

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шермухамедова Шокирбека
Абдулазиз угли "Молекулярное моделирование переноса заряда в сложных
реакционных слоях с наноразмерными эффектами"
по специальности 1.4.6. Электрохимия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Диссертация Шермухамедова Ш.А. посвящена исследованию процессов переноса заряда в сложных электрохимических системах. Ее тематика лежит в русле современных тенденций в электрохимии и материаловедении, где ключевыми задачами являются разработка эффективных катализаторов, топливных элементов, аккумуляторов, а их решение связано с созданием теоретических основ для интерпретации сложных экспериментальных данных и повышением точности компьютерного молекулярного моделирования. Представленная работа подкреплена мощным теоретическим и вычислительным аппаратом, включающим современные методы квантовой химии, молекулярной динамики и моделирования Монте-Карло. Она выполнена на кафедре неорганической химии Казанского национального исследовательского технологического университета под руководством д.х.н., профессора Р.Р. Назмутдинова и представляет собой законченное исследование, охватывающее широкий спектр актуальных задач. Работа включает большое количество оригинальных научных результатов, которые были опубликованы в высокорейтинговых международных журналах.

Актуальность и значимость темы исследования

Тематика исследований чрезвычайно актуальна, поскольку именно на основе процессов, связанных с переносом заряда в конденсированных средах, создается современная микроэлектроника, устройства для хранения энергии и электрохимической диагностики. В диссертации автор сосредоточился на объектах, в которых ключевую роль играют наноразмерные эффекты. Это гетерогенные электрохимические системы с участием металлических наночастиц, реакционные слои с наноразмерными ограничениями и микрогетерогенные растворы. Интерес к подобным системам связан с проявлением уникальных размерно-зависимых эффектов, которые представляют практический интерес для разработки наноразмерных катализаторов, а также миниатюризации функциональных устройств, таких как транзисторы или сенсоры. Понимание процессов, протекающих в таких системах, возможно лишь на основе их корректного квантовохимического описания. Автору удалось превосходно овладеть арсеналом квантовой химии и прочих вычислительных методов, который был успешно использован для решения многочисленных задач, поставленных в работе. Раскрытые им закономерности и механизмы каталитической активности наночастиц, переноса электрона в ультратонких порах, на межфазной границе с участием мостика и в туннельном контакте являются научно значимыми и позволяют

разработать подходы к оптимизации соответствующих электрохимических систем.

Научная новизна

Научная новизна работы определяется рядом ее важных результатов. Во-первых, автор впервые на атомном уровне исследовал строение биметаллических наночастиц NiCu и интерпретировал экспериментально наблюдаемое изменение их каталитической активности в реакции окисления водорода в зависимости от содержания меди. Во-вторых, был раскрыт молекулярный механизм катализа внешнесферного переноса электрона наночастицами золота, а также переноса электрона на межфазной границе между золотом и монослоем алкантиолов в ионной жидкости. В-третьих, было выявлено, что энергия реорганизации растворителя является ключевым фактором, определяющим влияние растворителя на кинетику переноса электрона в туннельном контакте с участием молекулы виологена. Результаты моделирования методами квантовой химии и молекулярной динамики на базе современной теории переноса электрона воспроизводят наблюдаемый в экспериментальных исследованиях “транзисторный” эффект, при котором сила тока имеет максимум при определенном перенапряжении. В-четвертых, еще одним новаторским аспектом работы является моделирование редокс-процессов в нанограниченных системах, таких как углеродные нанотрубки и наноразмерные поры. Автором предсказано заметное возрастание скорости гетерогенного переноса электрона внутри нанотрубки с уменьшением ее диаметра, которое объясняется уменьшением энергии реорганизации растворителя. Разработанная методология моделирования может быть применена для анализа множества других электрохимических систем.

Основное содержание работы

Объем работы составляет 174 страницы, из которых основное содержание проиллюстрировано 69 рисунками, 8 таблицами и включает 98 формул. Приведенный список литературы включает 231 источник, в том числе самые свежие на момент начала исследований статьи из различных научных журналов, что подчеркивает хорошую осведомленность автора о современном состоянии изучаемых проблем. Структура работы включает введение, три главы основного содержания, заключение, список литературы и приложение. Во введении автор обосновывает актуальность темы, формулирует цель и задачи исследования.

Первая глава представляет собой литературный обзор. В ней рассмотрены существующие подходы к изучению ряда научных проблем, связанных с процессами переноса заряда в электрохимических системах. В их числе механизм каталитического окисления водорода, структура наночастиц NiCu, роль каталитически активных наночастиц золота в процессах переноса электрона, моделирование мостикового переноса электрона с участием

адсорбированных на золоте алкантиолов, редокс-процессы внутри одностенных углеродных нанотрубок и цилиндрических нанопор, а также ионный транспорт в микрогетерогенных средах на основе растворов углеводов. Автор отмечает необходимость использования вычислительных подходов для интерпретации на молекулярном уровне наблюдаемых явлений. Вторая глава описывает методологию исследования. Автор последовательно излагает основы теории функционала плотности, методов молекулярной динамики и Монте-Карло, учет сольватационных эффектов в квантовохимических расчетах, а также теории переноса электрона, описывает параметры использованных им в работе моделей.

Третья глава содержит основные результаты и их обсуждение. Каждой из семи рассмотренных автором задач посвящен отдельный подраздел, которые объединены в четыре раздела. Первый из разделов посвящен системам с металлическими наночастицами, он включает в себя результаты моделирования методом Монте-Карло структуры поверхности наночастиц NiCu и изучения влияния их состава на процесс электрохимического окисления водорода, а также расчетов константы скорости гетерогенного переноса электрона с участием редокс-пары ферроцен/ферроцений и алкантиольного мостика. Второй раздел описывает исследования мостикового переноса электрона, включая результаты расчетов электронных трансмиссионных коэффициентов для редокс-пары ферроцен/ферроцений с участием наночастиц золота различного размера и моделирования влияния плотности электронных состояний наночастиц на зависимость тока от перенапряжения, а также моделирования влияния среды на форму зависимости тока от перенапряжения в туннельном контакте с участием молекулы виологена. Третий раздел включает результаты моделирования редокс-процессов в двух различных типах нанограниченных систем: гетерогенного восстановления трехвалентного железа в углеродных нанотрубках и восстановления ферроцианид-аниона в наноразмерных цилиндрических порах. Наконец, четвертый раздел посвящен молекулярно-динамическому моделированию систем глюкоза/вода/NaCl и исследованию состава сольватных оболочек и транспортных свойств компонентов.

Заключение отражает все основные результаты работы.

Автореферат диссертации соответствует основному ее содержанию.

Характеристика работы

Основным достоинством работы является ее высокий научный уровень. Автор диссертации показал глубокое понимание каждой из поставленных задач и умение использовать современные теоретические и вычислительные методы для их решения. При этом все задачи непохожи друг на друга и решаются совершенно по-разному, что требует широты научного кругозора и умения генерировать нестандартные подходы.

Полученные результаты диссертационной работы и сделанные по ним выводы представляются достоверными. Результаты грамотно интерпретированы и характеризуются согласованностью между собой, с общепринятыми концепциями и теориями, а также некоторыми имеющимися в литературе экспериментальными и расчетными данными. Впечатляющий объем публикаций в престижных международных изданиях свидетельствует о признании работы научным сообществом. Следует отметить, что большая часть работ, составивших содержание диссертации, выполнена в коллаборации с ведущими зарубежными специалистами в области проводимых исследований. Эти работы неоднократно получали грантовую поддержку.

Результаты диссертации рекомендуются к использованию в организациях, научные коллективы которых проводят исследования в области электрохимии с использованием методов квантовой химии и молекулярно-динамического моделирования: Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (Москва), Московский государственный университет, Уральский федеральный университет, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (Иваново), Санкт-Петербургский государственный университет, Новосибирский государственный университет и др.

По диссертации имеются следующие основные замечания:

1. Диссертация состоит из семи независимых исследований, отличающихся объектами изучения, поставленными целями и задачами, арсеналом используемых вычислительных методов, и имеющих точки соприкосновения лишь на уровне такой общей концепции, как "процессы переноса заряда". Перед автором стояла крайне сложная задача по сшивке столь разнородного материала в единое целое. Это удалось ему не в полной мере, что делает диссертацию очень сложной для восприятия читателем. Она начинается с обзоров литературы по каждой из изученных проблем по отдельности. В этих обзорах, к сожалению, не дано определение ни одной из изучаемых физических величин и не приведено ни одного уравнения. Кроме того, каждый из этих обзоров сам по себе является узкоспециализированным, а общие проблемы и достижения современных теоретических и вычислительных методов исследования процессов переноса заряда не рассматриваются. Затем идет методологический раздел, в котором описаны теоретические основы методов DFT, молекулярной динамики и Монте-Карло, которым посвящено огромное количество учебной литературы и которые вполне можно было опустить. Далее в разделе 2.2 описываются теоретические основы процессов переноса заряда с теми самыми определениями и формулами, с которых было необходимо начать литобзор.

Результаты работы тоже описываются по отдельности, при этом попытки их обобщения не делается. Не приводится перспектив дальнейших исследований по каждому из направлений, не уделяется достаточного внимания возможному

применению полученных знаний. Также во многих случаях изначально не обосновывается выбор конкретных систем для изучения.

На мой взгляд, диссертанту следовало бы не пытаться представить как можно больше выполненных им работ, а сосредоточиться на тех из них, например, в которые он внес наибольший вклад и более подробно описать соответствующие проблемы, результаты и перспективы. Очень высокий уровень проведенных исследований и публикаций дает возможность совершенно безболезненно отказаться, например, от раздела с исследованием растворов сахарозы.

2. При изучении молекулы виологена учет влияния ионной жидкости – трифлата 1-бутил-3-метилимидазолия – проводился в рамках континуальной модели сольватации. Однако ионные жидкости с таким катионом обладают заметной склонностью к образованию двух взаимопроникающих нанофаз, одна из которых, неполярная, состоит из алкильных цепей, а другая, полярная, включает в себя имидазольное кольцо и анион. Их наличие проявляется в том числе в диэлектрических спектрах солей 1-бутил-3-метилимидазолия (JACS, 2009, 131, 11140–11146). Две нанофазы будут обладать разными диэлектрическими свойствами, кроме того, заряженные пиридиновые кольца виологена будут преимущественно сольватироваться в полярной, а алкильные хвосты - в неполярной нанофазе. Поэтому континуальные модели сольватации для таких растворителей представляются неприменимыми.

3. Автор пишет, что результаты моделирования предсказывают незначительное влияние температуры на диэлектрические характеристики воды в УНТ, сами результаты при этом не приводятся. Однако для обычной воды при указанном изменении температуры (от 300 до 388 К) диэлектрическая проницаемость меняется от 78 до 52, что нельзя считать незначительным изменением. Для широких УНТ изменения должны быть схожими.

Также хотелось бы задать несколько вопросов диссертанту:

При изучении переноса электрона наночастицами золота энергия реорганизации растворителя принималась равной 1 эВ. На основании чего было сделано такое допущение и почему она не зависит от числа атомов золота в наночастице?

Автор игнорирует конформационную подвижность алкильных цепей молекулы виологена при расчете трансмиссионных коэффициентов и ряда других величин. Почему это допустимо?

Учитывается ли при расчете дебаевской длины наличие свободных ионов самой ионной жидкости и насколько оно велико?

Какие преимущества дает использование модифицированных функций радиального распределения, рассчитываемых по уравнению 2.74, которые отражают полное число атомов металла на определенном расстоянии от центра частицы? Классические ФРП, отражающие изменения объемной плотности числа частиц, либо значение доли атомов того или иного металла в

зависимости от расстояния представляются более наглядными характеристиками пространственного распределения атомов разного типа.

В работе присутствует некоторое число орфографических, пунктуационных и грамматических ошибок. Изредка встречаются неудачно сформулированные утверждения, например, "медленная скорость реакции окисления водорода тормозит прогресс в развитии технологий производства эффективных топливных элементов".

Несмотря на отдельные замечания, работа представляет собой оригинальное и завершённое научное исследование, которое отличается высоким уровнем проработки и вносит значительный вклад в развитие современной электрохимии. Его ключевые выводы, научная новизна и значимость результатов остаются несомненными.

Таким образом, диссертация Шермухамедова Ш.А. является научно-квалификационной работой, в которой решены теоретически и практически важные задачи теории процессов переноса заряда в сложных электрохимических системах. Она отвечает всем критериям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, без сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

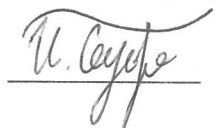
Официальный оппонент
Седов Игорь Алексеевич

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия),
доцент, ведущий научный сотрудник Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет".

420008, Россия, РТ, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

Тел. +79600503916

Электронная почта: igor_sedov@inbox.ru



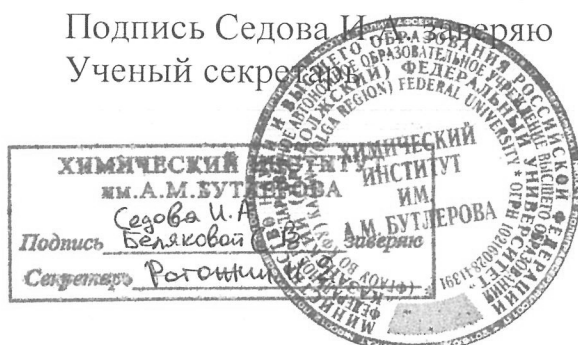
/ Седов И.А. /

Дата « 2 » декабря 2024 г.

Подпись Седова И.А. заверяю
Ученый секретарь



С.В. Белякова



Вход. № 05-8241
« 05 » 12 2024 г.
подпись 