

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Андреевой Надежды Анатольевны на тему: «Исследование ион-молекулярных систем для сорбции парниковых газов методами молекулярного моделирования», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

Диссертация Н.А. Андреевой посвящена разработке и исследованию новых сорбентов диоксида углерода  $\text{CO}_2$  методами компьютерного моделирования. Эта проблема имеет чрезвычайно важное практическое значение, поскольку атмосферная концентрация  $\text{CO}_2$  оказывает большое влияние на климат Земли. Увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере приводит к глобальному потеплению, но в то же время и глобальное потепление приводит к росту концентрации  $\text{CO}_2$ . Удаление диоксида углерода в промышленном производстве с целью сокращения его выброса в окружающую среду является одним из методов геоинженерии для решения проблемы глобального потепления. Поэтому одной из наиболее актуальных и остро стоящих перед человечеством задач является разработка и исследование новых материалов для эффективной сорбции  $\text{CO}_2$ . Немаловажную роль в этих исследованиях играют методы компьютерного моделирования, которые позволяют ускорить разработку новых сорбентов и детально – на масштабах отдельных атомов – изучить механизмы, лежащие в основе их работы.

Таким образом, **актуальность** и **практическая значимость** работы Н.А. Андреевой не вызывают сомнений. Все выполненные диссертантом исследования проведены **впервые**, а все полученные ею результаты являются **новыми**.

Диссертационная работа начинается введением и обзором литературы, которому посвящена глава 1. Глава 2 посвящена описанию и обсуждению методов квантово-химического и молекулярно-, использованных в настоящей работе. В четырех последующих главах диссертации представлены оригинальные результаты работы и рассмотрены следующие задачи: исследование реакции аминирования и карбамидирования пяти органических катионов ионных жидкостей (глава 3), изучение структуры, термодинамических и электронных свойства сорбента диоксида углерода на фуллерена  $\text{C}_{60}$ , модифицированного аминогруппами (глава 4), изучение взаимодействия поверхностно-активных ионных жидкостей с диоксидом углерода (глава 5) и исследование сорбции диоксида углерода солями кальция и бария (глава 6). Каждая из глав 1-6 заканчивается выводами по соответствующей главе. В следующем за главой 6 разделе сформулированы основные выводы всей диссертационной работы. Диссертация написана на 159 страницах, включает 39 рисунков и список литературы из 269 ссылок.

Во **введении** сформулированы актуальность выбранной проблемы, цель работы, её научная новизна и практическая значимость. **Первая глава** диссертации содержит обзор литературы по исследуемым задачам. Представлены основные современные методы сорбции парниковых. Особое внимание уделено новым перспективным сорбентам на



основе ионных жидкостей (ИЖ) и модифицированных ИЖ, отмечены их достоинства и ограничения.

Во **второй главе** представлено описание используемых в работе методов компьютерного моделирования, в частности двух квантовохимических методов – неэмпирического термодимического метода G4 и метода M11 теории функционала плотности, а также полуэмпирического метода молекулярной динамики PM7-MD.

В **третьей главе** представлены результаты исследования реакции аминирования и карбамидирования пяти органических катионов ионных жидкостей. Систематически изучены колебательные частоты в инфракрасной области спектра, парциальные электронные заряды и конформации полученных соединений. Показано, что более высокое значение частичного заряда на кольцах катионов способствует более выгодному присоединению аминогруппы. Получена информация о наиболее выгодном положении присоединения аминогруппы внутри каждого исследованного катиона: установлено, что аминирование кольца является термодинамически более выгодной реакцией, чем аминирование боковых групп. Обнаружено, что связывание CO<sub>2</sub> зависит от положения присоединения аминогрупп к органическому катиону.

В **четвертой главе** диссертации изучается структура, термодинамические и электронные свойства нового сорбента диоксида углерода на основе нелетучего и химически активного фуллерена C<sub>60</sub>. Фуллерен C<sub>60</sub> замечателен тем, что располагает большим количеством атомов углерода к которым можно присоединить аминогруппы для сорбции CO<sub>2</sub> и благодаря этому увеличить сорбционную емкость. Показано, что дипольные моменты и ширина запрещенных зон аминомодифицированных фуллеренов оказываются существенно большими, чем в немодифицированном фуллерене C<sub>60</sub>, и такая поляризация благоприятствует адсорбции полярных газов.

В **пятой главе** изучаются поверхностно-активные ионные жидкости ПАИЖ и их взаимодействие с молекулами парниковых газов. Важно отметить, что в этой части работы использован комплексный подход экспериментального и теоретического исследований, которые способствуют всестороннему описанию полученных ПАИЖ и в целом дополняют друг друга. Изучение взаимодействия ПАИЖ с диоксидом углерода было выполнено с использованием моделирования методом молекулярной динамики PM7-MD. Показано, что ПАИЖ обладают определенным потенциалом к захвату диоксида углерода благодаря возникновению сильного электростатического притяжения между сульфатной группой аниона и углеродом CO<sub>2</sub>. Присутствие эфирных групп также увеличивают сорбцию диоксида углерода. Преимуществом ПАИЖ является способность распределяться по поверхности воды, увеличивая тем самым поверхность сорбента и, соответственно, сорбционную емкость.

В **шестой главе** диссертации описано исследование новых сорбентов диоксида углерода на основе катионов щелочноземельных металлов (кальция и бария), и слабо координирующего аниона тетраakis(пентафторфенил)бората. Использовалась комбинация двух методов: поиск глобального минимума энергии системы и моделирование



молекулярной динамики методом PM7-MD. Показана высокая эффективность исследуемых сорбентов, в частности, было установлено, что катион кальция удерживает до 8 молекул CO<sub>2</sub> в своей первой координационной сфере.

**Заключение** и **выводы** диссертации являются обоснованными и подтвержденными. Они свидетельствуют как о большом объеме проведенных исследований, так и об их высокой научной значимости.

К диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В пятой главе при исследовании молекулярной динамики методом PM7-MD была изучена одна ионная пара и одна молекула CO<sub>2</sub> или воды. На основании моделирования были построены функции радиального распределения. Достаточно ли изучения такой маленькой системы для получения достоверных результатов? Есть ли какие-то научные данные, подтверждающие, что соседние молекулы не оказывают существенного влияния?

2. Как проводилась верификация полученных полуэмпирических расчетных данных?

3. На стр. 45, обсуждая интегрирование уравнений движения в методе молекулярной динамики, автор пишет, что шаг интегрирования по времени «должен быть, по крайней мере, на порядок меньше частоты колебаний наиболее легких атомов». Наверное, здесь имеется в виду не частота, а период колебаний, имеющий размерность времени?

Перечисленные замечания носят, впрочем, рекомендательный характер и не снижают общей высокой оценки рассматриваемой диссертационной работы. Диссертация Андреевой Надежды Анатольевны на тему: «Исследование ион-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», соискатель Андреева Надежда Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

доктор физико-математических наук, профессор РАН,  
ведущий научный сотрудник лаборатории теории и моделирования полимерных систем  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук

Полоцкий Алексей Александрович

13.09.2019

