

Отзыв  
официального оппонента на диссертацию  
Комарова Павла Вячеславовича

**МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Работа Комарова не совсем обычная. Как правило в работах, посвященных исследованию физических или химических свойств, целью является установление этих свойств, которые были ранее неизвестны или мало изучены. Если же речь идет о методических работах, то в них целью является развитие метод или подход, который обладает какими-то преимуществами по сравнению с уже существующими. Соответственно поставленным целям используются критерии оценки результата. В первом случае – насколько новыми и важными являются установленные свойства. Во втором – насколько надежен предлагаемый метод и каковы его преимущества.

В работе Комарова в качестве цели поставлено развитие методологии многомасштабного моделирования. Суть этой методологии – выделение различных пространственно-временных уровней организации в системе и применение на каждом уровне соответствующих моделей и метода моделирования. Представляется, что такой подход к моделированию и предсказанию свойств материалов является наиболее оптимальным и поэтому актуальность диссертации не вызывает сомнений. Надо сказать, что в таком подходе с философской точки зрения нет ничего нового, и он вообще характерен для любой науки. В данном случае представляет интерес именно его реализация на конкретных, в данном случае, полимерных объектах. Автор выбирает для реализации методологии ряд систем и процессов: водные растворы цистеина и нитрата серебра, формирование металлического покрытия на фрагментах ДНК, полимерные ионообменные мембраны, полимерные нанокомпозиты. Что объединяет эти, казалось бы, совершенно разные системы? В каждой из них можно выделить несколько уровней организации и, соответственно, применить на каждом уровне адекватный метод моделирования.

Наряду с методологическими задачами автор решает и конкретные задачи по установлению свойств изучаемых систем. Большинство рассматриваемых систем реально существует и более того, они **практически важны**. Поэтому при оценке результатов работы необходимо задействовать оба вышеуказанных критерия.

**Структура и основное содержание диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и списка основных работ по теме диссертации.

После введения автор сразу переходит к изложению результатов применения методологии многомасштабного моделирования к конкретным системам. Вообще говоря, поскольку автор делает упор на методологию, было бы желательно дать хотя бы краткий обзор применений многомасштабного подхода другими авторами и к другим системам.

В первой главе рассматривается гелеобразование в водном растворе L-цистеина и нитрата серебра. Строго говоря, рассматриваемая система не является полимерной. Автор называет возникающие структуры *супрамолекулярными полимерами*. В начале автор дает обзор различных типов гелей, образующихся на основе супрамолекулярных полимеров. Обзор позволяет отнести рассматриваемую далее систему к определенному классу. Далее он переходит к моделированию конкретной системы. водных растворов на основе L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР. В основу выбора моделей положены экспериментальные факты: формирование меркаптида серебра (МС) при сливании растворов цистеина и нитрата серебра, наличие кластеров из молекул МС различного размера, нитеобразные пересекающиеся структуры в гель-состоянии, состоящие из –кластеров. Соответственно разными уровнями описания являются разные этапы формирования гидрогеля. Первый уровень- образование «кирпичиков» - меркаптида серебра. Здесь используется наиболее мелкомасштабный квантово-механический подход. Что получено? Морфология супрамолекулярных цепей из МС. Второй уровень -раствор, в котором, кроме МС присутствует вода, молекулы нитрата серебра, инициатор гелеобразования. Здесь используется уже классический МД подход с введением эффективных потенциалов взаимодействия. Результаты первого уровня учитываются при параметризация отсутствующих потенциалов. Также на этом уровне показана необходимость специального учета донорно-акцепторных связей. Результат, полученный на этом уровне- формирование вытянутых агрегатов и МС и установление их характеристик. Третий уровень : формирование геля сетки из уже готовых агрегатов. Здесь автор пренебрегает анизотропией агрегатов и рассматривает их как сферические частицы. На этом уровне используется еще менее детальный метод –метод Монте Карло. Результат: получается гель из агрегатов, в соответствии с экспериментальными данными. Т.о. моделирование воспроизводит реальные процессы и показывает механизм их прохождения. Эту же методику, повидимому, можно применить и к другим супрамолекулярным полимерам.

**Замечание** к этой главе : какие были основания для пренебрежения анизотропией?

Отметим также неудачные термины : самоориентированный мономер (стр.18) ,желированию системы (стр.25)

Во второй главе рассматривается другой тип систем- растворы сильно-заряженных жесткоцепных ПЭ. Это достаточно широкая область .Автор

выбрал две проблемы : формирование металлического покрытия на фрагменте молекулы ДНК и раствор стержневидных полиэлектролитов. В первом случае в качестве элементов выступают наночастицы золота и фрагмент ДНК. Основной метод моделирования – мезоскопический Монте Карло. Это значит , что частицы золота рассматриваются как бесструктурные силовые центры с зарядом или диполем, а фрагмент ДНК - как неподвижный цилиндрический стержень . Заряды распределены по этому цилиндру по спирали, что имитирует двухспиральную структуру ДНК. В данном случае дополнительным методом другого , более мелкомасштабного уровня , является расчет потенциала взаимодействия наночастиц золота , который в дальнейшем используется при моделировании методом Монте Карло. Предполагалось, что осаждение частиц происходит из-за электростатических взаимодействий или за счет поляризуемости частиц.

Основной вывод – увеличение детализации модели фрагмента ДНК не приводит к существенным изменениям параметров возникающего металлического покрытия, что имеет важное методологическое значение. Найдены размеры наночастиц, обеспечивающие оптимальные свойства покрытия. Конечно, не хватает сравнения с экспериментом, но , с другой стороны, полученные теоретические результаты могут служить основой для постановки будущих экспериментов.

Другая система , рассматриваемая в этой главе- раствор стержневидных полиэлектролитов. Здесь основная задача – сравнение двух подходов : на основе теории интегральных уравнений в PRISM приближении и прямого моделирования методом Монте Карло. Рассматривается достаточно общая модель, учитывающая жесткость и анизотропию частиц и наличие на них зарядов. В этой части нужно выделить два результата : установление области применимости PRISM приближения и обнаружение локально анизотропных структур с ЖК упорядочением. Автор на этом не останавливается и рассматривает систему заряженных стержней в присутствии асимметрично заряженных поликатионов. Главным результатом здесь является установление условий формирования лентообразных агрегатов из стержнеобразных полианионов. Автор указывает, для каких систем в реальности могут наблюдаться такие структуры. Здесь опять не хватает экспериментальных данных для подтверждения полученных результатов.

Вообще говоря , в этой части второй главы нельзя говорить о разных уровнях описания. И теория интегральных уравнений и метод Монте Карло рассматривают модели одного масштаба. Речь может идти только о сравнении различных подходов .

В третьей главе рассматриваются ионообменные мембраны на основе сульфированных поли(эфир-эфир) кетонов , которые сравниваются с нафионом. Кроме реальных СПЭЭК и нафиона в этой главе рассматриваются и гипотетические –на основе линейных мультиблочных АВ сополимеров. В таких системах из-за несоместимости компонентов

происходит микрофазное расслоение, и возникают каналы, заполненные водой. Т.о. имеются все признаки нескольких уровней описания и необходимости применения многомасштабного моделирования. Соответственно задействованы три уровня описания: квантово-механический, атомистический и мезоскопический. Основу расчетов составляет мезоскопический уровень на базе динамической теории функционала плотности. Хотя автор пишет, что по своей структуре СПЭЭК является статистическим линейным АВ мультиблок-сополимером, для моделирования выбираются регулярные сополимеры. Из трех рассмотренных вариантов наиболее подходящим для топливных элементов оказался СПЭК-60. Далее автор переходит к более детальному атомистическому описанию с использованием МД. Заметим, в качестве **замечания**, что почему-то для полноатомного моделирования выбрана не СПЭЭК-60, а система  $[A_1B_1]_5$ . Основной вывод: морфологии мембран, полученные двумя методами, идентичны, что показывает адекватность мезоскопического подхода. Автор пишет, что «В связке методов МД и ДТФП молекулярная динамика может выступать как экспериментальный метод, позволяющий извлекать информацию о межмолекулярном взаимодействии» Правда, об этой информации в тексте ничего не сказано. Автор далее проводит сравнение структуры и размеров водных каналов мембран СПЭЭК-60 и нафиона-1100 и показывает, что СПЭК имеет более сложную топологию каналов, чем нафион., в соответствии с экспериментальными данными. Однако непонятно, почему из-за этого по своим транспортным свойствам СПЭЭК-60 будет иметь преимущество перед нафионом в режиме малого содержания воды.

На другом более мелкомасштабном уровне проводится анализ процесса передачи протонов в моделях водных каналов сульфированного поли(эфир-эфир кетона) и нафиона. Здесь применяется метод квантовой молекулярной динамики. Результаты моделирования на более крупномасштабном уровне используются для выбора моделей и структуры каналов, по которым проходит транспорт протонов. На этом уровне установлен механизм, по которому происходит транспорт протонов.

В **четвертой** главе многомасштабный подход применяется для моделирования и предсказания свойств эпоксидной смолы Автор решает поставленную задачу последовательно.. Первый этап- квантовый уровень – для расчета парциальных зарядов и геометрии мономеров. Затем вводится крупнозернистая модель мономеров, входящих в систему в той пропорции, которая отвечает экспериментальной процедуре приготовления образца. Мономеры представляются в виде комбинации сферических частиц с заданными радиусами и зарядами. Такой подход широко применяется, в частности, при расчете конформаций белков. Отдельный вопрос – насколько однозначно такое деление исходного мономера на «кирпичики»? Затем из этих частиц методом Монте Карло строится сетка. Эта сетка сохраняется на последующих этапах.

Следующий этап- обратное превращение крупнозернистого образа в более детальный атомистический. Этот образ моделируется уже методом молекулярной динамики. МД моделирование сглаживает «шероховатости», связанные с огрублением, но не меняет структуры системы, о чем говорит, в частности, сохранение первоначальной плотности.

Поскольку в крупнозернистой модели взаимодействия между новыми «квазимономерами» -чисто отталкивающие, по существу, предполагается, что структура сетки задается исключенным объемом и парциальными зарядами. Это предположение является довольно сильным и вряд ли можно считать его универсальным, как утверждает автор. Однако для данной системы оно срабатывает, о чем говорит неплохое соответствие рассчитанных и экспериментально измеренных параметров системы. Рецензент также не полностью согласен с автором, что алгоритм построения может «функционировать без вмешательства пользователя». На самом деле, как уже говорилось, разбиение мономеров на «кирпичики» не является однозначным.

**Замечания** по этой части. Хотя полученные значения температуры стеклования матрицы близки к экспериментальным, но все же они несколько отличаются. Известно, что при определении температуры стеклования существенную роль играет скорость охлаждения или нагревания. В компьютерных экспериментах скорость намного выше, чем в реальности. Поэтому обычно  $T_{\text{мод}}$  получается больше, чем реальная. В данном случае имеется обратная ситуация.

Рецензент также не согласен с автором, что небольшое отличие рассчитанного значения плотности от экспериментального можно объяснить особенностями выбранного ВСП. Как утверждает сам автор,(стр.214) плотность атомизированной системы остается той же, которая получалась при использовании крупнозернистого образа. Т.е. значение плотности определяется более глобальными параметрами, чем детали ВСП.

Другая задача, которая также решается в **четвертой** главе – моделирование свойств композита на основе полиимида, как полимерной матрицы, и наночастиц диоксида кремния, модифицированных алкилсиланилом и гидроксильными группами.. Основная идея моделирования такого композита - использование аналогии между свойствами композита и свойствами тонкой пленки, заключенной между двумя твердыми поверхностями. Это позволяет перейти на атомистический уровень моделирования, который был бы неосуществим при «лобовом» моделировании системы с включенными частицами. Квантовый уровень задействован при вычислении парциальных зарядов на атомах наполнителя. Основной результат этой части- практически важная зависимость коэффициента линейного расширения от весовой доли наполнителя, которая находится в качественном согласии с экспериментальными данными для композитов. На основе анализа структуры полимера вблизи поверхности

наполнителя автор дает убедительную физическую интерпретацию наблюдаемой зависимости.

Интерес представляет также поведение интерфейса полимер-подложка, когда подложка модифицирована цепями алкилсиланила. В этом случае эту систему можно рассматривать как плоскую полимерную щетку, погруженную в другой полимер –полиимид. Автор получает зависимости толщины слоя поверхностного модификатора  $H$  от длины  $n$  привитых цепей АС. При большой плотности прививки  $H(n) \sim n$ , малой плотности:  $H(n) \sim n^{2/3}$ . Если линейная зависимость следует из теории полимерных щеток, то вторая, вообще говоря, требует интерпретации.

Однако вышеуказанные недостатки не снижают высокой, в целом, оценки диссертационной работы. Автор пока единственный в России, кто успешно применил многомасштабный подход к исследованию полимерных систем. Аналогичные работы сейчас разворачиваются в ИВС РАН, и участники много почерпнули из работ П.В.Комарова.

Представляется, что многомасштабному подходу нет альтернативы при моделировании и предсказании свойств материалов, и не только полимерных.

Можно резюмировать, что диссертация П.В.Комарова представляет собой фундаментальное исследование, в котором рассмотрено несколько важных классов полимерных систем и получено большое количество **новых** интересных результатов. Ряд этих результатов подтверждается экспериментальными данными, другие могут служить стимулом для постановки новых экспериментальных исследований, что не менее, а может быть, и более важно.

Автор демонстрирует свободное владение аппаратом современных методов моделирования полимеров. **Достоверность** выводов автора подтверждается согласием с результатами предыдущих теоретических рассмотрений или результатами моделирования, (когда его результаты перекрываются с результатами других авторов), согласием с экспериментальными данными ( в тех случаях, когда они имеются ), а также высоким профессиональным уровнем диссертанта.

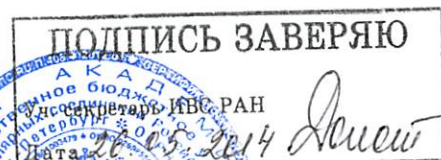
Работы автора по теме диссертации опубликованы в ведущих российских и международных журналах, в том числе с высоким рейтингом, и представлены на большом числе конференций..

. На основании вышеизложенного полагаю, что диссертация Комарова П.В.. полностью соответствует 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 РФ от 24.09.2013 №842) а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени. Основные результаты автора полностью отражены в соответствующих научных публикациях. Автореферат также полностью отражает содержание диссертации. Результаты автора могут быть использованы в научных учреждениях РАН,

высших учебных заведениях России , где ведутся экспериментальные и теоретические исследования рассмотренных типов полимерных систем

Официальный оппонент:

Даринский Анатолий Анатольевич  
доктор физико-математических наук, профессор,  
главный научный сотрудник лаб. теории и  
моделирования полимерных систем Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки  
Института высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук



С.Петербург  
199004 Большой пр.31  
ИВС РАН  
Тел: +78123285601  
E-mail: a.darinskii@mail.ru

26.05.2014