

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Беднякова Александра Сергеевича «Особенности перемещения протонов в кластерах воды: неэмпирическая модель», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности – физическая химия.

Перемещение протонов по системам водородных связей играют большую роль в живой и косной природе. Общеизвестно участие переноса протонов между молекулами воды и мембранными белками в процессах биологического преобразования энергии. Перенос протона сопровождается также многие реакции, катализируемые ферментами. Знание механизмов переноса протонов важно для понимания процессов электролиза, кислотно-щелочных реакций и многих других природных и технологических процессов. Поэтому **актуальность** работы Беднякова сомнения не вызывает. Из хорошо и толково написанного Введения следует, что полученные результаты безусловно являются новыми и достоверными. Они очень важны для понимания механизмов переноса протонов в системах водородных связей в том числе при наличии внешнего излучения. Диссертация представляет собою научный труд, состоящий из Введения, двух глав, выводов и списка литературы. Она изложена на 161 странице, богато иллюстрирована (38 рисунков). Список литературы содержит 192 ссылки.

Первая глава бесхитростно называется «Обзор литературы». В первом разделе этой главы, не очень удачно названном «Типы структур», излагаются сведения о молекуле воды и о водородных связях между ними, о кластерах молекул воды, о сетках водородных связей в жидкой воде и в твердых ее фазах. Литература по этим вопросам необозрима. Автор хорошо с ней знаком и сумел выбрать наиболее существенные работы, хорошо отражающие современное состояние вопроса. Очень много интересных сведений содержит раздел 1.1.4 (Особенности кластерных структур разных размеров). Наука о водных системах развивается очень бурно, поэтому неудивительно, что

А.С.Бедняков не упоминает в своем обзоре некоторые важные публикации. Так, на странице 30 сказано, известно 16 кристаллических фаз льда, т.е. последняя известная фаза льда – это лед XV (кубический лед не имеет номера и называется льдом Ic). Лед XV – это протоноупорядоченный лед VI. После льда XV были открыты льды XVI (*Falenty A., Hansen T.C., Kuhs W.F. Formation and properties of ice XVI, obtained by emptying a type SII clathrate hydrate. Nature. – 2014. – 516. – P. 231 – 233*) и XVII (*Leonardo del Rosso et al., Refined structure of metastable ice XVII from neutron diffraction measurements. J.Phys.Chem. C., 2016, v.120, p. 26955-26959*). Они представляют собою пустые каркасы клатратных гидратов КС II в случае льда XVI и гидрата водорода C_0 в случае XVII. Эти модификации можно было бы не упоминать в диссертации, не посвященной структурам льдов, Но лед XVI содержит большое количество пятичленных колец из молекул воды и меньшее число колец шестичленных, столь часто упоминаемых в диссертации. Малоизвестная структура гидрата водорода C_0 также интересна в контексте данной диссертации. Она содержит изящные цепочки пятичленных колец, образующие широкие гексагональные каналы, в которых размещаются молекулы водорода. Во льду XVII эти каналы пустые. На рис.1.10 (фазовая диаграмм воды) не указана вторая область существования метастабильного льда XII – температура $-80 - 110^{\circ}\text{C}$, давление 8-12 кб (*M.M.Koza et al., Phys.Rev.Lett., 84, 4112-4115, 2000, I.Kohl et al. Phys.Chem.Chem.Phys., 3, 602-605, 2001*). Несмотря на эти упущения, подраздел 1.1.6. (Сетки водородных связей воды и льдов), можно сказать, что его содержание правильно отражает современное состояние проблемы и свидетельствует о хорошей эрудиции автора. Второй раздел обзора «Перемещение протонов в сетке водородных связей также хорошо написан и весьма интересен. Автор хорошо знаком не только с современным состоянием проблемы, но осведомлен об истории вопроса. Он цитирует классические работы прошлых лет – Эйкена и Гирера, Эйгена и Цунделя и даже оригинальную работу Гроттгуса 1806 года. Много интересной информации содержит последний подраздел (1.2.7) второго

раздела обзора – «Индукцированная лазерным излучением диссоциация воды».

Во второй главе «Обсуждение результатов» излагаются и обсуждаются результаты, полученные Бедняковым в ходе выполнения диссертационной работы. В первом разделе (подраздел 2.1.1) обосновывается выбор моделей исследуемых кластеров и описывается их структура. В диссертации исследованы следующие кластеры: кольцевые олигомеры, состоящие из четырех, пяти и шести молекул воды, октамер, представляющий собою искаженный куб и четыре додекамера, А, В, С и D. Кластер А представляет собою три параллельных четырехчленных кольца, соединенных водородными связями, В – гексагональная призма, С – четыре шестизвенных кольца в конформации ванна, имеющих общие стороны и D – сложная конструкция, состоящая из кольцевого гексамера и двух сопряженных четырехзвенных колец (гексамер в конфигурации «книжка»), соединенных водородными связями. Выбор интересный. Он позволяет исследовать процессы переноса протона в конструкциях, содержащих кольца молекул воды, состоящих из разного числа молекул, в молекулы которых имеют разную координацию (число донорных и акцепторных водородных связей). Мне кажется, что было бы уместно рассмотреть также «клеточный» тетрамер (рис. 1.6, второй слева), являющийся структурной единицей льда VI, а также додекамер, образованный двумя расположенными друг над другом шестичленными кольцами в конформации кресло, соединенными тремя водородными связями. Такой кластер является структурным элементом льда Ih. Кроме двух кресел он содержит три кольца в конфигурации ванна. Но нельзя упрекать автора в том, что он не сделал. В подразделе 2.1.2 описываются квантово-химические методы, использованные А.С.Бедняковым в своей работе. Содержание этого подраздела свидетельствует о хорошем знании современных методов квантовой химии и умении выбирать подходящие методы для решения

конкретных задач. Результаты пробных расчетов, описанных в подразделе 2.1.2, вполне разумны.

Раздел 2.2 озаглавлен «Характеристики кластеров на пути процесса перемещения мостиковых протонов в кольце». В первом подразделе рассматриваются устойчивые структуры модельных кластеров. Получены очень интересные и важные результаты. Так, структура октамера оказалась, не близкой к правильному кубу. Это - призма с основаниями в форме ромбов. Боковые же грани близки к правильным квадратам. Додекамер А (два октамера, имеющие одну общую грань) также содержат ромбовидные грани. Если его рассматривать, как три параллельных четырехугольных кольца, соединенных водородными связями, перпендикулярными плоскости этих колец, то центральное кольцо окажется близким к квадрату, а верхнее и нижнее кольцо будут ромбовидны. В подразделе 2.2.2 обсуждаются гармонические частоты кластеров. Получено много интересных результатов. Отметим два наиболее, по моему мнению, важных. (1) При переходе от четырехчленных колец к шестичленным уменьшается частота колебаний мостиковых протонов молекул типа daa и увеличивается в случае dda . (2) Частота колебаний $15-200 \text{ см}^{-1}$ в случае четырехчленных колец изменяется в зависимости от окружения; в случае же шестичленных колец это влияние мало. Подраздел 2.2.3 («Анализ переходных состояний») – центральная часть второй главы. В переходных состояниях одиночных колец расстояние $O...H$ между ядрами кислорода и мостиковыми протонами $1,2 \text{ \AA}$, расстояния $O...O$ – $2,4 \text{ \AA}$ независимо от размеров кольца, хотя в равновесных конфигурациях расстояния $O...O$ несколько уменьшаются с ростом числа молекул в кольце. В объемных же («клеточных» кластерах) расстояния $O...H$ и $O...O$ в переходных состояниях зависят от типа координации молекул. Подробно рассмотрев переходные состояния в объемных кластерах Бедняков делает важный вывод: чем менее симметрично окружение молекулярного кольца, тем меньше число заряженных фрагментов в структуре, соответствующей

седловой точке. В следующем подразделе второй главы методом скорейшего градиентного спуска из седловых точек в начальное и конечное (соответствующее перемещению всех протонов по кольцам) состояния находятся пути наименьшей энергии. Перед читателем разворачивается увлекательная картина перемещения протонов по системам водородных связей в кластерах. В частности, оказалось, что энергетические барьеры согласованного перемещения протонов в шестичленных кольцах додекамеров В, С и D ниже, чем в индивидуальном кольцевом гексамере. Изменение энергии протонов сильно зависит от типа координации молекул в кластере. Много других интересных наблюдений было сделано при изучении перемещения протонов в кластерах.

Раздел 2.3 озаглавлен «Эволюция систем в модельных потенциалах». Для оценки вероятности и времени структурной перестройки кластерных систем во время перемещения мостиковых протонов в молекулярных кольцах решается квантовая задача с одномерным двукратным потенциалом. При энергии возбуждения на $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ ниже вершины барьера времена жизни конфигураций, включающих заряженные фрагменты, составляют доли пикосекунд и реже целые пикосекунды.

Раздел 2.4 – «Воздействие лазерного излучения». Рассмотрены двух-трёх- и четырехуровневые системы. В трёхуровневых системах рассмотрен двухфотонный резонанс, в четырёхуровневой – трёхфотонный. Показано, что лазерное излучение ($3000\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$) может приводить к возникновению внутренне ионизованных конфигураций. Это согласуется с экспериментальными данными о том, что при облучении воды лазером (длина волны $3,31 \text{ мкм}$) содержание ионов в ней повышается.

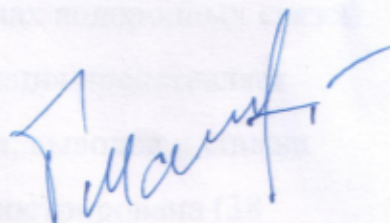
Итак, Бедняковым получено много новых интересных и нетривиальных результатов. Было бы, конечно, интересно исследовать и более крупные, чем $(\text{H}_2\text{O})_{12}$, кластеры. Например, кластер $(\text{H}_2\text{O})_{20}$, в котором молекулы находятся в вершинах правильного пентагон-додекаэдра, одного из

платоновых тел. Этот кластер неоднократно упоминается в диссертации и статьях Беднякова. Двенадцать его граней – плоские пятичленные кольца, перемещение протонов по которым так успешно исследовано в диссертации и статьях Беднякова. Еще интереснее было бы исследовать кластер $(\text{H}_2\text{O})_{24}$, в котором молекулы расположены по вершинам полуправильного усеченного октаэдра. Это четырнадцатигранник, называемый также кубооктаэдром Кельвина, все грани которого (шесть квадратов и восемь шестиугольников) являются кольцами с четным числом звеньев. Упаковка этих многогранников приводит к возникновению тетраэдрической сетки водородных связей (углы $\text{O}\dots\text{O}\dots\text{O}$ 90 и 120°). Такая сетка найдена в клатратных гидратах (см, например, V.Komarov, S.Solodovnikov, A.Manakov et al. Phase formation and structure of high pressure gas hydrates and modeling of tetrahedral frameworks with uniform with uniform polyhedral cavities. Crystallographic Reviews, v.13, N 4, 2007, p.257-297. В этом обзоре эта структура назван CS IV). Такая структура найдена для гидратов $\text{HPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сетки водородных связей в этих гидратах заряжены, т.е. содержат ионы H_3O^+ или OH^- , что особенно интересно в контексте работы Беднякова. Но, повторяю, нельзя ставить в упрек то, чего не было сделано. Это, скорее, пожелания на будущее. Очень трудно делать замечания и найти недостатки в такой хорошей работе. Но не могу не упрекнуть автора, что он, как многие не кристаллографы, часто употребляет слово «решетка» в смысле «кристаллическая структура». Например, на стр. 32: «лед VII представляет собой две взаимно проникающие пространственные решетки типа алмаза». Решетка – это система точек, возникающая в результате действия векторов трансляции. Их всего 14. Для алмаза решетка – кубическая гранецентрированная (F). Иногда встречаются небрежные формулировки. Например, на стр. 31 написано, что все кристаллические структуры льдов подчиняются правилу Бернала-Фаулера. Во льду X нет молекул воды и, следовательно, не может быть речи о правиле Бернала-Фаулера. Автору это прекрасно известно. На стр 35 подробно обсуждается строение льда X.

Основное содержание работы изложено в 9 публикациях, из которых три статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и 6 тезисов докладов на представительных международных и российских конференциях и симпозиумах. Автореферат хорошо, ясно написан. Он и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация Беднякова «Особенности перемещения протонов в кластерах воды: неэмпирическая модель» является серьезным научным трудом и научно-квалификационной работой. Она по своему уровню, актуальности и практической значимости соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, в редакции от 21 апреля 2016 года. Автор диссертации Бедняков Александр Сергеевич безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
Маленков Георгий Георгиевич



Г.Г.Маленков

Адрес: 119071 Москва, Ленинский просп. 31 корп. 4
Сайт: <http://www.phyche.ac.ru>
Тел. 8 (495) 955 4625
E-mail egor38@mail.ru

Подпись Г.Г.Маленкова удостоверяю
Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.



И.Г. Варшавская

17.05.2017