

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу
Бабуркина Павла Олеговича
«МЕЗОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
САМОСБОРКИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОСИСТЕМАХ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.4.4 — физическая химия

Мир наносистем чрезвычайно разнообразен и сложен. Несмотря на то, что работы в данной области ведутся довольно давно, остается огромное число открытых проблем, требующих тщательного изучения. Одним из наиболее актуальных направлений в этой области является исследование связи между составом, структурой и свойствами молекулярных систем с организацией на наномасштабах при возможности прохождения сложных химических процессов, как для низко-, так и для высокомолекулярных систем. На характерных для таких систем масштабах важную роль могут играть как квантовые, так и классические явления. Сложность и многокомпонентность крайне затрудняют теоретическое описание наносистем. Фактически оно возможно лишь для некоторых простых случаев. Поэтому для существенной части важных на практике задач необходимо использование методов компьютерного моделирования. Данная группа методов чрезвычайно разнообразна и позволяет понять, как именно происходят процессы самосборки на молекулярном уровне, а также предложить решения по их контролю и управлению. Среди множества супрамолекулярных систем важную роль играют системы с полимерными компонентами. Мультиблок-сополимеры способны к самоорганизации на масштабах в десятки нанометров, а сопряженные полимеры могут и вовлекаться в упорядочение, и, одновременно, быть проводниками электрических зарядов.

Диссертационная работа П.О. Бабуркина посвящена моделированию самоорганизующихся трехкомпонентных молекулярных систем. В частности, рассматриваются процессы структурообразования в водном растворе L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР), бесконечно разбавленном растворе АВ-мультиблок-сополимера на основе N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ), органо-неорганическом нанокompозите на основе смеси сопряженных сополимеров и неорганических наночастиц, покрытых лигандами. Диссертационная работа является актуальной как с фундаментальной точки

зрения, так и с точки зрения возможности практических приложений полученных результатов. Достоверность результатов обеспечена комплексным подходом к компьютерному моделированию упорядочения и динамики в исследуемых структурах, тщательным сопоставлением с результатами других исследователей, а также неоднократной апробацией результатов работы на всероссийских и международных конференциях. В работе последовательно изучено влияние инициатора гелеобразования на структуру созревшего цистеин серебряного раствора, разработана компьютерная модель, воспроизводящая условия синтеза гетерогенного АВ-мультиблок-сополимера из сомономеров винилкапролактама и N-винилимидазола в условиях хорошего растворителя, определена область параметров, при которых молекулы гетерогенного АВ-мультиблок-сополимера в условиях плохого растворителя для блоков винилимидазола могут формировать водорастворимые глобулярные структуры из компактного гидрофобного ядра и короны из гидрофильных блоков, разработаны способы контроля морфологии фотоактивного слоя пластиковых солнечных батарей на основе органо-неорганического нанокompозита для формирования 3D непрерывных проводящих путей для носителей зарядов.

С помощью метода диссипативной динамики частиц автором получен ряд новых и оригинальных результатов. К ним можно отнести следующее:

1. Был предложен способ учета инициатора гелеобразования в мезомасштабных моделях при помощи плавного изменения параметров взаимодействия, характеризующих полярные группы циттеррионов цистеината серебра и растворитель. Это позволило воспроизвести основные фазовые состояния водного раствора L-цистеина и нитрата серебра, коррелирующие с экспериментально наблюдаемым поведением раствора;

2. Разработана компьютерная модель лабораторного получения гетерогенного АВ-мультиблок-сополимера на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола;

3. Произведена оценка диапазона рекомендуемых параметров для лабораторного синтеза цепей гетерогенного АВ-мультиблок-сополимера, способных образовывать глобулярные наноструктуры для построения управляемых каталитических наноструктур;

4. Изучена агрегативная стабильность глобулярных наноструктур на основе цепей гетерогенного АВ-мультиблок-сополимера и предложены рекомендации по их стабилизации;

5. Для органо-неорганических нанокомпозитов на основе сопряженных сополимеров и неорганических наночастиц разработаны две концепции получения термодинамически стабильных морфологий, в которых формируются сетки взаимопроникающих транспортных путей для носителей зарядов. Для каждой из разработанных концепций найден диапазон параметров, при которых образуются целевые наноструктуры.

К достоинствам работы можно также отнести подробный и всеохватывающий обзор литературы, очень хорошее обоснование актуальности задач, решенных в рамках диссертации, и их практической значимости, и грамотный язык, на котором написана работа.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка, включающего 218 наименований. Работа изложена на 172 страницах, содержит 47 рисунков и 6 таблиц.

Во введении сформулированы цель и основные задачи работы, обоснованы актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, рассмотрена методология и методы исследования, положения выносимые на защиту, публикации и список конференций, на которых была осуществлена апробация работы.

Первая глава посвящена общему обзору самосборки супрамолекулярных систем. Даются краткий исторический обзор подходов к самосборке, определение супрамолекулярных систем и их типы. Акцентируется мысль о связи развития супрамолекулярной химии и успехов подходов к получению материалов по принципу «снизу-вверх», т. е. об актуальности работ в данной области. Из большого множества супрамолекулярных систем в этой главе особое внимание уделяется системам, которым посвящены главы диссертации с оригинальными результатами. В частности, рассматриваются гидрогели, растворы глобул на основе линейных макромолекул с гетерогенным строением и органо-неорганические нанокомпозиты из сопряженных полимеров, наполненных неорганическими полупроводниковыми наночастицами. Обсуждается природа и типы взаимодействий, приводящих к самосборке в этих системах. Показывается методологическая общность рассматриваемых в диссертационной работе систем с точки зрения процессов самосборки.

Во второй главе обсуждается обоснованность применения в работе метода диссипативной динамики частиц и методы молекулярной динамики в целом, вводится понятие мезоскопических крупнозернистых частиц и необходимость использования последних для расширения масштаба времени моделирования. Далее подробно описывается метод диссипативной динамики частиц, вводятся силовые константы для межмолекулярных взаимодействий и приводится их формула связи с параметрами Флори-Хаггинса, вводится определение диссипативной и случайной сил. Отдельные разделы посвящены деталям и принципам построения крупнозернистых моделей, а также их параметризации.

В третьей главе описаны результаты изучения механизма гелеобразования в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) с использованием крупнозернистого моделирования на основе диссипативной динамики частиц. Приводится обоснование крупнозернистого описания модели, в которой цистеинат серебра состоит из четырех частиц, представляющих группы атомов. Затем приводятся оценки параметров взаимодействия этих частиц. Средний молекулярный объем вычислен по методу Аскадского. Параметры Флори-Хаггинса вычислены в рамках расширенной теории Флори-Хаггинса в сочетании с валентно-силовым полем PCFF. Далее изучаются условия формирования гель-сетки при изменении объемной доли частиц цистеината серебра и параметров растворимости для силовых центров, обозначенных как O и N . В результате при некоторых значениях параметров наблюдается формирование кластеров, число которых либо стабилизируется, либо уменьшается. Путем анализа структурных факторов показано, что кластеры ЦС не образуют устойчивых надмолекулярных структур следующего уровня и их взаимное положение постоянно меняется, что соответствует стабилизированному цистеин-серебряному раствору. Построена фазовая диаграмма состояний модели ЦСР, включающая фазу макрофазного расслоения, фазу гелеобразного состояния с нитевидными цепочками агрегатов и фазу стабилизированного цистеин-серебряного раствора.

В четвертой главе приводятся результаты моделирования синтеза мультиблок-сополимеров на основе иницирующего блока из поливинилкапролактама с последующим наращиванием второго блока из винилкапролактама и винилимидазола. Моделирование реакционной смеси осуществляется в растворе воды и диметилформамида с добавлением соответствующих мономеров. Повторяются основные этапы синтеза в условиях лаборатории. Заключительный этап моделирования - коллапс виртуально синтезированного сополимера в условиях «плохого» растворителя для мономеров винилкапролактама, что приводит к

образованию нанобъектов разной морфологии. Показано, что чистые полученные глобулы являются агрегативно неустойчивыми из-за случайного характера распределения длин ПВИ и ПВКЛ-блоков, привитых к иницирующему ПВКЛ-блоку. Обнаружено, что данные агрегаты можно стабилизировать путем добавления поверхностно-активных веществ.

Пятая глава посвящена применению компьютерного моделирования для изучения морфологии гибридных нанокомпозитов на основе сопряженных полимеров и неорганических наночастиц. В первой части главы после подраздела с кратким введением моделируется микрофазное расслоение диблок-сополимеров в присутствии наночастиц. В качестве модельного сопряженного полимерного блока предполагается поли (3-гексилтиофен-2,5-диил). В качестве полупроводникового наполнителя или наночастиц предполагается PbS. Получена диаграмма состояний для смеси сопряженных сополимеров и наночастиц. Обнаружено, что при определенных константах взаимодействия образуются биконтинуальные взаимопроникающие структуры. Во второй части главы показано, что подобные структуры могут возникать и для смеси сопряженных гомополимеров и наночастиц. Структуры можно получить путем контроля доли наночастиц и взаимодействий наночастиц с полимерной матрицей, которые можно модифицировать путем выбора лигандов.

Заключительный раздел диссертационной работы посвящен описанию основных результатов и выводов.

В качестве замечаний по диссертационной работе П.О. Бабуркина можно отметить:

1. В главе 3 в одном из режимов возникают линейные цепочки из кластеров, связанные через периодические граничные условия. В отличие от глав 4 и 5 в данной главе не упоминается изучения влияния размера ячейки моделирования на результаты. Исходя из приведенных рисунков визуально кажется, что эти цепочки могут взаимодействовать сами с собой, а, значит, размер ячейки может влиять на результаты.

2. В четвертой главе на рисунках 23 и 24 показано число мономеров определенного типа как функция длины участка цепи. В обсуждении рисунков в тексте делается утверждение «Для случайных сополимеров характерно то, что если их “разрезать” на две части, то распределения мономеров вдоль двух новых цепей будут подобны друг другу и исходной цепи». Данное утверждение является верным для любого случайного процесса при достаточно большой выборке (а распределение мономеров по типам вдоль по цепи, безусловно, является таковым), а не только для Пуассоновского. Далее идет обсуждение

корреляции длин блоков, основанное на Рис. 23 и 24. Из-за неверного перевода слова «variance» на русский язык возникает неоднозначность в интерпретации результатов. Видимо, автор подразумевает дисперсию возникающего распределения разницы числа звеньев одного и второго типа или же среднеквадратичное отклонение и его зависимость от размера выборки. К сожалению, на рисунках не показан наклон прямых участков зависимостей, что делает проверку утверждений из текста затруднительной. Также стоит отметить, что из второго центрального момента такого распределения в общем случае сложно делать выводы о корреляции длин блоков. В результате в работе из рисунков 23 и 24 делаются утверждения, не полностью подтвержденные результатами.

3. В конце главы 4 исследуется устойчивость глобул в присутствии поверхностно-активных веществ. Из данных моделирования делается вывод, что в случае 4-х из шести рассматриваемых комбинаций параметров происходит стабилизация глобул. Вывод сделан на основании наблюдаемых единичных событий слияния глобул в двух случаях и их отсутствия в четырех. Очевидно, что добавление поверхностно-активных веществ будет стабилизировать глобулы, поэтому возникает вопрос, а является ли трехкратное увеличение времени моделирования (до 1 млн шагов с 300 тысяч) достаточным для обоснования данного вывода.

4. В первой части главы 5 (раздел 5.2) подробно рассказано о сопоставлении параметров частиц S и наночастиц реальным химическим веществам, но ничего не сказано о соответствии частиц типа C реальным мономерам. В выводах упоминается об экспериментальной реализации данной системы, где роль C играет полистирол. Хотелось бы знать насколько сильно численно расходятся предположения моделирования раздела 5.2 по величине параметров от экспериментальных.

5. Хотя в целом текст написан очень хорошо и практически без опечаток, тем не менее небольшое число опечаток присутствует, в частности на странице 99 есть слова «формирование» и «диссериационной», в тексте отсутствуют расшифровка аббревиатуры СЦ (силовой центр), а также определение параметра W_p на рисунке 47.

Все сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы и ее научной значимости. Диссертационная работа аккуратно оформлена, материал представлен понятно и логически последовательно. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, а опубликованные работы полностью отражают вошедшие в нее результаты. В целом диссертация 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 ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «физическая химия».

Официальный оппонент

Старший преподаватель автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

кандидат физико-математических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)

Владимир Владимирович Палюлин

Подпись В.В. Палюлина удостоверяю

Адрес официального оппонента:

121205, г. Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, д. 30
стр. 1
Тел.: 8 (495) 280 14 81
эл. почта: v.palyulin@skoltech.ru