

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук Гордиевской Юлии Дмитриевны
на тему: «Роль исключенного объёма т гидрофобных взаимодействий в
конформационном поведении ион-содержащих полимеров»
по специальности 02.00.06 – «высокомолекулярные соединения»

Диссертационная работа Гордиевской Ю.Д. посвящена теоретическому исследованию конформационного поведения полиэлектролитных полимерных систем и одиночных полимерных цепей с заряженными и полярными группами с использованием методов минимизации свободной энергии в рамках самосогласованного поля и молекулярной динамики. Рассмотрены полиэлектролитные гели с добавленными в раствор светочувствительными молекулами заряженных ПАВ, изучены гидрофобно модифицированные гели с добавленными ПАВ, для отдельной полиэлектролитной цепи исследовано влияние размера противоиона на ее конформационное поведение, для полимерной цепи с полярными группами изучены формируемые ею структуры в зависимости от размера и дипольного момента полярной группы. **Актуальность работы** обусловлена тем, что ион-содержащие и гидрофобно-модифицированные полимерные материалы являются высокочувствительными, - небольшое изменение внешних условий способно качественно изменить конформацию полимерных цепей и свойства систем в целом. Создание и исследование высокочувствительных полимерных систем является одним из ключевых направлений как в науке, так и в современных технологиях. Представленная к защите диссертация вносит свой вклад в это актуальное направление исследований и различных приложений.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и довольно большого списка литературы (161 наименование). Распределение материала по главам логически оправдано. Материал подается последовательно, четко,

логически стройно. Каждая из глав посвящена исследованию отдельной проблемы. В каждой из них есть обзор литературы, описание модели, представление и обсуждение результатов и выводы. В то же время, все главы логически связаны между собой и взаимно используют полученные в них результаты. Выводы следуют из изложенного материала и являются достоверными.

В первой главе в рамках самосогласованного поля построена и исследована теоретическая модель полиэлектролитного микрогеля с сорбированным в нем светочувствительным заряженным ПАВ. Равновесные состояния системы получались минимизацией ее полной свободной энергии. Для разработанной теоретической модели были проведены расчеты коэффициента набухания и дзета-потенциала микрогеля в зависимости от концентрации ПАВ для конкретных значений параметров модельной системы (число субцепей, длина субцепи, размер звена, доля заряженных звеньев субцепи, качество растворителя, агрегационное число и др.), отвечающих синтезированному и исследованному в группе проф. Сантер (Германия), микрогелю. Хорошее совпадение предсказаний теоретической модели с полученными в группе проф. Сантер экспериментальными данными свидетельствует о достоверности модели. Представленная модель позволила описать экспериментально наблюдаемое поведение микрогеля в растворе противоположно заряженного ПАВ, а также впервые объяснила повторное набухание микрогелей при больших концентрациях молекул ПАВ

В этой главе были замечены неточности:

- на с.9 в 10-й строке сказано: «Амплитуда изменения объёма геля при его коллапсе равна разнице значений коэффициентов набухания». Это неправильно. Коэффициент набухания отвечает за изменение линейных размеров геля, а не за его объем.
- на с.16 в подписи к рис.1.1 содержание (а) и (б) следует поменять местами. Далее в тексте на этой же странице ссылки делаются только на рис.1.1б, хотя имеются в виду и (а) и (б).

Вторая глава посвящена разработке теоретической модели гидрофобно модифицированного геля в растворе незаряженных ПАВ. Рассматривается гель, содержащий небольшую долю коротких гидрофобных боковых групп (стикеров), помещённый в раствор молекул ПАВ. Рассмотрение ведётся в рамках самосогласованного поля. Выписывается функция для свободной энергии системы и проводится ее минимизация по свободным параметрам. Изучается конформационное поведение гидрофобно модифицированного геля в растворе незаряженных ПАВ. Исследования проведены для нейтрального и полиэлектролитного гидрофобно модифицированного геля. Для нейтрального геля изменялись концентрация молекул ПАВ (в том числе отдельно рассмотрен случай отсутствия ПАВ), плотность пришивки стикеров, гидрофобность ПАВ, гидрофобность стикеров. Для полиэлектролитного гидрофобно модифицированного геля в растворе незаряженных молекул ПАВ менялась доля заряженных звеньев геля и плотность пришивки стикеров. Обсуждены границы применимости предложенной модели. По результатам проведенных исследований сделаны содержательные выводы, достоверно вытекающие из проведенных исследований и согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными, описанными в литературе.

Замечания к этой главе терминологические:

- на с.39 без пояснений использован незнакомый термин «контракция». В справочниках есть только одна трактовка этого слова – разновидность договора купли-продажи. После этого, впрочем, стало понятно, что в работе контракция – это переделанное на русский лад английское слово *contraction* – сокращение;
- для критической концентрации мицеллообразования в работе используется сокращение ККМ и его английский аналог СМС. Так вот, на с.39 эти сокращения встречаются вперемежку: 4 раза ККМ и 3 раза СМС. Это совершенно не оправдано;

- для полиэлектролитного геля (с.44) используется обозначение i как доля заряженных звеньев геля. Это неудачное обозначение, поскольку эта буква обычно используется для индексирования и ее появление в формулах вызывает неправильное восприятие;

В третьей главе представлены результаты моделирования методом молекулярной динамики одиночной полиэлектролитной цепи в окружении противоионов. Проведен всесторонний анализ конформаций полимерной цепи как со всеми, так и с определенной долей ее заряженных звеньев, менялся размер противоионов, рассматривалось наличие противоионов двух размеров, изучалось влияние добавления разных размеров ионов соли, изменялась величина параметра электростатических взаимодействий. Анализировалась асферичность макромолекулы, ее радиус инерции, среднее расстояние между концами сегментов цепи различной длины, эффективный заряд цепи, подвижность противоионов, внутренняя структура полимера и распределение частиц в системе.

В работе изучалась молекулярная динамика сконструированной крупнозернистой модели полимера и его ионного окружения. Полиэлектролитная цепь состояла из 256 звеньев-бусин, связанных пружинами. Такими же бусинами, не обязательно того же размера, моделировались противоионы и ионы соли. Полиэлектролит помещался в кубическую ячейку размером 100^3 с периодическими граничными условиями. Компьютерное моделирование проводилось с использованием открытого программного пакета LAMMPS. Представленные в диссертации материалы указывают на то, что расчеты были проведены грамотно и профессионально.

Сделанные в этой главе по результатам проведенных исследований выводы и их новизна не вызывают сомнений. В основу выводов легли обнаруженные и описанные в этой главе интересные закономерности и явления.

К третьей главе есть замечания, два простых и одно серьезное:

- в списке литературы ссылка на книгу Аллена и Тилдсли [94], на которую имеется ссылка на с.55 диссертации, приведена неверно. В списке литературы есть правильная ссылка [96] на второе издание той же книги Аллена и Тилдсли;
- на с.60 имеется неточность в подписи к рис.3.2. Там указана асферичность нейтральной цепи $Y=20.01$, хотя асферичность не может превышать 1 и на рисунке она показана в 100 раз меньшей;
- на с. 55-56 утверждается, что выбранный размер кубической расчетной ячейки (100^3) с периодическими граничными условиями гарантирует отсутствие объёмных взаимодействий и пересечений цепи со своими образами, и это соответствует рассмотрению случая разбавленного раствора полимеров. Это не совсем верное утверждение для рассмотренных в этой главе систем. Так, судя по рисунку 3.1а на с.58 радиус инерции цепи для величины электростатического взаимодействия вблизи $\lambda=1$ достигает величины $\sim 2000^{1/2} \approx 45$, а ее среднеквадратичный диаметр, соответственно, равен 90. Для ячейки со стороной 100 это означает, что полимерная цепь может в этих условиях взаимодействовать со своими образами в других ячейках, и тогда это скорее соответствует условиям полуразбавленного, а не разбавленного раствора. То, что полимерная цепь в определенных условиях могла взаимодействовать со своими образами в соседних к расчетной ячейках указывает и рис.3.3 на с.61. Там для средних квадратов расстояний между концами сегментов цепи в некоторых случаях для самых длинных сегментов появляются величины, превышающие 10000. Как можно предположить, отмеченное несоответствие сформулированным при постановке расчетов условиям, не должно сказаться на приведенных в работе зависимостях и сделанных в ней выводах. В связи со сделанным наблюдением у меня сохранился вопрос к зависимости для самых больших противоионов $\sigma_c/\sigma_m=3$ при больших λ . Почему цепь не коллапсирует? Возможно из-за взаимодействия со своими образами? Хотелось бы

посмотреть при этих условиях на пространственное изображение макромолекулы вместе со своими ближайшими образами.

Четвертая глава имеет дело с полимерными цепями с полярными группами в малополярных растворителях. Методом молекулярной динамики исследовались крупнозернистые модели одиночных полимерных цепей. Варьировались контурная длина, жесткость, доля и размер полярных групп, сила электростатических взаимодействий. Был проведен анализ наблюдаемых конформаций цепей с полярными группами в широком диапазоне параметров.

Методика моделирования была описана в предыдущей главе. В работе исследовались гибкие и жесткие цепи, содержавшие от 32 до 56 звеньев. Полярные группы были регулярно распределены вдоль цепи, и их доля менялась от 1 до 1/16. Персистентная длина цепи варьировалась от 1 до ~20. Вычислительная ячейка задавалась в форме куба с периодическими граничными условиями. Размер ячейки превышал контурную длину полимера, что исключало взаимодействие цепи со своими образами и соответствовало моделированию разбавленного полимерного раствора. Растворитель явным образом не присутствовал. Для моделирования молекулярной динамики использовался программный пакет LAMMPS.

Перечисление изученных в работе характеристик конформационного поведения полимерных цепей с полярными группами и их зависимость от различных факторов, относящихся к полимеру и среде, показывает всесторонность проведенного исследования. Были получены: величины среднеквадратичного радиуса полимерной цепи, факторы формы, распределение плотности звеньев основной цепи полимера относительно центра структуры, корреляция направлений звеньев полимерной цепи в зависимости от числа звеньев между ними, радиальные функции распределения звеньев основной цепи относительно друг друга и относительно боковых групп, выявлены конформационные состояния полимерной цепи (клубок, глобула, тор, шпилька, кольцо, вытянутая

конформация), наблюдалось и анализировалось возникновение динамического равновесия между различными структурами, получены временные характеристики состояний и переходов между ними, найдены и описаны кластеры образованные из полярных групп. Перечисленные характеристики изучались в зависимости от контурной длины цепи, от длины диполя полярных групп, от величины электростатических взаимодействий, от величины персистентной длины (жесткости) цепи, от доли и размера полярных групп.

По результатам проведенных исследований были сформулированы выводы. Их достоверность и новизна не вызывают сомнений.

Замечания к четвертой главе:

- на с.86 используется некорректная терминология «длина дипольного момента». Правильно «длина диполя»: То же самое на с.88 и 100;
- на с.87 неудачная труднопонимаемая редакция предложения «В работе мы исследуем как гибкие цепи $k = 0$, так и жёсткие до $l_p \sim k = 20$, где l_p – это персистентная длина». Но l_p имеет размерность длины, а k – энергии, как можно их сравнивать? Эта же формулировка повторяется на с 90;
- на с.87 нехорошая опечатка «Для поддержания постоянной температуры ($k_B T = 0$)». Имелось в виду, видимо, просто «...($k_B T$)»;
- на с.102 опечатка в подписи к рис.4.15. Вместо «при $d=1$ » надо (?) «при $\lambda=1$ ».

Выводы к диссертации и положения, выносимые на защиту, являются синтезом выводов, сделанных в каждой из четырех глав. Их новизна и достоверность не вызывают сомнений. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 15 печатных работах, в том числе 7 статей в представительных рецензируемых научных изданиях.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «высокомолекулярные соединения» (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Соискатель Гордиевская Юлия Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – «высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

доцент, кандидат физико-математических наук,
Ведущий научный сотрудник, Лаборатория молекулярной динамики.
Институт математических проблем биологии РАН - филиал Федерального государственного учреждения "Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук"

БАЛАБАЕВ Николай Кириллович

августа 2020

Контактные данные:

тел.: _____, e-mail: _____

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Адрес места работы:

142290, Московская область, г.Пушино, ул. проф. Виткевича, д.1,
Институт математических проблем биологии РАН – филиал Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН,
Тел.: +7(4967) 318504; e-mail: com@impb.ru
Официальный сайт: <https://www.impb.ru/>

Подпись сотрудника ИМПБ РАН – филиала ИГМ им. М.В.Келдыша РАН
Н.К. Балабаева удо

Начальник ОК фил

_____ Т.А. Галушко