

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

Диссертация посвящена актуальной области физической химии: изучению структурных характеристик обратных микроэмульсий методом молекулярной динамики. Многообразие форм и размеров агрегатов, образующихся в таких системах, позволяет их широко использовать в самых разных областях науки и отраслях промышленности. Моделирование тройных и псевдотройных систем вода-ПАВ-углеводород в рамках атомистического подхода, проведенное в работе Копаничука И. В., имеет как научную, так и практическую значимость. Собственно актуальность работы определяется возможностью получения на основе моделирования методом молекулярной динамики полной информации на атомном уровне о распределении компонентов в объеме обратных мицелл, их структуре, генерируемых в них электрических полях, что позволяет оценить перспективы использования обратных мицелл для катализа органических реакций и управляемого синтеза неорганических наночастиц.

Работа представлена на 109 страницах на русском языке, содержащих 49 рисунков и 7 таблиц, и 106 страницах перевода на английский язык. Диссертация состоит из введения, шести глав, из которых главы 3-6 содержат полные результаты работы, основные результаты, выводы и список литературы из 114 наименований. Результаты диссертации с достаточной полнотой опубликованы в 5 статьях в рецензируемых периодических изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science, и апробированы на четырех международных конференциях, проходивших как в России, так и за рубежом.

– 1 –

Вх. N 09/2-359 от 04.09.2018

Первая глава посвящена обзору литературы, состоящему из двух частей. В первой части рассмотрены исследования, в которых осуществлялось моделирование обратных мицелл на основе катионных и анионных ПАВ, и ионных жидкостей. Во второй части обзора рассматриваются исследования, посвященные неионным обратным мицеллам C_mE_n и цвиттер-ионным обратным мицеллам фосфолипидов.

Во второй главе кратко описывается метод молекулярной динамики вообще, и приводятся детали конкретного подхода, использованного в данной работе.

В третьей главе обсуждаются результаты моделирования тройной системы АОНa-вода-изооктан в области высоких концентраций ПАВ. В первом разделе выделяются основные типы агрегатов, собирающиеся в таких условиях. Устанавливаются зависимости между типами агрегатов и составом системы. Во втором разделе проводится анализ формы каплеобразных обратных мицелл и сделаны предположения о причинах отклонения их формы от сферической. В третьем разделе анализируется влияние состава смеси неионных ПАВ СПЭН 80 и ТВИН 80 на форму и размер их обратных мицелл. В целом в этой главе выполнено моделирование большого числа систем различных составов, что позволило проследить зависимость форм образующихся мицелл от различных факторов, таких как водное и изооктановое числа, число ПАВ в мицелле.

В первом разделе четвертой главы рассматривается внутренняя структура обратных мицелл АОН с различными противоионами и добавками соответствующих солей. Обсуждаются радиальные профили распределения компонентов системы относительно центра масс мицеллы и парные функции распределения ионов и воды. Устанавливаются отличия распределения ионов натрия и кальция в мицеллах и обсуждаются причины таких различий, обусловленные с одной стороны, различием их зарядов, а с другой – различным

числом ионов, привносимых в систему при одинаковых мольных долях соответствующих солей. Во втором разделе радиальные профили плотности для неионных обратных мицелл сравниваются с собственными профилями плотности относительно поверхности мицелл, показываются сходства и различия обоих методов.

В пятой главе излагаются результаты расчетов профилей локального электрического потенциала и среднего квадрата дипольного момента обратных мицелл АОТ с различными противоионами и добавками соли. Отмечено, что на периферии мицелл возникают большие значения напряженности электрического поля, что может приводить к диссоциации молекул воды. Показывается, что, несмотря на значительные изменения в электрическом поле мицеллы, вызываемые добавкой соли или сменой противоиона, средний квадрат дипольный момент сохраняет свое значение, которое в рассматриваемой системе зависит только от радиуса агрегата. Показано, что это в значительной мере является следствием взаимной компенсации дипольных моментов различных компонент системы.

В шестой главе описывается влияние структуры молекулы на ее сольбилизацию в обратных мицеллах различного состава. Для рассмотренных карбо- и гетероциклических ароматических молекул в качестве основных факторов, от которых зависит положение молекулы относительно обратной мицеллы в стационарном состоянии системы, называются наличие гидроксильных групп и гетероатома в структуре молекулы. Высказывается предположение, что полярность сольбилируемой молекулы может оказывать влияние, но только для случая ионной мицеллы.

В целом можно отметить большой объем выполненной работы, разнообразие исследованных обратных мицелл и значительное количество полученных новых результатов по различным характеристикам обратных мицелл. При выполнении работы использовались апробированные

программные пакеты молекулярно-динамических исследований, что позволяет говорить об обоснованности полученных результатов.

Замечания и вопросы:

Формулировка положений, выносимых на защиту, не соответствует требованиям стилистики языка. Слова типа «Найдены, Классифицированы, Разработан, Показано, ...» являются излишними. Следует формулировать именно положения, а не то, как они достигаются. Положения 3–7 следовало бы существенно переформулировать в соответствии с требованиями стилистики.

Стандартный алгоритм моделирования по методу молекулярной динамики на с. 26,27 (Гл. 2) представлен небрежно. Разложения в ряд Тейлора (3), (4) содержат соответствующие производные радиус-вектора (в частности, ускорение a ; к тому же векторы должны быть соответствующим образом обозначены), а не их степени. Выражение (6) записано не корректно, так как потенциальная энергия системы зависит от положений всех атомов или их групп. Зависимость от угловых переменных, как правило, не описывается выражением (8).

Глава 2 очень короткая, две с небольшим страницы. Более целесообразно было сделать дополнительный параграф в обзорной Главе 1, тем более, что практически ничего нового в ней нет.

Диссертация в целом изобилует стилистическими погрешностями. Так, на с. 21 присутствует предложение «Перекрывающиеся профили локальной плотности воды, поверхностно-активного вещества и растворителя объясняются значительным отклонением формы мицеллы от сферической, в то время как профиль имеет сферическую симметрию» – невозможно понять, какой из профилей сферический, и почему; или на с. 27 «Совокупность внутримолекулярных констант и межмолекулярных параметров составляет силовое поле» – константы характеризуют поле, а не составляют его. Примеров

можно приводить много. В особенности много не четких, зачастую не вполне понятных формулировок содержится во вводной части Главы 4 (с. 52).

Если для описания электростатических взаимодействий использовался метод Эвальда, то почему электростатический потенциал обрезался (с. 27)? Почему радиусы обрезания короткодействующего Леннарда-Джонса и дальнедействующего кулоновского потенциалов приняты одинаковыми?

Следует ли на Рис. 3.1.3 читать: в) ...15_0_1000 вместо 15_1000? Что означают использованные цвета компонент на этом рисунке?

Где расположены ионы Na на Рис. 3.1.3 (см. абзац под этим рисунком, 4-я строка сверху)?

Система неравенств (4) на с. 42 (Гл. 3) не имеет единственного решения. Существенные особенности алгоритма поиска полуосей эллипсоида формы обратной мицеллы не отражены в диссертации. Необходимо привести полный набор соотношений, позволяющий определять полуоси по предложенному алгоритму. Отсутствует информация о средней полуоси эллипсоидов. Для трехмерного эллипсоида следовало бы рассматривать два эксцентриситета.

Обеспечивалась ли электронейтральность моделируемой системы и если да, то как? Если нет, то как исключалась расходимость энергии кулоновского взаимодействия при периодических граничных условиях? Например, в табл. 3.2.1 присутствуют только анионы.

Что означает термин «Радиус инерции сечения» (с. 47, 48)? Почему и какого сечения?

При определении профилей распределения в Гл. 4 по каким группам атомов определялись хвосты мицелл и молекулы масла, которые достаточно протяженны? Анализировалось ли влияние несферичности мицелл на ширины распределения компонент?

При наличии координат всех атомов и атомных групп почему в Гл. 5 при расчете электрического потенциала использовалась предельно упрощенная

формула (1)? Что можно сказать о влиянии несферичности мицелл на распределение электрического поля в них? Выполнялись ли какие-либо оценки такого влияния?

Сделанные замечания не затрагивают основных результатов работы и не снижают общего положительного мнения о ее достоинствах.

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

профессор

доктор физико-математических наук

профессор

Вихренко Вячеслав Степанович

26 августа 2019 г.



ОД. (О.С.) тав.
Вихренко В.С.
СВЕДЧАЮ: <i>Вихренко</i>
Старшы інспектар па
кадрах БДТУ
26 " 08 2019 г.