



Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук
119991 г. Москва, ул. Косыгина д. 4
Телефон: 8-499-137-29-51
Факс: (495) 651-21-91
E-mail: icp@chph.ras.ru

29.05.2014 № 11107-2171/492
На №

Председателю диссертационного совета
Д 212.263.02 при ФГБОУ ВПО
«Тверской государственный университет»
д.х.н., проф. Паполову Ю.Г.
170002 Тверь, Садовый переулок, 35.

о направлении отзыва.

Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН направляет отзыв ведущей организации на диссертацию КОМАРОВА Павла Вячеславовича «Многомасштабное моделирование нанодисперсных полимерных систем», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук (Специальность 02.00.04 – физическая химия)

Коды Института химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН:
ОКПО 02699470, ОКАТО 45293558000, ОКОГУ 15065, ОКФС-12, ОКОПФ-72.
Телефон (499)137-63-20.

Приложение: отзыв на 5 стр. в 2-х экз.

Ученый секретарь ИХФ РАН

доктор химических наук

Л.Н. Стрекова



Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук
119991 г. Москва, ул. Косыгина д. 4
Телефон: 8-499-137-29-51
Факс: (495) 651-21-91
E-mail: icp@chph.ras.ru



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Учреждения Российской
академии наук института
химической физики

им. Н.Н. Семёнова РАН,

А.А. Берлин

2014 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Диссертация П.В. Комарова посвящена развитию методологии многомасштабного моделирования на примере четырех полимерных систем, содержащих нано- и микронеоднородности.

В последние годы благодаря развитию вычислительной техники и методик моделирования появилась возможность не только получать уникальную информацию о молекулярных процессах, но в ряде случаев рассчитывать с хорошей точностью физико-химические свойства сложных для теоретического и экспериментального изучения систем. В зависимости от степени детализации структуры рассматриваемых объектов все методы моделирования можно разделить на несколько классов. Наиболее подробные кваново-химические методы, явным образом учитывающие электронное строение атомов. В методах молекулярного моделирования атомы рассматриваются как материальные точки в рамках классической механики. Существуют несколько групп мезоскопических методов, к которым относятся крупнозернистые модели, где группа из нескольких атомов рассматривается как одна частица, а также ряд численных методов, использующих континуальные модели для расчета систем с микро- и наноразмерными неоднородностями. К мезоскопическим методам можно отнести и ряд теоретико-полевые методов, основанных на континуальном описании молекулярных систем: различные методы самосогласованного среднего поля и методы на основе теории интегральных уравнений. Наиболее "грубыми" в этой систематике будут различные континуальные модели, использующие механику сплошных сред. Каждый из этих методов имеет свои временные и пространственные масштабы, опирается на свою систему гипотез. Все они, за исключением неэмпирических кваново-химических подходов, требуют знание

характерных для данных моделей параметров, величину которых необходимо определять независимым образом.

Для полимерных систем, которые практически всегда содержат неоднородности различного масштаба, экспериментальное определение всех необходимых параметров представляет сложную, а часто не решаемую в настоящее время задачу. Теоретически, эти параметры можно вычислять на основе более детальных моделей, что позволяет рассчитывать макроскопические свойства изучаемых систем, исходя только из их молекулярного состава. Однако на этом пути возникают серьезные методические трудности. В настоящее время достаточно подробно разработаны только методы построения молекулярных потенциалов на основе квантовохимических расчетов. Примеры удачной связки молекулярного уровня моделирования с мезоскопическим весьма немногочисленны. В связи с этим проблема разработки теоретических подходов, использующих модели разного уровня для предсказания физико-химических свойств материалов, представляется весьма **актуальной**, имеющей большое теоретическое и практическое значение.

Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и списка основных работ П.В. Комарова по теме диссертации. В введении обосновывается актуальность проведенных исследований, формулируется цель работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость. В каждой из четырех глав на конкретных молекулярных системах демонстрируется возможность расчета их физических свойств при комплексном использовании численного моделирования на различных пространственно-временных уровнях, обсуждается методика построения соответствующих вычислительных схем и организация информационной связи между этими уровнями.

В первой главе рассматривается гелеобразование в водном растворе L-цистеина и нитрата серебра. В начале главы обсуждаются общие закономерности гелеобразования на основе низкомолекулярных загустителей, более подробно останавливаясь на известных экспериментальных данных и моделях самосборки малых молекул в супрамолекулярные агрегаты такие, как стержни, ленты, спирали, трубы и нити. Затем весьма подробно излагаются экспериментальные данные по гидрогелю на основе L-цистеина и AgNO₃, впервые полученные группой сотрудников Тверского государственного университета с участием докторанта. Также приводится и обосновывается феноменологическая модель образования этого геля.

Основная часть главы посвящена описанию проведенных автором многомасштабных расчетов рассматриваемого геля на квантовомеханическом, атомистическом и мезоскопическом уровнях. На основе квантовомеханической модели была получена информация об особенностях взаимодействия частиц меркаптида серебра и впервые получена оценка стабильности построенных на их основе цепных агрегатов. В рамках атомистического моделирования изучен механизм гелеобразования в условиях водного раствора и показана необходимость учета донорно-акцепторных связей сера-серебро. Метод молекулярной динамики используется для исследования эволюции различных агрегатов гелеобразующих частиц, что позволило получить представление об их структуре. Показано, что на начальной стадии гелеобразования формируются агрегаты вытянутой формы, в которых концентрация структурных единиц в единице объема в два раза выше, чем в нитеобразном состоянии.

Полученные представления об особенностях строения кластеров использованы для построения мезоскопической модели геля. Для этого были построены две крупнозернистые модели ориентированные на моделирование методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Показано, что основным стабилизирующим фактором нитей гель-сетки является асимметрия в пространственной локализации функциональных -NH₃⁺ и -C(O)O- групп на поверхности кластеров. Динамический метод Монте-Карло также

использовался для получения иллюстрации возникновения гель-сетки из кластеров меркаптида серебра, однако к таким иллюстрациям необходимо подходить весьма осторожно, поскольку траектории частиц в этом методе могут существенно отличаться от реальных.

Таким образом автор в этой главе, используя три пространственно-временных уровня моделирования, получил новую и весьма ценную информацию о механизмах образования низкомолекулярного гидрогеля на основе цистеин-серебряного раствора. Полученные данные носят фундаментальный характер и позволяют в дальнейшем перейти к построению численных моделей следующего уровня, учитывающих термомеханические свойства гель-сетки.

Во второй главе рассматриваются вопросы самосборки в растворах сильно заряженных жесткоцепных полиэлектролитов:

- формирование проводящего металлического покрытия на молекулах ДНК, что представляется одним из наиболее перспективных методов получения нанопроводов для новой элементной базы электронных устройств;
- упорядочение массивов из стержнеобразных наноразмерных объектов, с разработкой методик создания наноразмерных устройств из стержнеобразных полиэлектролитов. Таким образом в этой части работы она носит как фундаментальный, так и прикладной характер.

В первой части главы исследуется формирование проводящего покрытия на фрагменте ДНК в коллоидной дисперсии наночастиц золота. Вначале на простых двумерных моделях методом Монте-Карло были проанализированы два возможных механизма, обеспечивающих адсорбцию наночастиц, – электростатический, когда частицы, благодаря их функционализации, обладают электрическим зарядом, и поляризационный для незаряженных частиц. Основные результаты были получены с использованием крупнозернистых моделей ДНК методом Монте-Карло. Потенциал взаимодействия между двумя наночастицами золота для этих расчетов был получен из анализа их атомистических моделей. Результаты расчетов показали, что образование непрерывного слоя частиц золота на молекуле ДНК обеспечивает оба механизма адсорбции. Впервые были получены качественные оценки проводимости металлизированной ДНК при различных зарядах и размерах наночастиц. Показано, что использование заряженных частиц приводит к формированию покрытий с потенциально лучшей проводимостью, чем в случае использования незаряженных. Однако процесс металлизации на основе нейтральных частиц золота может оказаться проще и дешевле, так как не требует дополнительной их функционализации. Таким образом, полученные результаты позволяют дать практическую рекомендацию для организации технологического процесса изготовления нанопроводов на матрице ДНК.

Во второй части этой главы исследуется возможности контролируемой самосборки жесткоцепных макромолекул в водном растворе. Рассматриваются крупнозернистые модели раствора, содержащего стержнеобразные сильно заряженные полианионы и положительно заряженные короткие цепи дублок- и триблок-сополимеров, состоящих из звеньев с положительным зарядом и последовательности нейтральных звеньев. Расчеты проводились в широком диапазоне концентраций макромолекул и характерного параметра, определяющего кулоновское взаимодействие в растворе, методом Монте-Карло и в рамках теории интегральных уравнений. Обнаружено (и это представляется наиболее важным результатом этой части работы), что в случае ассиметричного расположения заряженных звеньев на одном из концов макрокатиона образуются ленточных агрегаты. Подробно исследуется устойчивость этих агрегатов и условия их образования. Показано, что изменения строение макрокатионов, можно получать и другие структуры: пучки, если макрокатион имеет сферическую форму, или цилиндрические структуры, когда в симметричном триблок-сополимере заряженные цепи располагаются в центральной части. Таким

образом, показана теоретическая возможность формировать упорядоченные квазидвумерные и трехмерные агрегаты из жесткоцепных полианионов (например, фрагментов молекул ДНК).

К сожалению, полученные результаты так и остаются теоретическими и никак не подкрепляются экспериментальными данными.

Третья глава посвящена исследованию структурных и транспортных свойств ионообменных мембран на основе нафиона и сульфированных поли(эфир-эфир кетонов) (СПЭЭК). Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования, многие детали их структуры и механизмы ионной проводимости на молекулярном уровне остаются неясными, что затрудняет поиск новых высокоеффективных ионообменных мембран для топливных элементов на водороде или метаноле. Таким образом, сравнительное изучение этих мембран весьма актуально и носит как фундаментальный, так и прикладной характер.

В рамках данной работы изучалось влияние степени сульфирования СПЭЭК и степени увлажнения на морфологию иономера, зависимость морфологии иономера от химического строения полимерной цепи, а также анализировались причины возникновения разницы в транспортных свойствах этих мембран. Для моделирования мембранны на основе СПЭЭК при разном содержании воды в системе был использован метод мезоскопической динамики, основанный на динамическом варианте метода функционала плотности. При этом для корректного выполнения отображения атомистической модели иономера на эквивалентное крупнозернистое представление мезоскопической модели (для определения силовых констант межмолекулярного взаимодействия частиц и для контроля результатов расчетов) использовалось моделирование методом молекулярной динамики.

Результаты моделирования показали, что с уменьшением увлажнения системы сеть водных каналов разрывается в первую очередь по причине неоднородного распределения гидрофильных и гидрофобных доменов в объеме матрицы. Поэтому лучшими транспортными свойствами будет обладать материал, в котором в результате микрофазного разделения полярных и неполярных блоков полимерной цепи будут формироваться континуальные распределения соответствующих доменов. На этом основании автором был сделан вывод о том, что идеальной топологией строения водных каналов будут обладать иономеры на основе дублоксополимеров, содержащих два типа блоков: подверженных сульфированию и устойчивых по отношению к действию серной кислоты. Это утверждение также, как и предсказанная в модельных расчетах зависимость морфологии гидрофильных доменов СПЭЭК от степени сульфирования полистеринового блока и общего молекулярного веса полимерной цепи нашло свое экспериментальное подтверждение.

В данной главе также используется кваново-химическая молекулярная динамика для анализа особенностей протекания реакции протонного обмена внутри водных доменов мембран на основе СПЭЭК и нафиона на атомистическом уровне. Показано, что доминирующим типом протонных комплексов воды в рассмотренных мембранах являются катионы H_3O^+ и H_5O_2^+ . Моделирование также показало, что по своему строению водные каналы системы СПЭЭК/вода даже для небольших объемов вещества являются менее гладкими и однородными в сравнении с каналами системы нафиона/вода. Кроме того, сульфогруппы в СПЭЭК могут являться ловушками протонов в результате связывания ионов гидроксония. На этом основании можно сделать вывод, что лучшие транспортные свойства нафиона в сравнении со СПЭЭК при $\lambda = 10$ реализуются за счет большего числа мобильных протонных комплексов.

В четвертой главе рассматривается предложенный автором многомасштабный подход построения атомистических моделей густо сшитых полимерных матриц. Важно отметить, что построение представительных молекулярных моделей таких матриц, пригодных для проведения расчетов методом МД, обычно представляет весьма сложную вычислительную задачу. В связи с тем, что в настоящее время МД моделирование широко

используется для анализа тепломеханических свойств полимерных матриц как в блоке, так и при их взаимодействии с различными включениями, разработка стандартной методики построения таких молекулярных систем и соответствующего эффективного программного обеспечения представляется весьма актуальным.

В рамках предлагаемого подхода построение полимерных матриц содержит четыре последовательных этапа и использует модели трех уровней: квантовомеханическое моделирование для получения оптимальной геометрии мономеров и расчета парциальных зарядов на атомах, мезоскопический уровень для моделирования химической реакции между мономерами и оптимизации внутренней структуры и атомистическая модель, получаемую в результате процедуры обратного отображения крупнозернистой модели на атомистическую. На четвертом этапе, используя метод молекулярной динамики, проводится релаксация полученной структуры методом молекулярной динамики. Необходимо отметить, что разработанная схема носит универсальный характер и может использоваться не только для создания полимерных матриц из произвольных мономеров с различным типом перекрестного связывания, но и для построения полимерных матриц, содержащих наполнитель.

Эффективность предложенного подхода демонстрируется на примере эпоксидной матрицы с различной степенью конверсии, получаемой при полимеризации мономеров циклоалифатической эпоксидной смолы и отвердителя- 4- ангидрид метилгексагидрофталевой кислоты. Как показали расчеты, зависимости плотности матрицы, ее коэффициента температурного расширения и температуры стекловидования от степени конверсии хорошо соответствовали имеющимся температурным данным.

Этот же подход используется Комаровым П.В. для построения атомистических моделей композита, образованного полиимидной полимерной матрицей и диоксидом кремния, поверхность которого модифицирована алкилсилилом. Полученные модели затем используются для изучения влияния весовой доли неорганического наполнителя на коэффициент линейного расширения образцов, а также влияния поверхностной плотности и молекулярного веса модификатора на свойства межфазной границы полимер/наночастица. Из наиболее интересных результатов следует отметить обнаружение протяженных полостей на границе раздела полимер/подложка из-за неравномерной упаковки цепей модификатора на поверхности частицы, а также существенно нелинейный характер зависимости коэффициента линейного расширения от весовой доли неорганического наполнителя. К сожалению, в работе ничего не говорится о внутренних напряжениях, которые могут возникать в модели полиимидной матрицы, находящейся между слоями кремнезема, из-за разного коэффициента температурного расширения матрицы и подложки.

Заключение. Диссертационная работа Комарова Павла Вячеславовича выполнена на актуальную тему и представляет собой законченный научно-исследовательский труд. Полученные на основе методологии многомасштабного моделирования результаты исследования обоснованы и достоверны, имеют практическую и научную ценность.

Основные результаты диссертационной работы являются **новыми**. Автореферат и опубликованные труды автора отражают основные положения диссертационной работы, а результаты исследований представлены на научных российских и международных конференциях. Сделанные в диссертации выводы представлены убедительно. По полученным результатам, объему, оформлению, языку и стилю изложения диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям, а ее автор, Комаров Павел Вячеславович, безусловно заслуживает присуждения ему искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Результаты исследования могут представлять интерес для таких организаций как

ИХФ им. Семенова РАН, ИНЭОС РАН, ИФХ РАН, ИВС РАН, ИМБ РАН, а также на кафедрах ВУЗов МГУ им. Ломоносова, Санкт-Петербургского государственного университета, Казанского государственного университета, Тверского государственного университета, Пензенского государственного университета.

Отзыв обсужден и одобрен на семинаре по физике и механике полимеров и композиционных материалов Учреждения Российской академии наук Института химической физики РАН (рук. семинара д.т.н., проф. Маневич Л.И.) 15 мая 2014 г.

В.н.с., доктор физ.-мат. наук


/A.B. Savin/



Собственноручную подпись
сотрудника А. В. Савин
удостоверяю
Секретарь

