

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
Шермухамедова Шокирбека Абдулазиз угли
на тему: «МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В
СЛОЖНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СЛОЯХ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЭФФЕКТАМИ»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Диссертация Ш. А. Шермухамедова посвящена разработке и применению микроскопических методов для описания процессов переноса заряда в электрохимических системах. В работе используются современные теории и подходы, включая квантовую и вычислительную химию.

В диссертации установлено, что каталитическая активность биметаллических наночастиц NiCu в реакции электрохимического окисления водорода обусловлена молекулярными процессами. Кроме того, в рамках микроскопического подхода был подробно описан мостиковый механизм переноса электрона на границе раздела фаз между золотом, монослоем алкантиолов и раствором электролита. Была получена новая информация о влиянии размера и различных поверхностных центров наночастиц золота на скорость переноса электрона.

Изучение процессов переноса заряда в наноразмерных системах, включая органические монослои на поверхности золота и двойные электрические слои в ультратонких порах, является актуальной темой исследований. Методы квантовой и вычислительной химии играют ключевую роль в получении информации на молекулярном уровне о таких системах, что помогает улучшить понимание процессов переноса заряда. Это позволяет более точно описывать кинетику процессов и стимулирует дальнейшее развитие теории, а также проведение новых экспериментов для проверки модельных прогнозов. Учитывая эти обстоятельства, актуальность и практическая значимость диссертационной работы не вызывает сомнений.

Диссертация, объемом 174 страниц, состоит из следующих разделов: введение, обзор литературы, оригинальные результаты, состоящие из двух глав, заключение, список использованной литературы, насчитывающий 231 наименование, и Приложение. В работе представлено 69 рисунков, 8 таблиц и 98 формул.

Во **введении** обосновывается актуальность проводимых в рамках диссертационной работы исследований, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость, представляются положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы. В ней рассматриваются механизмы каталитического окисления водорода, а также данные о структуре биметаллических и золотых наночастиц. Здесь также изучаются теоретические основы мостикового переноса электрона с участием органических молекул, адсорбированных на электроде. Особое внимание уделяется влиянию природы электролита на измерение вольтамперных характеристик туннельного контакта. В главе также приводятся и анализируются известные данные о химических реакциях внутри нанопор. Кроме того, обсуждаются результаты исследований ионного транспорта в смешанных растворителях со сложной структурой.

Вторая глава представляет собой краткое описание используемых методов и подходов к моделированию. В ней рассматриваются ключевые уравнения квантово-механической теории переноса электрона Маркуса, а также квантовая теория функционала плотности, методы молекулярной динамики и Монте-Карло. Особое внимание уделяется учету сольватационных эффектов в рамках континуального подхода. Приводятся детали расчетов, включая начальные конфигурации и параметры моделирования. Особое место уделяется уравнениям классической теории Гуи-Чепмена, которые используются для расчета потенциала двойного электрического слоя внутри заряженной цилиндрической нанопоры. Также представлены формулы для вычисления потенциала точечного заряда внутри проводящего цилиндра.

В третьей главе исследуются различные аспекты переноса электрона в наноразмерных системах, включая:

1. «Наночастицы NiCu»: эти наночастицы служат катализаторами для электрохимического окисления водорода.
2. «Мостиковый перенос электрона через межфазную границу»: исследование мостикового переноса электрона между золотом и монослоем алкантиолов.
3. «Наночастицы золота»: изучение катализаторов для внешнесферного переноса электрона на большие расстояния.
4. «Электрохимический туннельный контакт с молекулой виологена»: исследование взаимодействия между электрохимическими системами и молекулами виологена.

5. «Перенос электрона в ультратонких порах»: моделирование переноса электрона в ультратонких порах с использованием одностенных углеродных нанотрубок и проводящих цилиндров.

6. «Транспорт ионов в водных растворах глюкозы»: исследование ионного транспорта в растворах глюкозы различной вязкости.

В обсуждении результатов основное внимание уделяется качественным эффектам и их сопоставлению с экспериментальными данными. Также описывается методика анализа результатов молекулярно-динамического моделирования, которое включает расчеты функций радиального распределения, коэффициентов диффузии, характерных времен, корреляционных функций диполь-дипольной переориентации, а также энергий реорганизации растворителя и работ сближения.

Достоверность и обоснованность результатов, представленных в диссертации, достигаются благодаря комплексному применению современных подходов к изучению переноса заряда в твёрдых телах. В частности, используются квантово-механическая теория и обширный набор методов квантовой и вычислительной химии, включая классическую молекулярную динамику, Монте-Карло и теорию функционала плотности. Особое внимание уделяется качественным эффектам, а результаты модельных расчётов сопоставляются с оригинальными и литературными экспериментальными данными. Это позволяет получить достоверные сведения о свойствах изучаемых систем и сделать обоснованные выводы.

Научная новизна данной работы подтверждается тем, что:

1. Впервые была обнаружена природа каталитической активности биметаллических наночастиц NiCu в реакции электрохимического окисления водорода.

2. Впервые были выявлены молекулярные детали гетерогенного переноса электрона, включая мостиковый механизм, на межфазных границах.

3. Созданы оригинальные программные коды, которые позволяют рассчитывать кинетические параметры процессов переноса электронов в соответствии с современными представлениями квантовой теории.

Несмотря на высокий уровень диссертационной работы и масштабность проведенных исследований, по ней имеется ряд **замечаний**:

1. Для описания двойного электрического слоя (ДЭС) в нанопорах автор использует классическую теорию Гуи-Чепмена. К сожалению, эта теория не учитывает

уникальные свойства ионов, такие как размер, поляризуемость, вандер-ваальсовы взаимодействия и особенности электрода. Кроме того, растворитель в ней моделируется как сплошная диэлектрическая среда, что может быть не совсем точно для условий ограниченной геометрии нанопор. Эти физические факторы играют важную роль для электролитов, заключенных в нанопоры. В будущем соискателю следует более глубоко изучить современные достижения в области теории ДЭС, чтобы улучшить моделирование ДЭС в нанопорах.

2. В своём исследовании по молекулярно-динамическому моделированию растворов электролитов в присутствии металлических углеродных нанотрубок, соискатель, по-моему, не учитывает взаимодействие ионов с их отражениями вблизи поверхности нанотрубок. Как я понимаю, этот вклад учитывается отдельно в рамках электростатического подхода. Такой подход выглядит несколько эклектичным.
3. В обзоре методов представлено сжатое изложение, поэтому при чтении приходится обращаться к первоисточникам за более подробными сведениями. Было бы полезно иметь дополнительные математические приложения.

Указанные замечания не снижают общую высокую оценку работы и сделанные в ходе нее выводы. Следует отметить высокий уровень публикаций соискателя, в которых изложены основные результаты его диссертационной работы. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия (по химическим наукам).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что по своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам диссертационная работа Шермухамедова Ш.А. отвечает требованиям пункта 9 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача электрохимии, имеющая практическое и теоретическое значение: развит микроскопический подход, основанный на сочетании методов классической молекулярной динамики, Монте-Карло, квантовой химии и теории самосогласованного поля. Этот подход позволяет описывать процессы переноса заряда в электрохимических системах, которые включают растворы электролитов на разных границах раздела фаз.

Автор диссертации, Шермухамедов Шокирбек Абдулазиз угли, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
заведующий научно-исследовательским
отделом 6 Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии растворов
им. Г.А. Крестова Российской
академии наук



Будков Юрий Алексеевич
02.12.2024

Контактные данные:

Тел.: +7 (4932) 35-18-69; e-mail: urabudkov@rambler.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом была защищена диссертация:
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН (ИХР РАН)

Официальный сайт: <http://www.isc-ras.ru> тел.: +7 (4932) 33-62-59; e-mail: adm@isc-ras.ru

Подпись сотрудника ИХР РАН

Ю.А. Будкова удостоверяю:



/Иванов К.В./ ученый секретарь.
02.12.2024г.

Вход. № 05-8270
« 05 » 12 2024 г.
подпись 