

**«УТВЕРЖДАЮ»**

ВРИО Директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор



*Д.М. Маркович*

Д.М. Маркович

«31» мая 2017 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Усенко Олеси Вадимовны «Взаимодействие молекул и атомов газовых компонент с углеродными структурами», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

**Актуальность темы диссертации.** Проблема газоразделения в целом, и выделения гелия из природного газа в частности, является одной из актуальных проблем газовой отрасли, особенно в свете концепции повышения стоимости экспортируемого сырья. Стратегическое значение гелия связано с его уникальными физико-химическими свойствами – инертностью и высокой энергией ионизации, самой низкой температурой кипения. Гелий используется в криогенных, сварочных, электротехнических, авиационных, космических технологиях и даже технологиях производства жидкокристаллических экранов. В этой связи большое значение имеет изучение и математическое моделирование процессов молекулярной и атомарной фильтрации. Полученные в ходе диссертационного исследования результаты могут быть использованы для разработки отечественной технологии выделения легких компонент (водород, гелий, изотоп гелий-3) из природного газа.

**Общая характеристика работы.** В диссертационной работе поставлена цель: установить характер взаимодействия молекул и атомов газовых компонент с углеродными структурами.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка условных обозначений, символов, сокращений и списка использованной литературы из 221 наименования. Объем диссертации составляет 151 страницу.

**Во введении** сформулированы актуальность и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, раскрыта новизна исследуемой проблемы, теоретическая и практическая ценность диссертационной работы, обоснована достоверность полученных результатов, указываются сведения об апробации работы, личном вкладе и публикациях автора.

**В первом разделе** проведен обзор существующих потенциалов межмолекулярного взаимодействия, обоснован выбор конкретного потенциала, используемого в дальнейшем для получения энергии воздействия от наноразмерных фрагментов. Разработана математическая модель динамического взаимодействия молекул газовых компонент со сферическими наночастицами различных размеров на основе потенциала В.Я. Рудяка–С.Л. Краснолуцкого, которая позволила решить задачу о рассеянии молекул наночастицей и задачу об определении зазора между двумя рядами наночастиц. Наряду с этим определены зоны сорбции, характерные для фуллерена. Также в данном разделе проведено тестирование вычислительной технологии, что позволяет соискателю сделать вывод о достоверности полученных в работе теоретических результатов.

**Второй раздел** посвящен исследованию проницаемости пространственных структур из наночастиц, а также двойных и тройных слоев плотно уложенных наночастиц. На основе потенциала взаимодействия «наночастица – молекула» решена задача о движении пробной молекулы через элементарный поровый объем, составленный как шарами одинакового, так и разноразмерными частицами. Получены данные о диапазонах диаметров плотной упаковки алмазных шаров в случае использования ее в качестве фильтра для выделения гелия из природного газа. Также определена проницаемость системы, состоящей из двух, а также трёх слоёв плотно упакованных углеродных наночастиц. Установлено, что при прохождении слоя, составленного объемными нанокристаллами углерода, гелий имеет коэффициент прохождения в два раза выше, чем у других рассмотренных компонент. Найденный результат подтвержден экспериментально в лабораторных условиях.

**В третьем разделе** изучено взаимодействие молекул с наноструктурами, энергия которых представлена континуальным подходом, суть которого состоит в использовании интегрируемой модификации потенциала Леннарда-Джонса. Получены данные об энергии воздействия на молекулу от плоского и сморщенного графенового листа конечных размеров, найден размер поры на сглаженном графеновом листе, позволяющий выделять гелий из бинарной смеси газов. Также найден потенциал  $C_{60}$ - $C_{60}$ , позволяющий сделать вывод о возможности плотной упаковки данного сорта молекулярных структур. Найденный характер взаимодействия поверхностных кристаллов позволяет решить задачи о прохождении молекул через наноструктуры и об их сорбции.

**В четвертом разделе** различными подходами изучены фильтрующие свойства простейшей системы, состоящей из двух, а также из четырех параллельных графеновых пластин. Методом молекулярной динамики найден зазор между дуплетом графеновых чешуек, позволяющий атомам гелия преодолевать энергетический барьер. Для оценки проницаемости параллельной укладки графеновых пластинок был применен способ проникновения молекулы через эквивалентный однородный слой. Разработанная технология позволяет для заданного сорта молекул легко найти предельную минимальную скорость прохождения однородного слоя и по её величине оценить степень прохождения молекул через этот слой. С помощью этого метода найдены коэффициенты относительной проницаемости для гелия и метана и сделаны заключения о селективных свойствах слоя параллельных графеновых пластин.

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе. Результаты и выводы исследования соответствуют поставленным целям и задачам.

**Научная новизна полученных на основе исследования результатов состоит в следующем:**

– сформулирована математическая модель динамического взаимодействия молекул газовых компонент со сферическими наночастицами различных размеров и найденных характеристиках взаимодействия;

– получены результаты по взаимодействию He–C<sub>60</sub>, CH<sub>4</sub>–C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>–C<sub>60</sub>;

– получен результат, подтвержденный экспериментально, заключающийся в том, что для слоев, составленных сферическими наночастицами, гелий имеет коэффициент прохождения в два раза превышающий соответствующую величину для многих двухатомных и трехатомных газов;

– определена проницаемость параллельно уложенных графеновых чешуек в отношении молекул метана и атомов гелия.

**Практическая значимость.** Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования, являются частью работы по разработке фундаментальных основ по созданию устройств для технологии мембранного разделения газовых смесей на основе математической модели эффективной мембраны, обладающей высокой селективностью по отношению к легким компонентам (гелию, водороду) природных и попутных нефтяных газов, а также для использования в установках для выделения водорода из синтез-газа. Разработанные методики расчета и комплекс программ для ЭВМ могут найти применение при подготовке научно-обоснованных рекомендаций по молекулярной физике, наномеханике и наночистоте.

**Достоверность** полученных в работе результатов основывается на адекватности применяемых математических моделей реальным физическим процессам. Доказывается исследованием асимптотического поведения механических систем в предельных случаях, когда результат является физически убедительным. Правильность данных численного анализа подтверждается систематическими тестовыми проверками, определяется совпадением результатов при увеличении точности вычислений с четвертого до восьмого порядка. Кроме этого, важным этапом обоснования достоверности следует считать имеющееся хорошее согласие результатов вычислений с имеющимися аналитическими решениями, а также с экспериментальными данными.

**Автореферат** отражает основное содержание диссертации, в нем последовательно раскрыты поставленные цели и задачи исследования, представлены все основные результаты работы, сформулированы положения, выносимые на защиту. Результаты и выводы исследования в автореферате соответствуют поставленным целям и задачам.

**Публикации ключевых результатов диссертации в научной печати.** По материалам диссертационной работы О.В. Усенко опубликовано 27 работ, в том числе 9 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 2 статьи в российском научном журнале, переводная версия которого

индексируется Web of Science), 6 статей в научных изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, 9 свидетельств о регистрации программы для ЭВМ, 3 статьи в сборниках материалов международных научных конференций.

#### **Замечания**

1. В работе отсутствует обоснование используемого адиабатического приближения, не учитывающего обмена энергией газовых компонент с углеродными структурами. Роль внутренних степеней свободы молекул не рассматривается в энергетическом балансе, используемые потенциалы взаимодействия не зависят от пространственной ориентации молекул.

2. При исследовании проницаемости плотно уложенных слоев сферических наночастиц статистика по набору данных о прохождении молекул выглядит недостаточной, поскольку рассматриваются лишь нормальные по отношению к слою траектории молекул.

3. В диссертации используется потенциал взаимодействия частицы с атомами и молекулами усредненный по конкретным положениям атомов поверхности частицы. В диссертации не указаны ограничения этого приближения. В частности, рассматриваются масштабы пор на уровне 0.16 нм, в то время как расстояние между соседними атомами в графене составляет 0.14 нм.

4. В расчетах используются потенциалы наночастиц соответствующие углеродному материалу. В то время как обоснованием достоверности расчетов является сопоставление с данными по нанопористой керамике из диоксида циркония (вывод 3 по диссертации).

5. В диссертации рассмотрено рассеяние атомов и молекул сферическими частицами алмаза. Наноразмерная частица алмаза не может быть рассмотрена как сферическая вследствие ее естественной огранки. Обоснование этого приближения отсутствует в диссертации.

6. Вывод 3 к разделу 1 не имеет отношения к практическим приложениям вследствие одномерности постановки. Данный вывод сделан на основе модельной задачи, которая может быть рассмотрена как некоторое упражнение.

7. Утверждение, вывод 4 к разделу 1, о том, что внутри фуллерена может находиться большое количество молекулярного водорода не справедливо. Объем полости фуллерена составляет около  $10^{-22}$  см<sup>3</sup>, а объем приходящийся на одну молекулу при нормальных условиях составляет  $3 \cdot 10^{-20}$  см<sup>3</sup>. Таким образом, для помещения уже трех молекул водорода необходимо создавать давления на уровне тысячи атмосфер.

8. Что такое «водорастворимый фуллерен» (стр. 49)? Насколько нам известно, все фуллерены являются гидрофобными.

Замечания по оформлению диссертации.

1. Некоторые утверждения трудны для понимания вследствие сложности грамматических конструкций. Например, абзац 1 на стр. 7; стр. 73 обсуждение, касающееся химсорбции водорода.

2. Страница 17 вероятно очень важна, т.к. в диссертации она приведена два раза. То же относится к выражению «две технологии» на стр. 48.

3. В диссертации имеется ряд опечаток. Например: стр. 79 перед разделом 3.1.3 вместо запятой стоит «и»; на стр. 85, написано «Будет локализованы»; на стр. 96, лишняя частица «ли» в конце второго абзаца.

### **Заключение.**

Диссертация «Взаимодействие молекул и атомов газовых компонент с углеродными структурами» является научно-квалификационной работой, отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор Усенко Олеся Вадимовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы.

Отзыв обсужден на заседании научного семинара лаборатории № 4.1 «Лаборатория разреженных газов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (протокол № 2 от 31.05.2017 г.)

Отзыв подготовили:

заведующий лабораторией № 4.1  
«Лаборатория разреженных газов» ИТ СО РАН,  
доктор физико-математических наук  
(01.02.05 – «Механика жидкости, газа и плазмы»)

Новопашин Сергей Андреевич  
(383) 333-10-95, sanov@itp.nsc.ru

Старший научный сотрудник лаборатории № 4.1  
«Лаборатория разреженных газов» ИТ СО РАН,  
кандидат физико-математических наук  
(01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника»)

Смовж Дмитрий Владимирович  
(383) 335-66-76, smovzh@itp.nsc.ru

31 мая 2017 г.

Подписи С.А. Новопашина и Д.В. Смовжа удостоверяю:  
Ученый секретарь ИТ СО РАН,  
доктор физико-математических наук

П. А. Куйбин

### *Сведения об организации:*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.  
Адрес: 630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 1  
Телефон: (383) 330-70-50. E-mail: [aleks@itp.nsc.ru](mailto:aleks@itp.nsc.ru). Web-сайт: <http://www.itp.nsc.ru>.