

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
Бабуркина Павла Олеговича
на тему: «Мезомасштабное моделирование процессов самосборки в
трехкомпонентных супрамолекулярных наносистемах»
по специальности 1.4.4 – «физическая химия»

Диссертация Бабуркина Павла Олеговича посвящена исследованию взаимосвязей между химическим составом, структурой и свойствами молекулярных систем, допускающих наноструктурную самоорганизацию и представляющих собой растворы и расплавы низко- и высокомолекулярных веществ, в которых возможны сложные химические процессы.

Диссертация включает в себя введение, пять глав, заключительный раздел "Основные результаты и выводы диссертационной работы" и список литературы.

Во введении автор обосновывает актуальность темы работы, отмечая способность наносистем к самосборке и программируемому отклику на внешние воздействия, большой гибкостью в подстройке свойств посредством регулирования структуры и соотношения исходных компонентов. Данные свойства являются определяющими для их прикладного применения. Инновационные технологии для создания материалов с заранее заданными характеристиками, как отмечает автор, основаны на понимании процессов, управляющих поведением наносистем. Автор также характеризует цели, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, методологию и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту и другие вопросы.

В первой главе "Самоорганизация в супрамолекулярных системах" представлена общая информация, относящаяся к области исследований автора – супрамолекулярной химии, где изучаются молекулярные агрегаты, образующиеся в результате ассоциации двух и более химических субъединиц, связанных вместе межмолекулярными взаимодействиями. В роли химических субъединиц (простейших "строительных блоков" – супрамономеров) выступают как отдельные молекулы, так и более сложные структуры. По сути первая глава представляет собой исторический обзор области исследования. В центре внимания автора находятся молекулярные системы, состоящие из нескольких типов молекул и наноразмерных объектов, способных к формированию надмолекулярных организаций за счет нековалентных взаимодействий. Автор выделяет конкретные системы, являющиеся объектами исследования: 1) гидрогели, 2) растворы глобул на основе линейных макромолекул с гетерогенным строением и 3) органо-неорганические нанокомозиты из сопряженных полимеров, наполненных неорганическими полупроводниковыми наночастицами. Основная сложность исследования, как отмечает автор, состоит в отсутствии универсального подхода. Необходимой предпосылкой является знание специфики строения элементарных субъединиц системы и взаимодействий между ними.

Во второй главе "Методология моделирования" предлагается обзор компьютерных методов исследования интересующих автора молекулярных систем. В соответствии с методологией мультимасштабного моделирования автор дает характеристику пространственно-временных масштабов и методов компьютерного моделирования, таких как квантово-механические расчеты, методы молекулярной динамики и Монте-Карло, мезоскопические методы и методы конечных элементов. Как отмечает автор, целям, поставленным в настоящей работе, отвечает метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ), являющийся одной из популярных разновидностей метода молекулярной динамики. Замена частей молекул или целых молекул крупнозернистыми

частицами позволяет моделировать процессы на более длительных временных масштабах, по сравнению с классическим методом молекулярной динамики, что необходимо для моделирования процессов самосборки в молекулярных ансамблях. Обсуждаются вопросы, относящиеся к принципам построения крупнозернистых моделей, параметризации последних и анализу внутреннего состояния модели молекулярной системы. В заключение автор обращает внимание на отсутствие точных рекомендаций по разработке крупнозернистых моделей и на то, что решение задачи по выделению ключевых степеней свободы молекулярных систем требует хорошей интуиции и является искусством.

В главах 3–5 представлены оригинальные результаты исследований автора.

В главе 3 "Моделирование перехода цистеин серебряного раствора в гелеобразное состояние" описаны результаты компьютерного исследования механизма гелеобразования в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) с использованием крупнозернистого моделирования на основе метода ДДЧ. Автор отмечает, что в предшествующих работах вопросы о роли соли инициатора гелеобразования и условий возникновения крупномасштабной структуры в ЦСР остались без ответа. Автор выделил ключевые функциональные группы атомов, ответственные за наблюдаемые эффекты, и заменил их на крупные частицы в своей ДДЧ модели ЦСР. В выбранном автором модельном крупнозернистом представлении, цистеинат серебра содержит четыре связанных ДДЧ частицы. Присутствие инициатора гелеобразования моделируется посредством изменения параметров взаимодействия мезоскопических частиц. В результате проведенных компьютерных расчетов автором построена диаграмма состояний для модели ЦСР. Эта диаграмма характеризуется тремя состояниями (макрофазное разделение, гелеобразное состояние и стабилизированный ЦСР). Итогом главы является вывод о том, что при построении крупнозернистых моделей

коллоидных систем, изменение концентрации низкомолекулярной соли можно учитывать посредством плавного изменения параметров взаимодействия крупнозернистых частиц с растворителем и что в основе механизма процесса самосборки кластеров цистеината серебра в волокна геля сетки лежит уменьшение их растворимости.

В главе 4 "Моделирование синтеза молекул блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера" рассмотрены вопросы целенаправленного получения ранее не существовавших макромолекул, способных имитировать базовые функции ферментов, таких как , например, белковоподобные сополимеры. Автор предлагает четырехэтапную процедуру компьютерного моделирования, которая отражает основные этапы синтеза сополимеров в условиях лаборатории и включает: (а) формирование начального состояния реакционной смеси посредством задания координат частиц датчиком случайных чисел, (б) моделирование реакции синтеза сополимера в результате реакции сополимеризации в условиях "хорошего" растворителя для всех компонентов системы, (в) коллапс виртуально синтезированного сополимера в условиях "плохого растворителя" для части мономеров, (г) характеристику морфологии наноструктур, полученных на основе сколлапсированных сополимерных цепей и их агрегативной устойчивости. В ходе моделирования проведен анализ распределения сомономеров в построенных цепях, изучена агрегативная устойчивость глобул, способы стабилизации глобул. Мезомасштабное моделирование, проведенное автором, предсказывает условия получения мультиблок-сополимеров, способных самопроизвольно, в условиях плохого растворителя для ПВКЛ-блоков, формировать компактные глобулы. Однако, как отмечает автор, полученные результаты свидетельствуют об агрегативной неустойчивости таких глобул из-за случайного характера распределения длин ПВИ и ПВКЛ-блоков, привитых к иницилирующему ПВКЛ-блоку. Для обеспечения агрегативной

устойчивости полученных наноструктур целесообразно использовать сурфактанты.

В главе 5 "Моделирование морфологии гибридных нанокомпозитов на основе сопряженных полимеров и неорганических наночастиц" методом компьютерного моделирования изучается возможность использования нанокомпозитов на основе органических сопряженных сополимеров (СП) для производства фотоактивного слоя солнечных батарей и светодиодов. С моей точки зрения - это самый интересный раздел диссертации, наиболее близкий к практическим приложениям. Автор отмечает, что в настоящее время активно разрабатывается технология производства фотоячеек на основе сопряженных полимеров, органических красителей и комбинации этих материалов в качестве дешевой альтернативы традиционным солнечным батареям. Одним из преимуществ таких материалов является их эластичность, обладание полупроводниковыми свойствами и низкая стоимость поточного производства. Автором рассмотрены следующие вопросы: (а) использование АВ-диблок-сополимеров в качестве полимерной матрицы фотоактивного слоя; (б) управление распределением наночастиц в объеме фотоактивного слоя посредством выбора лигандов; (в) возникновение биконтинуальных структур; (г) взаимосвязь результатов моделирования с экспериментом. Им получены следующие важные результаты: 1) Выбор химической структуры диблок-сополимера и лигандов, покрывающих неорганические наночастицы, дает возможность получения фотоактивного слоя органо-неорганических солнечных батарей с биконтинуальными транспортными путями для носителей зарядов. 2) Структурой фотоактивного слоя, в случае использования линейных сопряженных сополимеров, можно управлять посредством регулирования смешиваемости полимерной матрицы с неорганическими наночастицами и путем изменения весовой доли наночастиц в системе.

Оценивая диссертационную работу в целом, считаю необходимым отметить следующие ее положительные стороны. Теоретическая работа диссертанта опирается на экспериментальные результаты и нацелена на выявление механизмов наблюдаемых явлений с помощью компьютерного моделирования. Обзор предшествующих работ и методов исследования проведен в полной мере и дает достаточное представление о характере рассматриваемых задач и месте исследований автора. Диссертант решил поставленные задачи. Полученные результаты сформулированы четко и не вызывают сомнений. Работа написана понятно и хорошим научным языком. По теме диссертации с участием автора было опубликовано 13 научных работ, из которых 11 издано в журналах, входящих в перечень ВАК, в том числе 6 статей в журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus. Результаты диссертации доложены на российских и международных конференциях. Диссертант владеет необходимыми для успешной научной работы навыками и является высококвалифицированным специалистом в области физики полимеров и компьютерного моделирования. Автор не ограничился только теоретическими исследованиями, но существенно опирался на данные экспериментальных работ. В работе получены новые результаты, которые могут быть использованы в ИНЭОС РАН, ИХФ РАН, ИВС РАН, физическом и химическом факультетах МГУ и других научных учреждениях аналогичного профиля.

Вместе с высокой оценкой работы считаю целесообразным сделать следующие замечания:

1. В главе 3 на стр. 62 автор сообщает, что в целях проверки разработанной модели и определения характерных времен процессов, были построены три варианта начальных состояний системы со случайным распределением ЦС и воды в предположении отсутствия соли инициатора гелеобразования. Однако он не поясняет и не обосновывает, почему он остановился именно на трех вариантах. Не ясно, как оценивать

такой выбор числа начальных состояний. Он был сделан из-за вычислительных ограничений или по причине достаточности такого числа?

2. В главе 4, посвященной компьютерному моделированию белковоподобных глобул и близких к ним объектов проведен общий анализ возникающих глобулярных конформаций, характеризуемых гидрофобным ядром и гидрофильной поверхностью. Известно, что многие природные белки обладают предпочтительной или уникальной конформацией. Хотелось бы понять, в какой мере проведенные диссертантом компьютерные эксперименты выявляют наличие предпочтительной конформации у сконструированных им объектов.

3. Диссертация и автореферат содержат опечатки, среди наиболее заметных можно отметить ссылку 13 в диссертации (стр. 145 - диссертации и стр. 23 - автореферата): Komarov, P.V. Moscale simulations on morphology design in conjugated polymers and inorganic nanoparticles composite for bulk heterojunction solar cell / P.V. Komarov, P.O. Baburkin, V.A. Ivanov, Y.-L. Li, S.-A. Chen, and A.R. Khokhlov // Solar RRL. – 2020. – V. 4. – I. 11, в которой не указаны страницы и имеется ошибка в первом слове названия (должно быть "Mesoscale").

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают общей положительной оценки и научной значимости работы. П.О. Бабуркина.

Автореферат и публикации полностью отражают результаты диссертации. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «физическая химия» (по физико-математическим наукам). По актуальности, новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов диссертация Бабуркина Павла Олеговича «Мезомасштабное моделирование процессов самосборки в трехкомпонентных супрамолекулярных наносистемах» 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 Бабуркин Павел Олегович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «физическая химия»."

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник отдела № 15

Федерального государственного учреждения "Федеральный
исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В.
Келдыша Российской академии наук" (ИПМ им. М.В. Келдыша РАН)

КРИКСИН Юрий Анатольевич

" 18 " 10 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7(915)1406500, e-mail: kriksin@imamod.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

05.13.18 – «теоретические основы математического моделирования, численные методы и
комплексы программ»

Адрес места работы:

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 4,

Федеральное государственное учреждение "Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук", отдел №
15

Тел.: +7(499)2207222; e-mail: kriksin@imamod.ru

Подпись сотрудника Федерального государственного учреждения
"Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики
им. М.В. Келдыша Российской академии наук" Ю.А. Криксина удостоверяю:

Ученый секретарь ИПМ им. М.В. Келдыша РАН,
кандидат физико-математических наук

А.А. Давыдов

" 18 " октября 2022 г.