

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Комарова Павла Вячеславовича

"МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ", представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Диссертационная работа П.В. Комарова посвящена развитию методологии многомасштабного моделирования (ММ). В ней выполнена разработка ряда иерархических моделей, позволяющих проводить исследования сложных молекулярных систем по общей схеме: «химическая структура компонентов + состав системы + свойства среды» → «модель» → «свойство». Отдельно рассмотрены вопросы сопряжения различных уровней моделирования в построенных многомасштабных моделях. В качестве иллюстрации возможностей методологии ММ выполнено исследование ряда довольно сложноорганизованных молекулярных объектов: гидрогель, полиэлектролитные системы, твердые синтетические иономеры и полимерные нанокомпозиты.

Тема диссертационной работы П.В. Комарова является актуальной с точки зрения развития и приобретения опыта использования гибридных расчетных схем необходимых для автоматизации поиска и предсказания свойств новых функциональных материалов.

Целями работы П.В. Комарова являлись развитие методологии многомасштабного моделирования, ее реализация и получение рекомендаций по оптимизации свойств наноструктурированных материалов на основе полимеров.

По своему построению диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (из 394 ссылок) и списка основных работ по теме диссертации. Общий объем работы составляет 300 страниц машинописного текста, содержащего 163 рисунка и 4 таблицы.

Во введении обоснована актуальность выполненной работы, перечислены ее цели и задачи, показана ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описана методология и методы исследования, перечислены положения выносимые на защиту, обоснована степень достоверности результатов, даны сведения, относящиеся к апробации результатов, выделен личный вклад автора и приведена информация о структуре и объеме работы.

В первой главе обсуждаются вопросы связанные с ММ моделированием супрамолекулярных гидрогелей на основе цистеина и нитрата серебра. Гидрогели считаются достаточно сложными объектами для теоретического описания, поскольку они являются многофазными дисперсными системами, структура которых формируется в ходе процессов самосборки. Следует отметить, что работы по моделированию структурообразования гидрогелей исходя из их химического строения практически отсутствуют. Во введении к главе сделан подробный обзор большой совокупности экспериментальных работ и дано подробное описание общих закономерностей гелеобразования супрамолекулярных систем (сопровождающихся образованием супраполимеров) на основе низкомолекулярных загустителей. Супраполимеры являются интересными объектами, с точки зрения реализации процессов самосборки, они представляют собой обратимые соединения (похожие по многим свойствам на традиционные полимеры), которые формируются за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Простота химического строения реагентов позволяет рассматривать цистеин серебряном растворе (ЦСР) в качестве удобной модельной системы для изучения процессов самосборки низкомолекулярных веществ. Подробный анализ экспериментальных данных позволил сформулировать феноменологическую модель гелеобразования в ЦСР, которая, по сути, и была положена в основу многомасштабной модели. В промежуточных выводах к первой главе (раздел 1.4) дан краткий анализ

основных результатов моделирования ЦСР, рассмотрены вопросы сопряжения различных уровней моделирования и предложена общая схема построенной многомасштабной модели.

*Вторая глава* диссертации посвящена исследованию жесткоцепных полиэлектролитов как перспективных строительных блоков наноструктурированных материалов. В вводной части главы дано описание основных особенностей различных типов полиэлектролитных систем, причин самосборки в таких системах и перечислены основные ключевые теоретические работы в этой области. Далее описываются результаты по моделированию формирования непрерывного металлического покрытия из наночастиц (НЧ) золота на фрагменте молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), с целью получения наноразмерного проводника. В диссертации рассмотрены несколько моделей металлизации ДНК - посредством самосборки заряженных и электронейтральных НЧ. Выбор моделей был выполнен на основе анализа простых модельных систем (раздел 2.2.2). Использование мезоскопического уровня рассмотрения дало автору возможность исследовать самосборку НЧ на масштабах характерных для данного процесса. В общей совокупности было рассмотрено четыре типа моделей (с различной степенью детализации), что позволило получить систематические результаты, имеющие важное методическое значение с точки зрения построения мезоскопических моделей и развития общей техники моделирования наносистем. Кроме этого, использование ряда моделей позволило выполнить проверку полученных результатов и получить подтверждение их достоверности. Автором сделаны предсказания о возможности реализации самосборки лентообразных наноструктур из жесткоцепных полианионов и асимметрично заряженных поликатионов. В промежуточных выводах (раздел 2.4) подводится итог основных результатов *второй главы*.

*Третья глава* посвящена развитию многомасштабного моделирования синтетических твердых полиэлектролитов. Вводная часть главы содержит краткую классификацию топливных элементов, основных типов полимерных ионообменных мембран и формулируются основные актуальные задачи по совершенствованию синтетических иономеров. Отдельно дается описание теоретических работ по изучению структурных и транспортных свойств ионообменных мембран, даются общепринятые представления о причинах возникновения проводящих свойств у ионообменных мембран. Большинство выполненных работ в этой области посвящено изучению нафиона. Под этим названием подразумевают перфорированные сульфокислотные полимеры разработанные компанией Дюпон. Основные результаты главы были получены с помощью метода мезоскопической динамики - динамический вариант метода функционала плотности, подробно описанным автором, что является весьма полезным для понимания результатов выполненного моделирования. Данная глава содержит много деталей по построению и валидации моделей ионообменных мембран, что также облегчает понимание сути выполненных исследований. Приводятся систематические результаты по изучению влияния химической структуры цепи иономера на морфологию мембранны, что является интересным с фундаментальной точки зрения. Рассмотрены случаи регулярного и стохастического строения цепи иономера. В промежуточных выводах по *третьей главе* (раздел 3.5) отдельно обсуждаются вопросы построения использованной схемы многомасштабного моделирования и сопряжения различных ее уровней, что имеет самостоятельное методическое значение.

В последней *четвертой главе* диссертации собраны результаты по ММ сетчатого полимера и органо-неорганических нанокомпозитов. Во вводной части главы обсуждаются главные проблемы моделирования полимерных нанокомпозитов и сетчатых полимеров. Отдельно описаны результаты работ других авторов сделанных в этой области. Безусловно, наиболее важным достижением автора является построение общей схемы генерирования полимерных сеток (раздел 4.2). Можно отметить, что работа автора, где были изложены принципы построения сетчатых полимеров на основе методологии

многомасштабного моделирования, успела стать классической. Разработанный метод построения полимерных систем на основе моделирования химической реакции позволяют генерировать модели наноматериалов различной степени сложности. Совпадение результатов моделирования теплофизических свойств выбранной эпоксидной смолы с результатами экспериментальных исследований позволяют рассматривать разработанный метод генерирования полимерных матриц как надежный. Интересно, что автору удалось выполнить моделирование как немодифицированных, так и модифицированных НЧ оксида кремния. Достоверность полученных результатов, косвенно подтверждает совпадение поведения теплофизических свойств органо-неорганических нанокомпозитов подобных рассмотренному случаю известных из литературы. В ходе выполненного изучения автору удалось получить много интересных результатов по свойствам интерфейса матрица/НЧ имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение, поскольку на их основе можно сформулировать конкретные рекомендации по модификации поверхности наночастиц. В разделе 4.4 сформулированы промежуточные выводы четвертой главы и дано описание общей расчетной многомасштабной схемы моделирования полимерных наноматериалов и сопряжения уровней моделирования. Последнее имеет большое методическое значение для построения моделей нанокомпозитов.

Сформулированные выводы позволяют констатировать, что основные цели диссертации достигнуты. Положения, выносимые на защиту, считаю полностью обоснованными.

Переходя к оценке диссертационной работы П.В. Комарова в целом, считаю необходимым отметить ее высокую научную, практическую и методическую значимость. Результаты вносят важный вклад в развитие физической химии нанодисперсных систем, методологии многомасштабного моделирования и целенаправленного дизайна новых функциональных материалов по общей схеме «химическая структура» → «модель/расчетный метод» → «свойство». Особо подчеркну, что данная работа является первым выполненным в России исследованием, в котором методология многомасштабного моделирования была применена к исследованию широкого круга молекулярных систем. Следует обратить внимание, что в ходе работы над диссертацией соискателю не только удалось разработать новые методы конструирования молекулярных систем и выполнить систематическое исследование сложных нанодисперсных полимерных систем (на основе методологии ММ), но и получить новые результаты, которые имеют большую фундаментальную и прикладную значимость.

Отдельно отмечу, что автору удалось: получить сведения о механизме гелеобразования в цистеин-серебряном растворе; отыскать способ управления структурой упорядочения заряженных стержнеобразных нанообъектов; показать взаимосвязь структурных и транспортных свойств протонпроводящих мембран; получить подтверждение роли механизма Гротгуса в передаче протонов в водных каналах ионообменных мембран; создать новый метод конструирования молекулярных систем.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы на физическом и химическом факультетах МГУ им. М.В. Ломоносова, в ИНЭОС РАН, ИХФ РАН, ИСПМ РАН, ИВС РАН и других научных учреждениях аналогичного профиля.

Вместе с высокой оценкой работы считаю необходимым сделать ряд критических замечаний:

- В диссертации отсутствует отдельный раздел, посвященный обзору предшествующих работ в области исследований автора. Идея многомасштабного моделирования появилась задолго до работ автора диссертации и получила мощный импульс развития в последнее десятилетие. Богатая новыми научными результатами работа автора создана им не на пустом месте. Информация о проведенных ранее исследованиях

разбросана по главам с оригинальными результатами. В связи с этим достаточно трудно составить представление о состоянии рассматриваемой области знаний в предшествующие годы и оценивать вклад автора.

- В первой главе, при описании особенностей гидрогелей на основе цистеин-серебряного раствора говорится, что гидрогели могут формироваться при низком содержании цистеина и нитрата серебра. Это означает, что гель сетка связывает большое количество воды, этот факт в диссертации практически не объясняется с точки зрения построенной многомасштабной модели. Также при построении модели ЦСР на основе метода молекулярной динамики нет четкого обоснования сделанного выбора валентно-силового поля Amber. Кроме этого в работе не дано ответа о роли инициатора гелеобразования в процессе структурообразования ЦСР.
- Во второй главе, при оценке проводимости металлических покрытий автор использует простую модель, построенную на формировании связанной (по контактам) сети наночастиц. Возникает вопрос - какова обоснованность таких оценок? В разделе посвященному моделированию самосборки стержнеобразных агрегатов ничего не говорится о возможном влиянии молекул растворителя на конечное состояние системы.
- В третьей главе, автор утверждает, что связанная сеть водных каналов является проводником ионов (стр. 142). Одновременно с этим автор пишет, что в нафиионе проводимость возникает даже при малом количестве воды, когда связанная сеть водных каналов отсутствует (стр. 139). На лицо противоречие. Возникает вопрос, чем же определяется проводимость мембран топливных элементов? При расчете структурных факторов не приводятся абсолютные значения для  $q^*$  (рис. 3.19 и 3.28), что не позволяет выполнить оценку формирующихся характерных масштабов. Так же автор не рассматривает роль сульфогрупп в общем механизме протонного транспорта ионообменных мембран.
- В четвертой главе, при описании метода построения моделей нанокомпозитов не обсуждается вопрос - из каких соображений были выбраны величины реакций сополимеризации и гомополимеризации? При описании моделей нанокомпозитов, как и в первой главе, автор не обсуждает - почему было выбрано валентно силовое поле Amber? При построении моделей нанокомпозитов полиимида/SiO<sub>2</sub> автор использует подложки построенные из разновидности кристаллического кремния  $\beta$ -кристобалита, в то время как при получении нанокомпозитов обычно используют наночастицы из аморфного кремния. Интересно, как, по мнению автора, использование подложек из аморфного кремния может повлиять на полученные им результаты?
- Текст диссертации не лишен ряда опечаток и неудачных предложений. В качестве примера можно привести слова «В целом», «апроксимацию», «безструктурных», которые можно встретить в промежуточных выводах ко второй главе (стр. 128).

Несмотря на наличие перечисленных недостатков, они не умаляют высокой оценки диссертационной работы П.В. Комарова. Степень достоверности результатов и обоснованности выводов не вызывает сомнений. Полученные результаты имеют высокий научный уровень и являются оригинальными. Автореферат диссертации правильно и полно отражает основное содержание диссертационной работы. Во введении к диссертации и автореферате четко описан личный вклад автора и описана роль соавторов. В начале каждой главы дан перечень работ, в которых были опубликованы все используемые результаты.

По материалам диссертации опубликованы 104 работы, из них 27 статей в центральных журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ. Все результаты неоднократно докладывались на международных и всероссийских научных конференциях.

Считаю, что диссертационная работа "Многомасштабное моделирование нанодисперсных полимерных систем" вносит важный вклад в развитие физической химии нанодисперсных полимерных систем и полностью удовлетворяют требованиям ВАК, определенных в пп. 9-14 раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. На основе вышеизложенного считаю, что Комаров Павел Вячеславович, без сомнения, *достоин присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук* по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Ведущий научный сотрудник  
ФГБУН Институт прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН,  
доктор физико-математических наук

Криксин Юрий Анатольевич

27.05.2014

125047, Москва, Миусская пл., д.4,  
ИПМ им. М.В.Келдыша РАН  
Тел. +7(499)791-28-22  
e-mail: kriksin@nm.ru

Подпись доктора физ.-мат. наук Ю.А.Криксина удостоверяю.

Ученый секретарь  
ФГБУН Институт прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН,  
кандидат физико-математических наук



А.И.Маслов