

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию Малышева Максима Дмитриевича на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук на тему: «МОДЕЛИРОВАНИЕ
СЕТЧАТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ПРИРОДЫ» по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Диссертация Малышева М.Д. посвящается разработке методологий по моделированию сетчатых молекулярных систем с различными формами взаимодействий между образующими их компонентами на примере трех систем: водных растворов серосодержащих аминокислот с электролитами (солями металлов), растворов модифицированных фуллеренов в присутствии высококипящих растворителей и нанокомпозита на основе эпоксидных смол с модифицированными наночастицами. Автором исследуются механизмы формирования сетчатой структуры надмолекулярной организации в таких системах, а в случае нанокомпозита устанавливается взаимосвязь между его внутренней структурой и механическим откликом на внешнее воздействие. Рассматриваемый спектр проблем представляет не только теоретический интерес, но является важным для анализа и интерпретации полученных ранее экспериментальных результатов.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка опубликованных работ по теме диссертации и библиографического списка использованной литературы. Первая глава посвящена обзору актуальных методов компьютерного моделирования полимерных систем, а остальные три главы содержат обзор научной литературы, относящийся к тематике работы, результаты работы, их обсуждение и выводы. Работа изложена на 159 стр., а список цитированной литературы включает 196 литературных источников, что говорит о подробном анализе современной литературы по исследуемой тематике и новейшим достижениям в данной области.

Первая глава, по сути, представляет собой обзор методов компьютерного моделирования, позволяющих изучать свойства молекулярных и макромолекулярных систем на различных пространственно-временных масштабах в зависимости от степени огрубления модели. Глава состоит из пяти частей, взаимосвязанных друг с другом. В первой части автор кратко описывает квантово-механический уровень моделирования, включая метод функционала электронной плотности. Далее, автор описывает особенности методов атомистического моделирования, такие как метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики частиц. В третьей и четвертой части кратко описываются методы крупнозернистого моделирования (динамика Ланжевена, метод ДДЧ) и стратегия мульти масштабного моделирования соответственно. В заключении перечисляются методы, используемые при разработке расчетных схем для исследуемых в работе молекулярных систем.

Во второй, третьей и четвертой главах диссертационной работы представлены оригинальные результаты, полученные автором.

Вторая глава посвящена многомасштабному моделированию водных растворов нитрата серебра с серосодержащими аминокислотами. В главе приведен обзор научной литературы, посвященный гелеобразующим веществам, в частности системам на основе супрамолекулярных полимеров, к которым относится водный раствор нитрата серебра и L-цистеина (цистеин-серебряного раствора - ЦСР) или его производных. Автор приводит феноменологическую модель гелеобразования и формирования сетчатой структуры в таких системах, основанную на ряде экспериментальных и теоретических работ. Автор

указывает на то, что окончательной организации сетчатой структуры предшествуют этапы формирования цвиттер-ионов цистеината серебра (ЦС), “созревания” ЦСР и гелеобразования при добавлении раствора электролита, выступающего в качестве инициатора. При этом, автор отмечает, что текущих знаний недостаточно, для однозначного ответа на вопросы относительно особенностей строения и свойств супрамономеров созревшего раствора, причине возникновения у них положительного заряда, а также о полной схеме механизма гелеобразования в ЦСР. Более того, универсальность механизма гелеобразования оставалась под вопросом, т.к. в случае водных растворов нитрата серебра и производных цистеина, гелеобразование наблюдалось лишь для N-ацетил-L-цистеина, даже в условиях отсутствия инициатора гелеобразования.

В основной части данной главы автор пытается осмыслить и дать ответ на поставленные в конце обзора вопросы. Следует отметить разнообразие методов и большой объем полученных данных по компьютерному моделированию. Автором получен ряд интересных результатов, определяющих научную новизну работы.

Методом полноатомной молекулярной динамики, используя параметризацию на основе валентно-силового поля (ВСП) класса 2 PCFF, изучалась стадия “созревания” ЦСР. Выполнен анализ строения кластеров ЦС и проанализирован процесс их укрупнения. Показано, что группы атомов -S_{Ag} преимущественно сосредоточены в центре кластеров, в то время как группы -NH₃⁺ и -C(O)O⁻ локализуются на поверхности, обеспечивая самосборку и стабилизацию супрамолекулярных структур. Выполнена численная оценка числа групп, контактирующих с растворителем в зависимости от количества молекул ЦС в кластере. Важным результатом является обнаружение формирования вытянутого, разветвленного агрегата в процессе моделирования, состоящего из отдельных кластеров, возникших на начальных этапах моделирования, что отображает тенденцию к гелеобразованию в такой системе.

С помощью метода функционала электронной плотности (МФП) в приближении обобщенного градиента, были более подробно изучены особенности межмолекулярных взаимодействий в ЦСР. Был изучен процесс комплексообразования цвиттер-ионов цистеината серебра друг с другом, с ионами NO₃⁻, Ag⁺ и молекулами воды. Помимо этого, автор рассмотрел комплексообразование ЦС с ионами SO₄²⁻ и Na⁺. На основе оценки энергии связи было показано, что начальный рост и стабилизация зародышей кластеров ЦС действительно может происходить путем связывания -S_{Ag} с аналогичными группами, формирующими ядро, объясняя их пространственную локализацию. Кроме того, было показано, что встраивание ионов серебра в кластеры ЦС также является энергетически выгодным. А расчеты энергии связи -NH₃⁺ и -C(O)O⁻ групп друг с другом и с водой подтвердили предположение о том, что их пространственное расположение на поверхности кластеров может обеспечивать формирование вторичных супрамолекулярных агрегатов, стабилизировать их (за счет многочисленного перекрестного связывания этих групп) и связывать большое количество воды. К важным результатам стоит добавить объяснение причины связывания кластеров друг с другом. Автором было показано, что NO₃⁻, как и SO₄²⁻ способны выступать в роли связующего агента между цвиттер-ионами ЦС и могут способствовать спиванию крупномасштабных агрегатов.

Используя комбинацию методов Монте-Карло (МК) и метода функционала электронной плотности (МФП), автором были созданы кластеры различного размера,

путем попыткового наращивания числа цвиттер-ионов ЦС в кластере, $N \in [2; 22]$. Данное моделирование позволило сымитировать самосборку кластеров. Проведен анализ структуры кластеров. Было продемонстрировано, что группы - SAg преимущественно локализуются во внутренних областях, внося наибольший вклад в энергию связи агрегатов. Было установлено, что на поверхности кластеров ЦС присутствует большое число свободных функциональных групп, способных обеспечить их дальнейшую самосборку в более крупные надмолекулярные агрегаты, в частности волокна гель-сетки за счет формирования связей $-\text{NH}_3^+ \dots \text{C}(\text{O})\text{O}^-$ и $-\text{SAg} \dots \text{AgS}$.

Автором была предпринята попытка охарактеризовать механизм формирования крупномасштабных структур при $N > 80$. Так, на основе полученных данных о пространственном расположении атомов Ag и S были рассчитаны радиальные функции распределения пар атомов S-Ag и Ag-Ag и определены характерные расстояния. Полученные данные были использованы для поиска, идентификации и разбиения отдельных кластеров в составе крупномасштабного агрегата ЦС. Важным результатом является то, что структура кластеров, формируемая на ранних этапах созревания раствора, сохраняется практически без изменений. А в основе механизма самосборки кластеров ЦС лежит их слипание за счет множественных перекрестных водородных связей между $-\text{NH}_3^+ \dots \text{C}(\text{O})\text{O}^-$ группами на поверхности. Автор также обнаружил и объяснил эффект возникновения избыточного положительного заряда в кластерах, который обусловлен включением избыточных ионов Ag^+ .

Используя метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ), автор изучил механизм гелеобразования при добавлении ионов электролита (инициатора гелеобразования) в раствор кластеров ЦС. При параметризации межмолекулярного взаимодействия в модель вводилось два типа цвиттер-ионов: цвиттер-ионы координированные (А) и некоординированные (В) ионом металла. Учет электростатического взаимодействия в модели учитывался опосредованно. В работеарьзовались два параметра — объемная доля ЦС $C_{\text{ЦС}} = C_A + C_B$ и отношение доли цвиттер-ионов типа А к общему содержанию растворенного вещества в ячейке моделирования, регулируемое параметром f . На основании модели автор проследил за структурными изменениями в системе путем расчета статического структурного фактора и среднеквадратичного смещения для частиц Ag, что позволило построить диаграмму состояний ЦСР. Было показано, что при фиксированном $C_{\text{ЦС}}$ и изменяющемся f в моделировании наблюдается образование кластеров ЦС (разного размера), форма которых близка к сферической. При $f > 0.6$ наблюдалось макрофазное расслоение в системе, за счет слияния всех кластеров в один агрегат. В области $f < 0.5$ наблюдались стабилизированные коллоидные дисперсии, в то время как в области $0.55 < f < 0.6$ наблюдалось формирование метастабильных агрегатов, нитеобразную структуру, сопровождающееся резким замедлением скорости диффузии кластеров ЦС, при сохранении их количества, что свидетельствовало о переходе системы в гелеобразное состояние.

На основе метода МД и модели “липких сфер” автор пытается расширить знания об условиях стабилизации вытянутой, нитевидной морфологии кластеров и найти границы области с наибольшей вероятностью их возникновения. В основе расчетов лежала крупнозернистая модель, в которой кластеры ЦС рассматривались как бесструктурные сферические частицы, обладающие избыточным зарядом $+3e$ и взаимодействующие при этом друг с другом посредством короткодействующего потенциала. Растворитель и низкомолекулярные ионы учитывались через параметры среды — диэлектрическую проницаемость, коэффициент трения и радиус Дебая. Вид

короткодействующих парных потенциалов Леннарда-Джонса был восстановлен на основе изучения взаимодействия кластеров ЦС в рамках молекулярно-механических расчетов с использованием валентно-силового поля PCFF. Автор обнаружил, что поведение потенциальной энергии взаимодействия кластеров ЦС зависит от параметра κ , определяемого концентрацией электролита (инициатора гелеобразования). Автором была построена диаграмма состояний системы, которая показывает локализацию структур, формируемых кластерами ЦС, при варьировании κ и ϵ . Были найдены параметры, обеспечивающие высокую вероятность формирования вытянутых нитевидных агрегатов, с дальнейшим переходом системы в гелеобразное состояние. Важным результатом является вывод о том, что введение инициатора гелеобразования нарушает электростатическую стабилизацию системы, а в узкой области концентраций наблюдается рост нитеобразных агрегатов, что приводит к переходу ЦСР в гелеобразное состояние, подтверждающий экспериментальные наблюдения. При этом, описанные фазовые переходы определяются величиной потенциального барьера и кулоновским отталкиванием кластеров ЦС. В отсутствии электролита ($\kappa \sim 0.33$) в области средних расстояний ($1.4 \leq r/\sigma \leq 3$) наблюдается потенциальный барьер, возникающий в следствие наличия положительных зарядов у кластеров. В совокупности с кулоновским отталкиванием это ограничивает предельный размер агрегата, и способствует стабилизации коллоидной дисперсии. В присутствии электролита ($\kappa > 0.33$) барьер постепенно снижается и полностью исчезает при больших значениях κ , при этом размер агрегата может расти, вплоть до макрофазного расслоения и выпадения в осадок.

В заключительной части раздела автор проводит моделирование растворов на основе производных L-цистеина. Были рассмотрены особенности поведения растворов на основе нитрата серебра и N-ацетил-L-цистеин, 3-меркаптоопионовая кислоты и цистеамина. В частности, важным результатом работы является обнаружении того, что внутренняя структура кластеров в первом и втором случае стабилизируется посредством связывания $-S\bar{A}g$ и $-C(O)O^-$ групп, а в случае цистеамина только за счет $-S\bar{A}g$ групп.

Третья глава посвящена моделированию смесей модифицированных фуллеренов с высококипящим растворителем. В главе приведен обзор научной литературы, посвященный особенностям использования модифицированных фуллеренов при формировании фотоактивных слоев полимерных солнечных батарей. Описываются проблемы, связанные с подбором подходящих функциональных групп, способствующих снижению деградации морфологии фотоактивного слоя и разрушения объемного гетероперехода в процессе использования батарей. Автором поднимается вопрос о влиянии высококипящих добавок на способность фуллеренов к самосборке, а также на процессы формирования фотоактивных слоев. В качестве примера, автор приводит исследования структурообразования в смесях PC₇₁BM с высококипящими добавками на основе, такими как 1,8-октандитиол (ОДТ), 1,8-дигромоктан (ДБО) и 1,8-диодоктан (ДИО).

В основной части данной главы автор пытается осмыслить и дать ответ на вопросы о том, какие именно структуры формируют фуллерены PC₇₁BM и каковы механизмы их самосборки. В работе проводится сравнительное моделирование смесей PC₇₁BM и PC₆₁BM с ОДТ, и описываются причины отсутствия структурообразования в случае смесей с участием PC₆₁BM.

В данной главе автором использовался метод атомистической молекулярной динамики с использованием валентно-силового поля PCFF. Автором были получены

оценки параметров растворимости соединений и молекулярных фрагментов, которые были сравнены с имеющимися литературными данными, установлена корректность использования выбранного валентно-силового поля. Выявлены различия в распределении молекул в образцах с PC₇₁BM и PC₆₁BM. Автором было показано, что в случае PC₇₁BM происходит формирование периодических трехмерных биконтинуальных сетчатых структур, о чем свидетельствовало положение максимумов на парциальных структурных факторах, указывающих на существование характерного масштаба длины для структурных неоднородностей в распределении фуллеренов. Автор делает акцент на том, что основной мотив структурного фактора определяется упорядочением фуллеренов, индуцированным сильным дисперсионным взаимодействием C₇₀-C₇₀, а характер корреляций между сфероидом фуллера с полярной и неполярной частями ОДТ указывает на слабое взаимодействие фуллеренов с ОДТ. Было показано, что совокупность упомянутых факторов обеспечивают образование агрегатов фуллеренов. В отличие от PC₇₁BM в случае PC₆₁BM, наблюдалось хорошо выраженное разделение фаз растворителя и фуллеренов. Важным результатом работы является предложенный механизм, определяющий структурообразование в системах PC₇₁BM/ОДТ. Было показано, что и PC₇₁BM и ОДТ обладают амфи菲尔ными свойствами. Автор произвел оценку параметра упаковки PC₇₁BM. Было показано, что морфология агрегатов, возникающая в смеси, может быть объяснена геометрией амфи菲尔ов. Таким образом, автор показал, что формирование непрерывных биконтинуальных сетчатых структуры из молекул фуллеренов, возникает в результате баланса соотношения размеров и особенностей межмолекулярного взаимодействия фуллеренов и растворителя.

Четвертая глава посвящена моделированию механического отклика нанокомпозита на основе эпоксидной смолы. В главе приведен обзор научной литературы, посвященный роли наночастиц в вопросах прогнозируемого улучшения свойств полимеров и полимерных наноматериалов. В обзоре обсуждается текущее состояние дел в области эксперимента и моделирования композитов, содержащих слоистые силикаты. Отмечается ряд сложностей в построении моделей, способных прогнозировать свойства наноматериалов с учетом геометрических размеров наночастиц, их формы и наличия поверхностного модификатора, что и послужило триггером к постановке и решению соответствующей задачи.

В основной части данной главы автор описывает разработанную мезомасштабную модель полимерных нанокомпозитов на основе сильно спищих полимерных матриц. Данная модель была применена для изучения механических свойств нанокомпозита, получаемого на основе сомономеров диглицидилового эфира бисфенола А ДГЭБА и трикарбоновой жирной кислоты (ТКЖ), в присутствии модифицированных наночастицы (НЧ) глины с различным пропорциями (соотношением диаметра и высоты). Было построено три типа НЧ: в форме диска, цилиндра и стержня. Модификация наночастиц заключалась в покрытии их модификатором, способным вступать в реакцию спивания с полимерной матрицей.

Для проверки корректности процедуры построения спищих систем автор провел топологический анализ построенных сеток. Было показано, что средние длины несущих нагрузку цепей примерно одинаковы как в случае ненаполненной матрицы, так и в случае наполнения матрицы наночастицами различных типов. Анализ нормированной усредненной плотности ННЧ при различных значениях степени спивания НЧ с полимерной матрицей дает представление о механизме усиления механических свойств наполненных полимерных матриц. Автор показывает, что при достаточно больших

значениях степеней спиритости (>0.6) количество ННЦ в нанокомпозитах может превышать значение ННЦ в чистой матрице, приводя к вероятному формированию более жесткого нанокомпозита.

Была проведена оценка жесткости построенных образцов, путем расчёта зависимостей “напряжение-деформация” для режимов одноосного растяжения/сжатия по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Проведено сравнение отклика образцов ненаполненного полимера, наполненного полимера с НЧ со значениями степеней спиритости ~ 0.6 и наполненного полимера с НЧ неспиритыми с полимерной матрицей. Результаты свидетельствуют о том, что введение наночастиц в полимерную матрицу приводит к улучшению механических свойств, но только при формировании перекрестных связей между поверхностью модифицированных НЧ с полимером. Важным результатом является то, что основную роль в механическом отклике полимерных нанокомпозитов на основе сильно спиритых полимеров (эпоксидных смол) играют несущие нагрузку цепи, при этом путем определения плотности числа несущих нагрузку цепей можно предсказывать основные тенденции изменения модуля упругости нанокомпозита.

Оценивая диссертационную работу в целом, считаю необходимым отметить следующие ее положительные стороны. Работа хорошо структурирована. В каждой главе приведен обзор предшествующих работ, методов исследования, который дает полное и четкое представление о характере рассматриваемых задач, ключевых проблемах и месте исследований автора. Диссертант безусловно выполнил поставленные задачи. Результаты диссертационной работы изложены ясно и последовательно, хорошо обоснованы и не вызывают сомнений. Выводы четко сформулированы. Автореферат полностью отражает представленные в работе результаты. Основные положения диссертации отражены в 14 статьях, 5 из которых индексируются в базах данных Web of Science и Scopus. Результаты работы были многократно представлены на международных и всероссийских конференциях, школах. Диссертант доказал владение необходимыми для успешной научной работы основами физики, физической химии и методами компьютерного моделирования. Разработанные им модели были реализованы в рамках методов квантовой химии (теория функционала электронной плотности), молекулярной механики (атомистической и крупнозернистой молекулярной динамики), а также метода диссилативной динамики частиц. Более того, автор провел качественное и количественное сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. В работе получены новые результаты, которые могут быть использованы в ИНЭОС РАН, ИХФ РАН, на физическом и химическом факультетах МГУ и других научных учреждениях подобного профиля.

Вместе с высокой оценкой работы считаю целесообразным следующие замечания:

1. Первая глава выглядит слегка формальной. Возможно, в ней стоило отразить больше подробностей, касательно применения каждого из методов к системам, подобным тем, что исследуются в работе.
2. Во второй главе, разделе 2.3 моделирование построено на предположении об идентичном размере всех кластеров ЦС, диаметром $\sim 1.4\text{ нм}$. В разделе 2.2.4 происходит оценка среднего размера радиус 7А (на рисунке видно, что есть некое распределение по размерам). Однако, не понятно, что стабилизирует кластеры данного размера, из которых в последствии формируется разветвленный агрегат? Какому N это соответствует? Правильно ли я понимаю, что на основании 2.2.3, с ростом N плотность функциональных

групп/ед.поверхности стремится к насыщению, что не противоречит тому, чтобы кластеры сливались, образуя более крупные?

3. В четвертой главе, при описании модели на основе метода ДДЧ, мономеры ДГЭБА и ТЖК были представлены в виде одной ДДЧ-частицы с четырьмя и тремя линкерами соответственно. К каждой ДДЧ частице на поверхности НЧ присоединено по одному линкеру, моделирующему поверхностный модификатор. Правильно ли я понимаю, что линкеры выступали в роли отдельных бидов? Какими параметрами задавалось взаимодействие между линкерами и остальными бидами в системе? Как взаимодействовали линкеры на этапе формирования матрицы. Удаляли ли не прореагировавшие линкеры при расчёте зависимостей “напряжение-деформация”

4. Небольшие опечатки в тексте, например на стр. 45, “...может обеспечивать формированию вторичных супрамолекулярных агрегатов.” или ссылка “рис 44в” на не существующую букву на рис 44.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не умаляют высокой оценки и общего положительного впечатления от диссертационной работы, которая представляет собой новое и значимое исследование, выполненное на высоком уровне.

Содержание диссертации Малышева М. Д. соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «физическая химия» (по физико-математическим наукам). По актуальности, новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов диссертация Малышева Максима Дмитриевича «Моделирование сетчатых молекулярных систем различной химической природы» удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в текущей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Малышев Максим Дмитриевич заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «физическая химия».

Официальный оппонент:

Кандидат физико-математических наук (02.00.06 - высокомолекулярные соединения), научный сотрудник кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

РУДОВ Андрей Андреевич

08 ноября 2022 г.

Контактные данные:

Тел.: +7(903) 026-10-07

E-mail: rudov@polly.phys.msu.su

Научный сотрудник

Адрес места работы: 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

СЫСОЕВ Н.Н.

декан, физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»