетов получено, что значения функций практически не зависят от степени аминирования фуллерена и количества присоединенных молекул CO_2 , хотя от нее заметно зависит дипольный момент поликарбоксамидофуллерена. Оценена свободная энергия переноса молекулы модифицированного фуллерена из воды в *n*-октанол и получено, что растворимость в воде возрастает при каждом последующем присоединении молекулы CO_2 . Таким образом, в результате предполагаемых модификаций, возрастает гидрофильность фуллерена, что имеет важный эффект для возможности получения водных растворов.

В пятой главе описано взаимодействие углекислого газа с поверхностно активными ионными жидкостями (ПАИЖ), как новыми возможными сорбентами углекислого газа. В исследовании этих систем наряду с квантовомеханическими расчетами было проведено и молекулярно-динамическое моделирование на основе полуэмпирического подхода ПМ7. Каждая система состояла из одной ионной пары и одной молекулы CO_2 или одной молекулы H_2O , для которых рассчитывали атомные радиальные функции. – *Возникает вопрос о размере системы и о сравнении с литературными данными, поскольку молекулярно-динамическому моделированию, например, водных растворов додецилсульфата натрия, посвящено огромное число работ. Казалось бы, на молекулярном уровне можно было бы использовать более строгий вариант моделирования, либо при упрощенном описании обратиться к рассмотрению большей системы. Кроме того представляется не совсем оправданным включение в текст диссертации экспериментальной части, в которой автор диссертации не принимала непосредственного участия. Поскольку в отличие от обычных ионных жидкостей в случае поверхностно активных ИЖ присоединение молекулы углекислого газа происходит к аниону, возникает вопрос, не является ли это различие следствием разного уровня моделирования двух систем?*

Шестая глава описывает моделирование процесса образования карбоната кальция или бария в смеси солей металлов с углекислым газом. После тестирования метода ПМ7 на классической реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ было проведено молекулярно-динамическое моделирование кластеров смеси из иона кальция или бария со слабо координирующим анионом тетраakis(пентафторфенил)бората (TFPB^-) и 25 молекул CO_2 . Оценивали теплоту образования и по радиальным функциям распределения рассчитывали координационные числа ионов, который равен 8 для Ca^{++} и 4 для Ba^{++} . Сделан вывод, что данный сорбент оказывается более эффективным, чем оксид металла. *Как и в предыдущей главе, можно высказать пожелание более тщательного моделирования с использованием более строгого квантовомеханического рассмотрения системы.*

Заканчивая анализ диссертационной работы, следует сказать, что все изложенные результаты содержатся в шести опубликованных в международных рецензируемых журналах и представляют собой достаточно убедительное доказательство необходимости дальнейших экспериментальных исследований предложенных новых сорбентов углекислого газа. По объему полученных данных, новизне поставленных и решенных задач, научному и практическому значению результатов работы, диссертация Андреевой Н.А. **«Исследование нон-молекулярных систем для сорбции парниковых газов методами молекулярного моделирования»** соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а ее автор, Андреева Надежда Анатольевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук, ведущим научным сотрудником института химии Санкт-Петербургского государственного университета Бродской Еленой Николаевной.

Ведущий научный сотрудник
Института химии федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный университет»
доктор физ.-мат. наук
по специальности 01.04.14-
теплофизика и теоретическая теплотехника,
профессор

Бродская Елена Николаевна

Почтовый адрес:
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец,
Университетский пр.,26, Институт химии СПбГУ
<http://chem/spbu/ru>

Тел. +7(812)-428-4093
Email: e.brodsкая@spbu.ru



20.06.2019