

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.

Обратные мицеллы представляют классический объект исследований в коллоидной химии, привлекающий внимание исследователей уже в течение нескольких десятилетий. Первые обзорные работы по обратным мицеллам были опубликованы около сорока лет назад. В прошлом веке считалось, что эти мицеллы представляют сферические водные нанокapли в фазе масла, покрытые однородным монослоем поверхностно-активного вещества (ПАВ). Однако сравнительно недавно, уже в двадцать первом веке, применение более мощных методов физического и численного эксперимента привело к пересмотру этих представлений. Морфология обратных мицелл оказалась значительно более разнообразной и сложной, чем это считалось ранее. Более того, было показано, что головные группы молекул ПАВ не полностью экранируют водное ядро мицеллы. К сожалению, изучение детальной структуры обратных мицелл во многом сдерживается недостаточным развитием соответствующих экспериментальных методов. В этих условиях метод молекулярной динамики, используемый в диссертации Ильи Владимировича Копаничука, оказывается практически единственным методом, позволяющим определить электрическое поле внутри обратной мицеллы, найти распределение компонентов в мицелле и оценить изменение ее морфологии при вариации концентраций компонентов. Эта информация представляет интерес не только для фундаментальной науки. Она необходима также при выборе оптимальных условий синтеза неорганических наночастиц на основе обратных мицелл или при разработке эффективных методов мицеллярного катализа. Таким образом, тема диссертации И. В. Копаничука, посвященной определению зависимости различных характеристик обратных мицелл (формы, электрического поля внутри мицеллы, среднего квадрата дипольного момента) от состава системы, а также вклада компонентов в эти свойства, представляется актуальной.

В работе впервые использован атомистический подхода к моделированию обратных мицелл и продемонстрированы его преимущества по сравнению с гибридным подходом и примитивными моделями. Автору удалось определить основные типы обратных мицелл в исследованных системах и найти зависимость морфологии обратных мицелл АОТ, СПЭН 80 и ТВИН 80 от соотношения воды и ПАВ в системе. В диссертации определено электрическое поле внутри исследованных систем и показано,

Вх, № 09/2-394 от 16.09.2019

что выполненные ранее оценки содержат ошибки; определен средний квадрат дипольного момента мицеллы и зависимость этой величины от ее размера; показано, что использование приближения сплошной среды для оценки влияния воды на электрические свойства обратных мицелл приводит к существенной недооценке силы взаимодействия между обратными мицеллами; подробно исследована сольбилизация органических молекул в обратных мицеллах и показано, что основное влияние на этот процесс оказывают наличие стерически незатрудненной гидроксильной группы в структуре мицеллы и электролитическая диссоциация ПАВ. Все эти результаты представляются новыми, что определяет научную новизну представленной диссертации.

Практическая ценность представленных в диссертации результатов определяется возможностью их использования при разработке методов неорганического и органического синтеза. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием надежных стандартных программных пакетов, в частности, GROMACS 2016.

Результаты работы И. В. Копаничука опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых Scopus и Web of Science. Работа была апробирована на 4 международных конференциях. Текст диссертации представлен на русском и английском языках.

Наряду с очевидными достоинствами диссертации необходимо отметить и некоторые недостатки.

При обсуждении полученных результатов в большинстве случаев отсутствует сравнение с литературными данными. Лишь иногда результаты сопоставляются с предшествующими данными, также полученными методом молекулярной динамики. Автор утверждает (стр. 30), что из-за ограниченности компьютерных ресурсов «модели обратных мицелл, рассмотренные в диссертации, не могут быть напрямую соотнесены с реальными обратными микроэмульсиями того же состава». Очевидно, что в этих условиях любое, пусть качественное, сравнение с данными независимого физического эксперимента оказывается критически важным. В некоторых случаях, например, при оценке электрического поля в мицелле в настоящее время такое сравнение едва ли возможно. Однако обратные мицеллы, содержащие АОТ, изучались многими авторами. При этом с помощью малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения также была получена информация о морфологии обратных мицелл.

Литературный обзор в значительной степени представляет перечисление некоторых полученных ранее результатов без соответствующего критического анализа. Остается

непонятным, по какому принципу были отобраны эти результаты из большого числа опубликованных работ.

Диссертация написана довольно небрежно. Так, например, она содержит большое число нерасшифрованных сокращений, что затрудняет чтения. Для некоторых веществ приводятся сокращения, знакомые только специалистам, работавшим с этими веществами (стр. 21 и 25). Названия других веществ не соответствуют какой-либо принятой номенклатуре. Цетилтриметиламмоний бромистый назван цетилтриметиламмонием бромидом (стр. 14). Определения используемых в диссертации терминов либо не даются, либо неверны. Определение обратных микроэмульсий на стр. 3 подходит и для прямых эмульсий. Что такое «интенсивность двойного слоя» (стр. 7, 94)? Что такое «поверхностный слой мицелл» в котором сосредоточен «двойной слой» (стр. 7)? Что такое «диффузионные характеристики компонентов» (стр. 13)?

Сделанные замечания, однако, не снижают общего положительного мнения о представленной диссертационной работе, заслуживающей 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. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

доктор химических наук,
профессор кафедры коллоидной химии
Института химии СПбГУ



Носков Борис Анатольевич

13 09 2019