

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Карташинской Елены Сергеевны «Теоретическое моделирование пленкообразования неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход», представленной на соискание степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Представленная диссертация посвящена моделированию пленкообразования неионогенных поверхностно активных веществ (ПАВ) на основе расчетов кластеров молекул ПАВ полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ. **Актуальность** темы диссертации определяется потребностью в предсказании свойств и направленном синтезе монослойных пленок неионогенных ПАВ, имеющих многочисленные применения, например, в электронике и оптике (при создании тонкослойных покрытий с заданными оптическими, адсорбционными и фрикционными свойствами) и биотехнологии (при создании искусственных мембран и сенсоров). В работе развит эффективный подход моделирования пленок на основе представления о попарной аддитивности взаимодействия между молекулами ПАВ, в котором можно ограничиться рассмотрением только небольших кластеров молекул ПАВ. Для таких кластеров (димеров, тримеров, тетрамеров) выполнен расчет параметров вандерваальсова взаимодействия между метиленовыми фрагментами соседствующих алкильных цепей и получена аддитивная схема расчета энергий для произвольного количества молекул в рассматриваемом «частоколе» Лэнгмюра. При этом граница раздела вода/воздух присутствует в модели только опосредованно через выбранную ориентацию молекул – «голова к голове», «хвост к хвосту». Этого вполне достаточно для моделирования частокола молекул, т.к. отталкивание гидрофильных голов в воде компенсируется притяжением гидрофобных хвостов в воздухе. При этом коррекция отталкивания голов при прямом учете сольватации может дать

лишь небольшую (относительно большой величины отталкивания) постоянную на фоне энергии притяжения гидрофобных хвостов, линейно меняющейся в широких пределах в зависимости от длины цепей. С помощью такого простого подхода получен ряд новых результатов (предсказание пороговой длины цепи молекулы ПАВ в процессе самопроизвольного пленкообразования, предсказание кристаллических структур плотноупакованных в пленке молекул ПАВ, предсказание дендритной морфологии пленки для коротких молекул с одномерными фрагментами пленки, предсказание агрегации алканов на межфазной поверхности вода/воздух в присутствии небольшого количества молекул ПАВ и т.д.), впечатляющих прекрасным согласием с экспериментом.

Представленная диссертация состоит из введения, семи глав, общих выводов и списка использованной литературы из 388 источников. Выводы присутствуют также после глав 3-7, содержащих описание результатов автора.

В **первой главе** представлен литературный обзор работ по численному моделированию образования двумерных пленок из ПАВ на поверхности раздела фаз вода/воздух в рамках квантово-химических методов, молекулярной механики и мезошкальных подходов. Более подробно проанализированы методы первой группы. Отмечено, что, поскольку притяжение между гидрофобными частями молекул ПАВ (определяющих образование пленок) по своей природе имеет дисперсионный характер, то адекватный метод расчета должен включать учет корреляционных эффектов. Автором проделан анализ существующих квантово-химических методов с точки зрения воспроизведения дисперсионных взаимодействий. Все потенциально применимые по «ресурсоемкости» методы, такие как эмпирические методы (молекулярная механика, молекулярная динамика), полуэмпирические методы и теория функционала плотности (DFT) используют эмпирические двухатомные потенциалы для учета дисперсионного

взаимодействия. В этой главе подобраны литературные данные, свидетельствующие об эффективности полуэмпирического метода РМЗ в расчетах кластеризации неионогенных ПАВ. Это вывод принципиально важен для данной диссертации, т.к. все расчетные данные о взаимодействии ПАВ получены именно этим методом.

Во **второй главе** описана методика проведения расчетов. Начинается эта глава с описания набора экспериментальных данных, с которыми автор сравнивает результаты использования метода РМЗ. В частности, это самопроизвольное образование пленки для молекул с гидрофобной цепью больше определенной длины (12-14 углеродных атомов) и наличие кристаллической решетки в плотно упакованных монослоях.

Автором отмечено, что предсказания молекулярной механики в случае неионогенных ПАВ на поверхности раздела вода/воздух качественно неправильны, т.к. дают хаотичность как во взаимодействиях между гидрофобными, так и гидрофильными частями молекул ПАВ.

В этой главе детально описана методика расчета термодинамических параметров (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) взаимодействия между молекулами ПАВ, основанная на приближении супермолекулы и парной аддитивности СН---НС взаимодействий. Для конкретных ПАВ проводится расчет небольших кластеров, параметры кластеризации которых затем переносятся на бесконечную двумерную пленку.

**Замечание к второй главе.** Не затрагивается вопрос о причинах вышеупомянутой неудачи молекулярной механики. Казалось бы, вандерваальсово взаимодействие (определяющие кластеризацию) в полуэмпирических методах и в молекулярной механике реализовано качественно одинаково - в виде эмпирических двухатомных потенциалов. Почему же возникают такие принципиальные отличия? Конечно, ответ на этот

вопрос выходит за рамки темы диссертации, но какой-то комментарий был бы уместен.

В **третьей главе** описаны расчеты термодинамических параметров кластеризации семи классов монозамещенных алканов, аминов, нитрилов, тиоспиртов, монооксиэтилированных спиртов, трех классов дизамещенных алканов, а также дизамещенного меламина.

На примере монозамещенных алканов убедительно показано, что взаимодействие между молекулами в пленке имеет квантово-механический, характер, т.к. молекулы в пленке имеют одинаковый по величине и направлению дипольный момент и должны, казалось бы, отталкиваться в соответствии с классической электростатикой. Однако, этому противоречит экспериментально подтвержденное образование пленки.

В этой главе экспериментальный факт наличия пороговой длины цепи ПАВ при образовании пленки объясняется энтропийным вкладом в энергию Гиббса. Дело в том, что при образовании связи между молекулами ПАВ изменение как энтальпии, так и энтропии отрицательно. Соответственно, энтропийный вклад в энергию Гиббса положителен и, поэтому, «работает» против энтальпии. Однако, изменение энтальпии по модулю растет с длиной цепи (и, соответственно, количеством взаимодействующих фрагментов  $\text{CH}_2\text{---}\text{NC}$ ) быстрее, чем энтропия. Поэтому имеется минимальная длина цепи, при которой процесс связывания становится выгодным.

В **четвертой главе** в РМЗ расчетах анализируются геометрические параметры взаимодействия молекул ПАВ. В частности, показано, что угол наклона относительно нормали к межфазной плоскости может принимать ряд дискретных значений, что связано с появлением при наклоне параллельных цепей групп  $\text{H-C}$ , не взаимодействующих с соседней молекулой.

**Замечание** к этой главе. Некорректно, на мой взгляд, использование термина «квантование» в отношении к эффекту дискретных углов наклона, если в это вкладывается физический смысл. Такая дискретизация углов могла бы иметь место в совершенно классических (по природе взаимодействий) системах.

В **пятой главе** проделан анализ влияния температуры и длины цепи на морфологические особенности кластеризации неионогенных ПАВ на примере  $\alpha$ -замещенных карбоновых кислот. Предсказана анизотропия кластеризации молекул ПАВ из-за разной энергии отталкивания «параллельно» и «последовательно» расположенных гидрофильных голов молекул. Параллельный вариант оказался более выгодным по энергии, что приводит к предпочтительному росту одномерной пленки вдоль соответствующего направления элементарной ячейки. Такие пленки имеют разветвленный (дендритный) характер, что подтверждается микроскопией Брюстера.

Необходимо отметить прекрасное согласие рассчитанных параметров 2D элементарных ячеек пленок  $\alpha$ -аминокислот с экспериментальными данными.

В **шестой главе** рассмотрена кластеризация неионогенных ПАВ на примере насыщенных спиртов на межфазной поверхности вода/пар алканов. Эта задача основана на экспериментальных данных о наличии паров алканов в алифатических спиртах. Идея моделирования такой системы основана на подобию алкана гидрофобной части молекулы насыщенного спирта, что позволило автору просто встраивать алкан в кластер между молекулами спирта. При этом, в отличие от молекул ПАВ, алкан, являясь гидрофобной молекулой, не погружается в воду.

Моделирование пленкообразования спиртов в присутствии алканов показало, что внедрение алканов в пленку является энергетически невыгодным из-за уменьшения СН---НС связей при внедрении алкана, несмотря на одновременное уменьшение отталкивания голов молекул ПАВ,

между которыми встраивается молекула алкана. В целом присутствие алканов в газовой фазе не влияет на процесс образования монослоя ПАВ.

В **седьмой главе** изучена возможность образования пленок алканов на межфазной поверхности вода/воздух в присутствии небольшого количества молекул ПАВ (на примере алифатических спиртов). Моделирование **впервые** показало, что спирты, действуя как поплавки - центры кластеризации, способствуют самопроизвольной кластеризации алканов на поверхности раздела фаз и их ориентированию перпендикулярно поверхности и параллельно гидрофобной цепи спирта.

Полученные выводы и научные положения о термодинамических, структурных и морфологических особенностях неионогенных пленок ПАВ на границе раздела вода/воздух **обоснованы** систематическими расчетными данными. **Достоверность** этих данных не вызывает сомнения, поскольку, например, для тестовых ПАВ использованный в работе подход прекрасно согласуется с экспериментальными данными, такими как величины пороговой длины молекул ПАВ в процессе пленкообразования. **Новым** является как разработанный теоретический подход к моделированию, так и большинство результатов моделирования, опубликованные в высокорейтинговых журналах. Например, **впервые** сделан

вывод о квантово-механическом характере взаимодействия молекул ПАВ в пленке;

получены оценки пороговой длины молекул ПАВ в процессе самопроизвольного пленкообразования для ряда ПАВ;

предсказана возможность образования пленки алканов на границе вода/воздух при наличии небольшого количества молекул ПАВ, играющих роль «зародышей» кластерообразования.

Несмотря на возникшие замечания непринципиального характера, диссертация Карташинской представляет собой цельное, систематически выполненное и законченное исследование, реализованное в актуальной междисциплинарной области, имеющей громадное практическое значение. Анализ работы показывает, что диссертация «Теоретическое моделирование пленкообразования неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход» полностью **соответствует** критериям, установленным «Положением о порядке присуждении ученых степеней» (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842), а ее автор, Карташинская Елена Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 -Физическая химия.

Доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
лаборатории квантовой химии  
Институт катализа им. Борескова  
630090 Россия, Новосибирск,  
Пр. акад. Лаврентьева, 5  
Тел. +7-383-326-9419  
e-mail: I.L.Zilberberg@catalysis.ru

08.02.2019

Зильберберг И. Л.

Подпись Зильберберга И.Л.  
Заверяю  
и.о. ученого секретаря ИК



Ведягин А.А.