

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.

Растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) обладают разнообразными физико-химическими и технологическими характеристиками и поэтому широко применяются в различных отраслях промышленности. Особый интерес вызывают растворы ПАВ, в которых наблюдается мицеллярная агрегация, поскольку они относятся к числу систем с возможностью «программирования» заранее заданных оптимальных свойств. Среди них - обратные микроэмульсии (смеси воды, неполярного компонента и ПАВ), в которых формируются обратные мицеллы. Последние активно используются в различных био- и нанотехнологиях, в том числе, для катализа органических реакций и в синтезе наночастиц. Физико-химические свойства обратных мицелл (размер и форма, состав и структура, поверхностный заряд, гидрофобно-гидрофильные свойства и др.) могут влиять на их поведение и эффективность в практических приложениях. Поэтому знание их свойств имеет большое значение при их использовании в различных технологиях. Однако на сегодняшний день в большинстве экспериментальных работ определяются свойства мицелл как целого, т.е. на надмолекулярном уровне. Информация на молекулярном уровне может быть получена методами компьютерного моделирования, в частности, методом молекулярной динамики. Именно этому посвящена диссертационная работа Копаничука И. В., в которой изучен ряд свойств (структурных, электрических, сольубилизационной способности) обратных мицелл. Вышесказанное определяет несомненную актуальность и практическую направленность диссертационного исследования, выполненного Копаничуком И. В.

Диссертация Копаничука И. В. состоит из введения, 6 глав, основных результатов, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 114 наименований. Работа представлена на 215 страницах, из них 109 страниц на русском языке и 106 на английском языке. В работе содержится 49 рисунков и 7 таблиц. В первой и второй главах представлены обзор литературы и детали моделирования соответственно. Результаты работы изложены в главах с третьей по шестую.

Во введении приводятся сведения об объектах исследования; обосновывается его актуальность, определяются цели и ставятся задачи работы; оценивается степень

Вх. № 09/2-360 от 04.09.2019

разработанности темы, научная новизна и практическая значимость исследования; приводятся положения, выносимые на защиту, и указывается личный вклад автора. Работа была апробирована на четырех международных конференциях, основные результаты опубликованы в пяти статьях в рецензируемых международных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus.

Глава 1, представляющая собой обзор литературы, начинается с рассмотрения более ранних обзоров исследований, имеющих отношение к теме работы. Далее глава подразделяется на 2 части по принципу выбора объекта исследования. Первая часть (1.1) посвящена анализу работ по моделированию обратных мицелл ионных ПАВ: цетилтриметиламмоний бромида, сульфатов, сульфонов, в том числе АОТ, фосфатов и полиэфиров. Отдельно рассматриваются исследования обратных мицелл, содержащих ионные жидкости, которые влияют на свойства агрегатов, и работы, посвященные изучению солубилизации белков и пептидов в обратных мицеллах. Во второй части (1.2) описываются работы, в которых были смоделированы неионные ПАВ на основе оксиэтилена и цвиттер-ионные ПАВ на основе фосфолипидов.

Глава 2, посвященная моделям и методам, также состоит из двух разделов. В первом (2.1) кратко описаны основы метода молекулярной динамики, использованного в исследовании. Второй раздел (2.2) содержит детали моделирования, в том числе, описание подхода, использованного для создания используемых в диссертации моделей и исходных конфигураций.

Глава 3 посвящена влиянию состава системы на форму агрегатов в обратных микроэмульсиях и состоит из трех разделов. Первый (3.1) посвящен рассмотрению морфологии агрегатов в тройной системе из АОНa, воды и углеводорода, в качестве которого выбран изооктан. Наблюдаемые формы агрегатов классифицированы топологически, установлены зависимости формы агрегатов от состава раствора. Во втором разделе (3.2) оцениваются отклонения каплеобразных обратных мицелл АОТ от сферической формы и приводятся предположения о причинах этих отклонений. В разделе 3.3 изучается влияние состава смеси неионных ПАВ СПЭН 80 и ТВИН 80 на форму обратных мицелл в системе ПАВ-вода-декан.

В главе 4 рассматривается распределение компонентов внутри обратных мицелл. Глава состоит из двух разделов, где описывается внутренняя структура ионных и неионных обратных мицелл различного состава: АОТ (раздел 4.1) и СПЭН 80/ТВИН 80 (раздел 4.2). Для обратных мицелл АОНa и АОТ₂Ca с добавками солей (хлорида натрия и хлорида кальция соответственно) приводятся радиальные профили плотности компонентов. Кроме того, для неионных обратных мицелл СПЭН 80, ТВИН 80 и их смеси рассчитаны собственные профили

плотности, поскольку форма этих агрегатов имела отклонения от сферичности по сравнению с агрегатами на основе АОТ. Показаны существенные отличия собственных профилей плотности от радиальных не только около поверхности, где такие отличия очевидны, но и в ядре мицеллы, где ожидаемая точность собственных профилей ниже.

Глава 5 посвящена исследованию влияния размера и состава обратных мицелл на их электрические свойства. Она состоит из 2 разделов, в которых проанализированы молекулярные электрические поля обратных мицелл АОТ (5.1) и средние квадраты дипольных моментов обратных мицелл АОТ (5.2). Продемонстрировано влияние добавок соли на распределение локального электрического потенциала в агрегате, которое, в случае использования иона Ca^{2+} в качестве противоиона, распространяется даже на водное ядро мицеллы. В то же время влияния добавки соли на средний квадрат дипольного момента агрегата не обнаружено, хотя отдельные вклады от воды и ионов в этот параметр могут значительно изменяться. Показано преимущество атомистического подхода в рассмотрении электрических свойств обратных мицелл перед ранее использовавшимися подходами (примитивной и гибридной моделями).

В главе 6 рассматривается процесс сольобилизации различных молекул в ионных (АОТ) и неионных (СПЭН 80) обратных мицеллах и обсуждаются параметры, от которых он может зависеть. Предварительно, на примере двух сольобилизирующихся соединений, автором была проведена методическая работа по доказательству независимости стационарного положения молекулы от ее исходного положения в системе. Далее было выполнено моделирование шести различных ароматических молекул (бензол, пиридин, пиридин-4-ол, пиридин-3,5-диол, фенол и пирокатехин), отличающихся друг от друга по количеству гидроксильных групп, полярности и наличию гетероатома в кольце. В результате анализа полученных данных были установлены факторы, влияющие на успешность сольобилизации молекул, - наличие стерически незатрудненной гидроксильной группы в структуре молекулы и ее ионогенность. В то же время было показано, что полярность молекулы не играет большой роли при сольобилизации в неионных мицеллах, а имеет значение только в случае ионной мицеллы.

Диссертация завершается сводкой основных результатов и выводов выполненного исследования.

Вопросы и замечания по существу диссертационной работы.

1 В литературе существуют исследования свойств обратных мицелл методом МД, выполненные в рамках различных подходов (примитивного, гибридного, объединенно-атомного, полноатомного). Диссертант использовал в своей работе объединенно-атомный

подход. Однако в тексте диссертации отсутствует обоснование его выбора, его описание, равно как и описание вышеназванных подходов, их преимуществ и недостатков.

2. Из текста диссертации не ясно, чем был обусловлен выбор ионов натрия и кальция как противоионов и выбор солей – хлоридов натрия и кальция как добавок - для исследуемых систем.

3. В разделе 4.2 (С. 60) при описании процедуры расчета собственных профилей плотности указано, что в качестве якорных точек были использованы атомы углерода сложноэфирных групп соединений СПЭН 80 и ТВИН 80, а λ была выбрана равной 15. Почему именно эти атомы были выбраны в качестве подобных точек, а значение λ выбрано равным 15?

4. На стр. 59 диссертант пишет «Кальций более активно взаимодействует с кислородами воды и ПАВ, чем натрий, что подтверждается более высокими значениями их $g(r)$ относительно кальция в первой координационной сфере». Данное утверждение не имеет под собой основания, т.к. функция радиального распределения определяет вероятность нахождения одной частицы относительно другой, референсной частицы как результат их взаимодействия. Поэтому данная функция не позволяет оценивать силу взаимодействия (или «активность» взаимодействий в терминологии автора) между парой частиц.

5. Часть полученных результатов имеет аналоги в литературе, что отмечает и сам диссертант. Например, как указано на стр. 60, радиальные профили обратной мицеллы СПЭН 80 были описаны в работе (M. Mannoor, et. Al. Adv Condens. Matter Phys. 2015, ссылка [27]), хотя и для мицелл с меньшим содержанием воды. Однако диссертант не сравнивает полученные им данные с имеющимися в литературе. Как они согласуются между собой?

6. В разделе 5.2 оценивается вклад диполь-дипольных взаимодействий в электростатическое притяжение между обратными мицеллами. Оценивались ли вклады диполь-квадрупольных и квадруполь-квадрупольных взаимодействий? Насколько они могут быть значительны? Проводилось ли сравнение с другими системами, содержащими распределенные заряды, но не являющимися обратными мицеллами?

7 В главе 6 рассмотрены две обратные мицеллы АОНa и СПЭН 80, существенно отличающиеся друг от друга не только типом ПАВ, но и размером. Влияет ли размер агрегатов на результат сольюбилизации, особенно в случае СПЭН 80, когда число молекул ПАВ в системе сравнимо с числом сольюбилизированных молекул?

Замечания по оформлению диссертации и представлению материала

1. На с. 48 (раздел 3.3) написано, что «Полуоси соответствующих эллипсоидов были рассчитаны классическим методом диагонализации тензора инерции обратной мицеллы» и дается отсылка на раздел 3.1. Однако в тексте диссертации отсутствует описание данного метода. В тексте диссертации отсутствует также описание алгоритма и формул расчета радиальных профилей плотности обратной мицеллы и парных функций распределения. Кроме того, не приведены процедуры оценки объема, занятого мицеллой, и удельной площади поверхности мицеллы на голову ПАВ (стр. 37).
2. На стр. 32 в предложении «Если имя системы – 132_330_495, это означает, что она содержит 132 молекулы АОНа, 330 молекул воды и 495 молекул ПАВ» имеется опечатка по существу. Очевидно, что число 495 относится к молекулам изооктана, а не ПАВ, так как ПАВ в данном случае - АОНа.
3. На стр. 37 для рассматриваемых систем приведены неправильные водные числа. Например, для системы 20_55_10 приведено водное число $w_0 = 5.5$. Правильное число $w_0 = 2.75$ и т.д. по тексту на странице.
4. В тексте диссертации отсутствует Таблица 3.1.2, на которую автор ссылается на стр. 35
5. В разделе 4.2 в формуле (1) (С. 60) отсутствует расшифровка величины r_j . Полностью отсутствует расшифровка формулы (1) в разделе 5.1 (стр. 64)
6. В тексте много опечаток и неудачных выражений. Не перечисляя все, отмечу лишь некоторые неудачные выражения:
 - С. 44 « .форма мицеллы является результатом борьбы двух .. взаимодействий в системе
 - С. 44 « борьба между двумя конкурирующими взаимодействиями приводит к колебаниям. ..»
 - С. 52 текущий центр масс и исчезающе малый объем
 - С. 59 парные функции хлорида и кислорода для кальция
 - С. 60 лишний кальций
 - С. 62 принудительная сферическая симметрия радиальных профилей
 - С. 62 тонкая структура мицеллы

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Содержание диссертации логично изложено и хорошо иллюстрировано. Достоверность полученных результатов, научная значимость и корректность сделанных выводов не вызывает сомнений.

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 химических наук, профессор,
главный научный сотрудник ИХР РАН
Федотова Марина Витальевна
e-mail: hebrus@mail.ru

Федотова

/Федотова М.В./

*подлинность подписи Федотовой М.В.
уверена*

04.09.2019

специалист кадровой службы Илья Федотов И.В.

04.09.2019

