



**Prof. Nikolai Brilliantov**  
**Chair in Applied Mathematics**  
**Department of Mathematics**  
**University of Leicester**  
**Leicester LE1 7RH · UK**  
**Tel: +44 (0)116 2522521**  
**Fax: +44 (0)116 2523915**  
**Email: [nb144@leicester.ac.uk](mailto:nb144@leicester.ac.uk)**

28.06.2019

### **ОТЗЫВ**

**члена диссертационного совета на диссертацию Копаничука Ильи Владимировича на тему: «Компьютерное моделирование ионных и неионных обратных мицелл», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

Работа Копаничука Ильи Владимировича посвящена моделированию структуры обратных мицелл методом молекулярной динамики, межмицеллярных взаимодействий и сольватации полярных ароматических соединений внутри таких мицелл. Системы с обратными мицеллами широко применяются в промышленной практике. Они часто встречаются в нефтедобыче и нефтехимии, экстракции и других технологических процессах. Исследование структуры агрегатов а также внутреннего электрического поля, межмицеллярных взаимодействий и сольватации представляют несомненный практический интерес. В целом, тема является актуальной в академическом смысле и практически значимой.

Диссертация представлена на 215 страницах, включая 109 страниц на русском языке и остальные 106 страниц на английском языке. Работа содержит 49 рисунков, 7 таблиц и состоит из введения, шести глав, основных результатов, выводов и списка литературы из 114 ссылок. Первая глава посвящена обзору имеющейся литературы по проблеме, вторая глава содержит основные детали проведения численных экспериментов, в главах 3-6 изложены результаты работы.

Представленный в первой главе обзор литературы состоит из двух частей. В первой части изложены результаты работ, посвященных моделированию обратных мицелл ионных ПАВ. Сначала подробно рассмотрена пионерская работа в этой области, в которой

*Вх №09/2-287 от 06.08.2019*

использовался грубозернистый подход с целью получения общих сведений об ионных обратных мицеллах. Далее, работы, в которых был использован атомистический подход к моделированию, сгруппированы по принципу состава изучавшихся в них систем: катионные мицеллы ЦТАБ, анионные мицеллы серо- и фосфоросодержащих ПАВ, мицеллы, содержащие ионные жидкости или полиэфиры в качестве главного или дополнительного ПАВ. Отдельно рассмотрены исследования, посвященные сольбилизации различных соединений в обратных мицеллах АОТ. Вторая часть в целом, следует этому же принципу, объединяя работы, в которых рассматривались неионные обратные мицеллы на основе  $C_mE_n$  и цвиттер-ионные обратные мицеллы на основе различных фосфолипидов.

В главе 3 рассмотрены связи между соотношением компонентов системы и формой ионных обратных мицелл АОТNa и неионных обратных мицелл, где в качестве ПАВ выступают СПЭН 80, ТВИН 80 или их смесь. Первый раздел посвящен классификации агрегатов, образующихся при моделировании тройной системы АОТNa-вода-изооктан. Эта система была довольно хорошо изучена ранее, в том числе методами компьютерного моделирования, что следует из главы 1. Однако, в литературе рассмотрены, в основном, конфигурации с высокой концентрацией воды или изооктана и с низкой концентрацией ПАВ, тогда как в этом разделе преимущественно моделировались системы с небольшим количеством воды (менее 50% мол.) и с большим количеством ПАВ (водное число менее 1). Во втором разделе на основе наблюдений за формой агрегатов в различных диапазонах концентраций компонентов сделаны предположения о причинах, порождающих флуктуации формы агрегатов. В третьем разделе рассмотрено влияние концентрации неионных ПАВ и соотношения между ними на форму обратных мицелл.

В первом разделе главы 4 рассмотрены радиальные функции распределения компонентов относительно центра масс для обратных мицелл АОТ с различными противоионами и добавками солей, соответствующих этим противоионам. На основе этих данных сделаны выводы о влиянии добавок соли на внутреннюю структуру обратных мицелл АОТ в зависимости от природы противоиона. Во втором разделе этой же главы к рассмотрению радиальных функций распределения компонентов неионных обратных мицелл добавлено рассмотрение собственных профилей плотности компонентов относительно флуктуирующей поверхности агрегата. Показаны сходства и различия в данных, полученных обоими способами, а так же их преимущества и недостатки друг по сравнению с другом.

Результаты, изложенные в главе 5, особенно интересны. Показано влияние добавок соли на локальные электрические поля обратных мицелл АОТ и отсутствие такого

влияния на средний квадрат дипольного момента агрегатов, который вносит существенный вклад в межмицеллярные взаимодействия. Обнаружена существенная (в разы) недооценка этого вклада в ранее проводившихся работах по изучению ионных обратных мицелл с использованием примитивной модели.

Глава 6 посвящена моделированию сольватации полярных органических молекул в ионных и неионных обратных мицеллах. На этапе отработки методики расчетов обнаружены различия в положении сольватирующихся молекул относительно мицеллы в зависимости от ионогенности этих молекул. Далее показан как результат сольubilизации в стационарном состоянии системы, так и процессы сольubilизации и десольubilизации во времени. Для анализа данных использовались все те же радиальные профили плотности компонентов, что и в главе 4. Показано влияние структуры молекул на их конечное положение в стационарном состоянии системы относительно мицеллы.

Ниже сформулированы результаты работы, представляющие особый интерес, а также замечания.

#### **Результаты диссертации, представляющие особый интерес:**

1. Расчеты электростатического потенциала и межмицеллярных взаимодействий, вызванных коррелированными флуктуациями плотности заряда в системе. Это своего рода аналог дисперсионных межмолекулярных взаимодействий; полученные оценки представляют большой интерес для теоретического предсказания структуры мицеллярных растворов (или симуляция при помощи огрубленных потенциалов). Указанный результат представляет собой значительный шаг вперед в области исследования ионных дисперсных систем.
2. Определение влияния состава соли на структуру обратных мицелл и электростатический потенциал; установление роли заряда ионов.
3. Определение физических механизмов, задающих форму обратных мицелл.

#### **Замечания и предложения:**

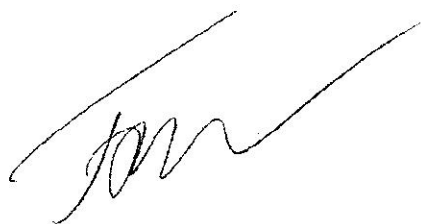
1. Обзор литературы достаточно обширен, подробен, подбор статей демонстрирует хорошее понимание предмета, эрудицию автора и степень проработки темы. Вместе с тем, непонятно, какие выводы можно сделать из обзора. Какие вопросы изучены детально, а что остается неисследованным и по какой причине? Не достаточно ясно изложено, как тематика диссертационной работы связана с неизученными в исследуемой области проблемами.
2. Если растворитель неполярный, и размеры ячейки сравнимы с размером мицеллы, то стоит ли применять метод Эвальда? Возможно, стоило бы просто посчитать

электростатические взаимодействия методом ближайшего образа. В диссертации было бы полезно осветить эти вопросы. В том числе, провести оценку вычислительных затрат, которая, скорее всего, проводилась, но в работе не приведена.

3. Непонятно, как влияет размер ячейки на форму мицелл. Представляется, что при появлении сеток размер должен влиять. В этом смысле, не прояснена ценность полученных результатов этой части работы. Помимо этого, вода может неравномерно распределяться по агрегатам, что тоже было бы интересно исследовать.
4. В части о сольватации полярных органических молекул было бы полезно, для полноты исследования, оценить свободные энергии. Это представляется возможным, с использованием, например, метод Бенетта, с помощью расширенных ансамблей. Последнее отвечает атомистическому моделированию и доступно в стандартных пакетах. Применение таких методов к сильно неоднородным системам хоть и не тривиально, но вполне возможно.

В целом, работа Копаничука Ильи Владимировича несомненно является оригинальным исследованием, проведена на достаточно высоком уровне, выводы соответствуют полученным результатам. Работа заслуживает высокой оценки. Диссертация Копаничука Ильи Владимировича на тему: «Компьютерное моделирование ионных и неионных обратных мицелл» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Копаничук Илья Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Член диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук, профессор  
Бриллиантов Николай Васильевич**



/Бриллиантов Н. В./