

### **Отзыв официального оппонента**

на диссертацию Комарова Павла Вячеславовича «Многомасштабное моделирование нанодисперсных полимерных систем» на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, по специальности 02.00.04 – физическая химия.

В диссертации рассматриваются вопросы гибридных вычислительных подходов, ориентированных на предсказание физико-химических свойств новых материалов, характеризующихся наличием нескольких масштабов длины и времени.

Многомасштабное моделирование (ММ) – это наиболее последовательный подход для изучения веществ, исходя из их химического строения, количественного соотношения компонентов и физических условий. Реализация ММ требует выделения характерных структурных масштабов присутствующих в молекулярных системах, что предполагает иерархическое рассмотрение взаимосвязей «структура-свойство» при переходе с одного уровня моделирования на другой. При этом строится связанная цепочка моделей, например: квантово-механическая, молекулярно-механическая (атомистическая), мезоскопическая и т.д.. Выбранные пространственный и временные масштабы определяют степень детализации моделей. При этом верно и обратное утверждение, что используемый уровень детализации определяет доступные масштабы моделирования, как по размеру изучаемых структур, так и по длительности процессов. Таким образом, ММ позволяет изучать молекулярные системы любой степени сложности, что говорит об актуальности оппонируемой диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (содержащего 394 наименования) и списка основных работ по теме диссертации. Работа изложена на 300 страницах машинописного текста, включая 163 рисунка и 4 таблицы.

По теме диссертации опубликованы 104 работы: 27 статей в центральных журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертаций; 34 статьи в сборниках научных трудов (в том числе авторская монография и глава в коллективной монографии); 43 тезиса докладов; защищена (под руководством автора) одна кандидатская диссертация.

В введении представлено краткое изложение базовых идей концепции многомасштабного моделирования и основных нерешенных проблем. Обоснована актуальность темы диссертации; сформулированы цель и научная задача, положения, выносимые на защиту; показаны новизна полученных результатов, их обоснованность и достоверность, и личный вклад автора.

В первой главе приведены результаты изучения гелеобразования в цистеин серебряном растворе (ЦСР).

Для выявления причин структурообразования в ЦСР и формирования

волокон гель-сетки было выполнено комплексное моделирование с использованием квантово-механического, атомистического и мезоскопического уровней. Построение моделей каждого уровня было выполнено с учетом характерных масштабов, фиксируемых феноменологической моделью гелеобразования ЦСР, которая была построена на обобщении экспериментальных результатов.

Вторая глава посвящена изучению возможности реализации управляемой самосборки в растворах сильно заряженных жесткоцепных полиэлектролитов.

Приведено описание результатов моделирования формирования непрерывного металлического покрытия из наночастиц (НЧ) золота на одиночном фрагменте молекулы ДНК. Такие системы представляют большой интерес, поскольку они могут быть использованы для построения принципиально новой элементной базы электронных устройств. Работы по изучению условий самосборки металлических покрытий практически отсутствуют.

Моделирование проводилось в рамках мезоскопической модели на базе метода Монте-Карло (МК). В качестве единицы длины был выбран масштаб  $\sigma = 10\text{\AA}$ . Показано, что в случае функционализированных НЧ металлическое покрытие с лучшими характеристиками (НЧ имеют наибольшее число контактов друг с другом, слой не имеет разрывов и лакун) формируется, когда их диаметр составляет  $1.25\sigma - 1.5\sigma$ , а заряд равен единице. Сравнение результатов показывает, что при изучении процессов самосборки можно ограничиться введением в модель только структурно значимых компонент, что упрощает представление системы и уменьшает вычислительные затраты.

Кроме этого, в данной главе продемонстрировано, как можно управлять результатом самосборки стержнеобразных полианионов и построить на их основе регулярные массивы различной морфологии. Расчеты выполнены в рамках теории интегральных уравнений в т.н. PRISM-приближении и прямого компьютерного моделирования на основе МК-модели.

В третьей главе приведен сравнительный анализ структурных и транспортных свойств ионообменных мембран топливных элементов (ТЭ) на основе сульфированных поли (эфир-эфир кетонов) (СПЭЭК) и нафиона с помощью мезоскопического, атомистического и квантово-механического уровней моделирования.

Проведено описание основных типов ТЭ, материалов используемых для получения ионообменных мембран и обзор современных представлений об их строении и механизмах протонной проводимости.

Показано, как влияет химическое строение олигомерных цепей СПЭЭК на морфологию водных каналов. Поскольку характерные диаметры каналов составляют  $\sim 4$  нм, основные расчеты были выполнены в рамках мезоскопической модели на основе динамической теории функционала плотности.

Оценка порога перколоции показывает, что водные домены могут формировать проникающую сетку каналов, когда на одну сульфогруппу приходится около двух молекул воды. Продемонстрировано, что нарушение регулярного строения базовой цепи иономера может увеличивать перколоционный порог вследствие роста неоднородности распределения гидрофильных и гидрофобных доменов в мембране.

Полученные результаты свидетельствуют, что посредством подбора химической структуры иономеров можно оптимизировать строение сети ионопроводящих каналов мембран топливных элементов. Следует отметить, что специфика использованного метода делает возможным обобщить полученные выводы и на другие иономерные мембранны, получаемые на основе линейных мультиблок АВ-сополимеров.

Отдельно, в рамках метода диссипативной динамики частиц, выполнено изучение возможности использования амфифильных дублок-сополимеров для получения ионообменных мембран с низким порогом перколоции. Показано, что посредством изменения соотношения длин сульфированных и несульфированных блоков сополимера можно регулировать топологию сети водных каналов в объеме мембранны.

Четвертая глава посвящена моделированию полимерных матриц и полимерных нанокомпозитов.

Автором разработан универсальный алгоритм для построения полимерных сеток. В качестве иллюстрации работы алгоритма была выбрана эпоксидная смола. Для проверки адекватности разработанного подхода, были использованы экспериментальные данные по физическим свойствам материала на основе циклоалифатической эпоксидной смолы получаемой на основе полимеризации мономеров 3,4-эпоксициклогексилметил- 3,4-эпоксициклогексан- карбоксилата, и отвердителя- 4- ангидрид метилгексагидрофталевой кислоты.

Разработанный алгоритм может быть использован для построения произвольного полимера на основе информации о химическом строении мономеров и базовых представлениях о его внутренней структуре.

Также в главе приведены результаты моделирования нанокомпозитов на основе полииамида с внедренными НЧ оксида кремния с немодифицированной и модифицированной поверхностью. На предварительном этапе расчетов для проверки адекватности используемого валентно-силового поля были воспроизведены некоторые физические характеристики полимерной матрицы из полиэтилена, полииамида и твердой подложки. Результаты оценок этих характеристик находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, что подтверждает адекватность выбранного варианта валентно-силового поля.

Построение моделей нанокомпозитов выполнено на основе аналогии между ультратонкими полимерными пленками и полимерными матрицами с внедренными наночастицами. Это позволяет задачу моделирования наполненной матрицы свести к более простой задаче по моделированию

полимерной пленки между двумя поверхностями, что существенно снижает вычислительные затраты. На основе построенных моделей автор демонстрирует, что свойствами нанокомпозитов можно управлять посредством изменения весовой доли НЧ и свойств их поверхности.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам исследований.

Достоверность и обоснованность полученных результатов основана на использовании проверенных методов компьютерного моделирования; тщательным тестированием используемых расчетных схем, построенных моделей и потенциалов взаимодействия; сопоставлением полученных результатов с теоретическими и экспериментальными результатами других исследований.

Автореферат с достаточной степенью полноты и без искажений отражает содержание диссертационной работы.

На основании выполненных автором исследования разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области - физической химии полимеров, заключающееся в применении, обобщении и развитии методологии многомасштабного моделирования нанодисперсных полимерных систем на основе квантово-механических, атомистических и мезоскопических подходов.

Теоретическая и практическая значимость полученных в диссертации результатов заключается в разработке гибридных моделей и схем многомасштабного моделирования, которые могут быть использованы для: предсказания физико-химических свойств полимерных нанодисперсных материалов; целенаправленной разработки полимерных материалов с заданными свойствами. Полученные результаты являются вкладом в разработку теоретических подходов для предсказания свойств материалов нового поколения по общей схеме “химическая структура” → “модель/расчетный метод” → “свойство”.

Научная новизна данной диссертационной работы заключается в том, что в ней:

1) На основе многомасштабного моделирования изучено формирование пространственной гель-сетки в водном растворе L-цистеина и нитрата серебра. На квантово-механическом уровне была показана возможность формирования супрамолекулярных агрегатов из меркаптида серебра (МС) за счет образования донорно-акцепторных связей между атомами серы и серебра и водородных связей между карбоксильными и аминогруппами молекул МС. С помощью атомистической модели удалось показать, что вследствие образования связей Ag-S происходит формирование кластеров из цвиттер-ионов МС, из которых, в свою очередь, формируются нитеобразные агрегаты гель-сетки. На основе этих выводов была сформулирована мезоскопическая модель. С ее помощью удалось проиллюстрировать процесс зарождения и роста сетки геля на больших пространственных масштабах.

2) В рамках иерархической компьютерной модели изучена самосборка металлоорганического агрегата на основе электростатического взаимодействия фрагмента молекулы ДНК и наночастиц (НЧ) золота в водном растворе.

3) Обнаружено, что с помощью анизотропно заряженных коротких поликатионов можно управлять морфологией упорядочения стержнеобразных полианионов. В частности, когда заряд сосредоточен на концевой группе поликатиона, из полианионов можно сформировать лентообразные массивы.

4) Выполнено сравнительное исследование структурных и транспортных свойств протонпроводящих мембран на основе СПЭК и нафиона. Построен ряд взаимодополняющих моделей, работающих на квантово-механическом, атомистическом и мезоскопическом уровнях. Это позволило наблюдать водно-полимерную систему в широком диапазоне пространственных масштабов и интервалов длительности.

5) Разработан многомасштабный алгоритм генерирования полимерных матриц. В качестве иллюстрации была построена матрица эпоксидной смолы, получаемой на основе 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилата и отвердителя 4-ангидрида метилгексагидрофталевой кислоты. Показано, что с плотность и температурные характеристики модели полимера хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

6) Выполнено исследование свойств нанокомпозита на основе полииамида (получаемого на основе мономеров 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и 1,3-бис(4-аминофенокси)бензола) и оксида кремния с модифицированной и не модифицированной поверхностью. Построение модели нанокомпозита реализовано с учетом аналогии между ультратонкими полимерными пленками и полимерными матрицами с внедренными наночастицами. Это позволило существенно упростить весь процесс моделирования. Показано, что свойствами нанокомпозитов можно управлять посредством изменения весовой доли и свойств поверхности неорганической компоненты.

Диссертация написана ясным языком и хорошо оформлена. Материал исследований изложен понятно, логично и последовательно. В конце каждой главы сформулированы основные выводы по данной главе.

Отмечаю следующие замечания:

1. На рис. 1.32 (с. 62) показаны: общая схема моделирования ЦСР; взаимосвязь уровней многомасштабной модели и передаваемая между ними информация. В автореферате недостаточно освещен вопрос сопряжения уровней моделирования, что является одним из основных методологических моментов диссертации. Отметим, что передача информации между разными уровнями многомасштабной схемы осуществляется не автоматически, а после анализа исследователем.

2. В диссертации используется формулировка «определение оптимальных условий формирования непрерывного металлического

покрытия» (с. 15 АФ). Но не приведен критерий оптимальности и не рассмотрено существования экстремума.

3. На графике (с. 32 АФ рис. 12б) указано, что «толщина слоя взаимодиффузии двух полимеров  $H_{mix}$  проходит через максимум». Однако приведенные зависимости монотонны. Также в подписи к рис. 12 явно нарушено соответствие между значениями плотности привитых к поверхности цепей  $\sigma$  и номерами кривых рисунка.

4. Не выполнено в полной мере сравнение с экспериментом для результатов моделирования теплофизических свойств нанокомпозитов на основе полиимидов.

5. В тексте диссертации нет явных объяснений величин погрешностей расчетов для зависимостей числа контактов наночастиц (глава II) и теплофизических свойств полиимидов (глава IV).

Приведенные замечания не носят принципиальный характер, не влияют на основные выводы диссертационного исследования и не снижают общий научный уровень диссертации.

В целом диссертация является самостоятельным завершенным исследованием. Сформулированные в работе задачи решены, цель исследования достигнута. Диссертация прошла апробацию на международных и всероссийских конференциях. Основные результаты исследования широко опубликованы, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в системы цитирования РИНЦ, Scopus, Web of Science и Web of Knowledge, а также в трудах международных конференций.

Представленная работа удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук (пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. №842), а ее автор Комаров Павел Вячеславович заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующий кафедрой Программного обеспечения  
ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет»  
доктор физ.-мат. наук, профессор

А.Л. Калабин

30.05.2014

Калабин Александр Леонидович  
170024 г. Тверь пр. Ленина д.25, ТвГТУ, корп. ХТ, ауд. 303  
[kalabin@tstu.tver.ru](mailto:kalabin@tstu.tver.ru), тел. 8(4822) 44-93-94

Подпись

