

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию **Романа Александровича Еремина**
«МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
В АНАЛИЗЕ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙЯНИЯ НЕЙТРОНОВ
ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРАМИ»

представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автором диссертации выбрана область исследований, которая интенсивно развивается в российской и мировой науке, становясь все более актуальной с открытием и синтезом многих новых молекулярных объектов в сфере физики и химии конденсированного состояния, передовых технологий углеродных структур, молекулярной биологии.

Такой интегрирующей и междисциплинарной областью являются сегодня нейтронные исследования, в наибольшей степени именно направления малоугловых нейтронных экспериментов, результаты которых радикально изменили существовавшие ранее традиционные представления о строении и взаимодействии в растворах молекулярных и высокомолекулярных объектов.

Тепловые и холодные нейтроны стали основным инструментом анализа поведения молекулярных объектов в растворах, их взаимодействия и самоорганизации, конформационных превращений. Тем более важным в этой связи представляется развитие методов решения обратной задачи рассеяния с целью расшифровки полученных данных. В этом свете совершенно необходимыми являются методы молекулярной динамики (МД), значение которых только растет, а возможности стремительно расширяются с увеличением вычислительных мощностей. **Актуальность работы** Еремина Р.А. обусловлена необходимостью развития методов молекулярно-динамического моделирования как ключа к пониманию и надежной расшифровке данных малоуглового рассеяния нейтронов при решении широкого спектра научных, технических, фундаментальных и прикладных задач.

Направление работы **Романа Александровича Еремина**, безусловно, весьма значимое, а результаты представляют несомненную **научную значимость**. Целью его работы являлось исследование методом молекулярно-динамического моделирования структурных особенностей сольватной оболочки органических растворителей на границе раздела с монокарбоновыми кислотами с последующим учетом ее влияния на определение структурных параметров молекул кислот в растворах при анализе экспериментальных данных малоуглового рассеяния нейтронов.

Автором ставились 4 основные задачи, включая МД моделирование чистых растворителей (декалин C₁₀H₁₈, d-растворители: бензол C₆D₆ и декалин C₁₀D₁₈); МД моделирование растворов монокарбоновых (миристиновой, стеариновой и олеиновой) кислот; определение по данным МД моделирования объема молекул кислот в растворах, построение пространственных распределений плотности длины рассеяния (ПДР) нейтронов, анализ и сравнение полученных распределений для двух растворителей; построение модели рассеивающей частицы по полученным распределениям ПДР и данными инфракрасной (ИК) спектроскопии как дополняющего метода для определения степени димеризации кислот. Анализ модельных кривых малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для растворов на основе бензола и декалина; проведение экспериментов МУРН исследуемыми системами и описание полученных экспериментальных кривых в рамках построенной модели, проверка модели и ее сравнение с интерпретацией в рамках однородного приближения, определение и сравнение структурных параметров молекул кислот и сольватных оболочек в исследуемых органических растворах; сравнение с результатами других методик.

Из содержания диссертации видно, что поставленные задачи полностью решены, а цель работы достигнута.

Выполненный Р.А.Ереминым объем работы весьма значителен. Диссертационная работа, представленная на 157 листах машинописного текста, содержит 46 рисунков и 9 таблиц, состоит из введения, обзора литературных данных, двух глав с изложением результатов, полученных диссертантом, выводов работы, списка опубликованных по теме диссертации работ и библиографического указателя.

К диссертации приложен автореферат объемом 23 страницы, достаточно полно отражающий содержание работы. По содержанию и форме, целям и задачам, полученным результатам исследование является квалификационной работой и полностью соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Работа отличается глубоко продуманной постановкой целей и задач, обоснованным выбором подходов и методов исследования, которые взаимно дополняют друг друга, что гарантирует достоверность и однозначность конечных результатов. Органичное сочетание подходов молекулярно-динамического (МД) моделирования и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) позволило автору провести детальный анализ микроструктуры растворов монокарбоновых кислот в широко применяемых органических растворителях – бензоле и декагидронафталине (декалине), что может быть использовано в последующих работах по тематике молекулярных растворов.

Практическая значимость работы состоит в том, что ее результаты являются важным шагом в развитии методологии малоуглового нейтронного рассеяния. Использование названных методов в сочетании с ИК-спектроскопией (для определения степени димеризации молекул кислот) позволило автору построить микроскопическую модель рассеивающих частиц для изученных методом МУРН растворов с учетом свойств сольватных оболочек названных растворителей (по данным МД расчетов), определить эффективную конформацию молекул кислот, особенности их сольватации.

Решаемая в диссертации Еремина Р.А. проблема, важная с методической и практической точек зрения, имеет ключевое значение, т.к. диапазон применений МУРН быстро растет. Преимущества нейтронов как тонкого инструмента, не возмущающего объект, ставят их на первый план в исследованиях сложных и деликатных органических систем, когда использование рентгеновского (синхротронного) излучения может нарушить исходное состояние объекта и недостаточно информативно.

Вместе с тем, сложность изучаемых молекулярных систем обостряет проблемы интерпретации данных, поиска аналитических методов их описания. В этом отношении очевидны преимущества компьютерного моделирования, рост производительности компьютеров обеспечивает прорыв в качестве и скорости интерпретации данных рассеяния для множества конкретных молекулярных систем. Методы компьютерного моделирования становятся источником уникальной детальной информации о структурной организации частиц различной геометрии и анизотропии, а методы малоугловой дифракции поднимаются на более высокий уровень.

Обращаясь к тематике исследований соискателя, следует отметить, что решаемая им задача учета влияния свойств сольватной оболочки на данные рассеяния растворами, найденные способы интерпретации данных вызывают особый интерес в связи с синтезом новых объектов с анизотропными свойствами (графены, нанотрубки). Для них и многих других наноразмерных систем существенный вклад в рассеяние вносит модуляция плотности растворителя на границе частиц, что впервые систематически изучено в диссертации с учетом эффекта размера молекул растворителя, образующего слои сольватации у поверхности анизотропных рассеивающих частиц.

Необходимо подчеркнуть, что объекты исследований, органические растворы монокарбоновых кислот, были выбраны не случайно. Они представляют значительный

практический интерес и играют ключевую роль в приготовлении сложных жидкостей, стабилизированных коллоидных систем, таких как магнитные жидкости. В них молекулы кислот используются в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ), выбор которых позволяет модулировать микро- и макроскопические свойства коллоидной системы. Понимание механизмов взаимодействий молекул жирных кислот между собой и с растворителями весьма важно для создания материалов с заранее заданными свойствами.

Подробное знакомство с содержанием диссертации показало, что работа написана ясным физическим языком и хорошо структурирована. Высокое качество графического материала (в том числе цветные иллюстрации), позволяет наглядно представить содержание работы. Таблицы содержат необходимый доказательный материал.

Во введении обоснована актуальность выбранного направления, научная и практическая значимость решаемых проблем, сформулированы цель и задачи работы, мотивация выбора объектов, даны описания объектов и предмета исследования. Далее сформулированы положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость исследования, приведена информация по апробации работы, раскрыт личный вклад диссертанта.

Обзор литературы является достаточно полным и отражает главные результаты предшествующих исследований растворов монокарбоновых кислот. Анализ литературы включает не только направления, непосредственно по тематике диссертации, но и охватывает широкий круг спектральных исследований, важных в дальнейшем при изучении димеризации кислот в ходе исследований диссертанта (ИК-спектроскопия). Для широкого класса систем в обзоре анализируется информация, указывающая на вклад рассеяния от сольватной оболочки в данные малоугловой дифракции.

Делается заключение о том, что для каждой конкретной системы приходится отдельно решать вопросы о степени влияния сольватации на общую картину рассеяния, т.к. общие подходы недостаточно развиты. На основании анализа состояния исследований растворов жирных кислот методом МУРН автором определены ключевые объекты исследования, сформулирована цель работы, сделан выбор и постановка вытекающих из нее задач.

Во второй главе проведен подробный анализ взаимосвязанных аспектов, относящихся к объектам и методам исследований. Для выбранных объектов автор детально рассматривает методы МД моделирования в связи с МУРН в форме понятной широкой аудитории исследователей, в том числе специалистам, работающим в смежных областях, студентам и аспирантам. В этой связи представляется полезным по указанным материалам подготовить обзорную публикацию (монографию). Важно, что указанные разделы обзора органично связаны с тематикой последующих глав, посвященных конкретным результатам автора (например, пп. 1.3 и 2.2.1.4).

Третья глава посвящена результатам МД моделирования растворителей и растворов, в ней приведены результаты, достигнутые в ходе выполнения диссертационной работы. Следует выделить предложенную автором методику уточнения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия (Леннарда-Джонса) для декалина с учетом свойств стереоизомерии (а также дейтерированных аналогов растворителей) в целях лучшего описания плотностных свойств растворителей, что важно для проведения корректного моделирования сигнала МУРН.

Существенным результатом автора является то, что при МД моделировании растворов на основе декалина миристиновой, стеариновой и олеиновой кислот реализована высокая чувствительность метода к специфическому упорядочению растворителя на границе раздела с растворенным веществом. При замене бензола на декалин определено увеличение предельного парциального молярного объема молекул насыщенных (миристиновой и стеариновой) кислот и большее его изменение для

молекулы ненасыщенной (олеиновой) кислоты (по сравнению с ее насыщенным аналогом – стеариновой кислотой).

Показано, что последнее связано с изломом в структуре молекулы ненасыщенной кислоты и тем, что растворитель с большим размером молекулы (декалин) не может заполнить внутреннюю область излома в отличие от растворителя с меньшим размером молекулы (бензол). Результаты, полученные автором и изложенные в третьей главе, позволили ему перейти к анализу данных МУРН.

Четвертая глава посвящена анализу МУРН в выбранных для изучения системах на основании данных МД моделирования, что позволило определить модуляции плотности длины рассеяния (ПДР) нейтронов на границе раздела кислота – растворитель. Для изучения влияния сольватной оболочки исследуемых растворителей на данные МУРН построены пространственные распределения ПДР нейтронов вблизи молекулы кислоты, усредненные по набору МД конфигурации изучаемых систем. В качестве дополнительной методики для определения степени димеризации молекул кислот в изучаемых растворах использована ИК-спектроскопия.

В итоге построена микроскопическая модель рассеивающей частицы, учитывающая свойства сольватной оболочки, транс/гош изомерию, димеризацию молекул кислот в бензоле и декалине. Модель адекватно описывает данные экспериментов МУРН изучаемыми растворами в бензоле и декалине. Определенные в рамках модели эффективные конформации молекул кислот хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований для растворов йодированных алканов в декалине.

Интересно, что для растворов насыщенных кислот в бензоле и декалине автором обнаружены существенные различия в особенностях сольватации (а именно, объемах недоступных растворителю), определена их связь с характером агрегации молекул кислот в растворах при увеличении содержания кислоты в них.

Главы диссертации завершаются разделами выводов, что последовательно систематизирует результаты, улучшает восприятие материала, позволяет проследить логику исследования, выбор объектов, методов, цели и задач исследования, критериев верификации результатов. Работу завершают основные результаты и выводы, список опубликованных по диссертации работ и библиографический список (115 источников).

Научная новизна и достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Не только полученные конкретные результаты, но и совокупность разработанных подходов и построенных моделей являются новыми - впервые использованными в структурных исследованиях растворов монокарбоновых кислот в органических растворителях. Найденные из анализа экспериментальных данных МУРН и ИК спектроскопии значения варьируемых параметров модели, уровень димеризации молекул кислот – все эти величины являются достоверными и точными и не противоречат ранним оценкам в рамках других методик. Следует указать, что при этом автору удалось оптимизировать МД расчеты, используя приближение жестких тел.

Как следует из результатов, изложенных в Главе 3, автором предложена и успешно реализована полноатомная МД модель растворителя (декалина) сложной молекулярной структуры (по сравнению с бензолом). Продемонстрировано, что модель хорошо описывает плотностные свойства не только каждой из стереоизомерных форм декалина, но и их смесей. Этот результат демонстрирует наиболее важный аспект использования подхода МД моделирования в анализе данных МУРН изучаемыми системами.

В главе 4 диссертантом предложен метод определения границы сольватной оболочки для точного учета ее вклада в рассеяние, основанный на расчете зависимости интенсивности рассеяния под нулевым углом от размера сольватной оболочки. Показано, что для корректного учета влияния на рассеяние упорядочения растворителя достаточно рассмотрения двух координационных слоев как для бензола, так и для декалина. Построенная модель рассеивающей частицы корректно описывает экспериментальные данные рассеяния для миристиновой и стеариновой кислот в обоих растворителях.

Важно отметить, что при изучении растворов малых молекул в анализе данных МУРН принято использовать приближение Гинье. К научной новизне работы можно отнести то, что автор наглядно показал пределы и ограничения применимости однородных приближений (Гинье, моделей простых форм) при интерпретации данных рассеяния растворами монокарбоновых кислот.

Построенная модель рассеивающей частицы, учитывающая ряд структурных особенностей изученных систем, сама по себе или с дополнениями может быть использована в исследованиях растворов сильно анизотропных частиц, содержащих в своем составе неразветвленные алкильные радикалы, методами малоугловой дифракции. Совместное использование методов МД моделирования и МУРН может привлекаться в тех случаях, когда использование однородного приближения Гинье или метода моделей простых форм в анализе кривых рассеяния оказывается некорректным и ведет к противоречивым результатам.

Новым фактом является наблюдение уменьшения значений критических концентраций, при которых начинается агрегация молекул насыщенных кислот, для растворов в декалине по сравнению с аналогичными значениями для бензола. Последнее коррелирует с найденным в рамках построенной в диссертации модели рассеяния увеличением объема недоступного растворителю для декалина. Были сделаны выводы о влиянии свойств сольватной оболочки на характер взаимодействия кислота – растворитель и, как следствие, агрегацию кислот в растворах.

В целом объем и содержание результатов, полученных Р.А. Еремина, свидетельствуют о том, что соискатель достиг необходимого квалификационного уровня. Важные в фундаментальном отношении результаты имеют высокую практическую значимость и являются междисциплинарными.

Методики, разработанные Р.А. Ереминым, реально востребованы студентами, аспирантами, исследователями в различных областях науки и техники, таких как молекулярная физика и молекулярные технологии, физическая химия, физика и химия коллоидных систем, биофизика и молекулярная биология. Очевидны перспективы применения подходов Р.А. Еремина в исследованиях (технологиях) новых углеродных структур (графены и производные, нанотрубки, растворимые в воде формы фуллеренов), для которых проблемы сольватации стоят особенно остро и слабо изучены.

Результаты Р.А. Еремина опубликованы в 18 работах, доложены на более чем десятке научных конференций. Они хорошо известны, прошли апробацию и признаны научным сообществом. Определяющий личный вклад соискателя в работу совершенно очевиден. Важным фактом является участие Р.А. Еремина в ряде проектов РФФИ, в том числе совместно с японскими учеными, привлекая мировые вычислительные центры. Это усиливает значимость работы, показывает ее международный научный уровень.

Как всякое большое исследование, работа Р.А. Еремина не свободна от некоторых замечаний:

1. Стр. 5 (10 строка сверху), «...поверхности, и должен...», в тексте пропущена запятая, а в конце предложения должен быть вопросительный знак.
2. Стр. 9,10. Формулировка основных положений, выносимых на защиту, по стилистике ближе к изложению результатов, хотя следовало бы сделать акцент на то, что собирается доказать соискатель в ходе защиты.
3. Стр. 27. Рис. 7 явно перегружен информацией.
4. Список литературы был бы более удобен с нумерацией, что упростило бы цитирование в тексте.

Сделанные замечания носят частный характер и не умаляют научной и практической значимости диссертации.

В целом, диссертация Р.А.Еремина представляется законченной научно-исследовательской работой, имеющей фундаментальное и практическое значение.

В работе использованы современные физико-химические методы исследования - сочетание подходов молекулярно-динамического моделирования, малоуглового рассеяния нейтронов и ИК-спектроскопии как дополняющего экспериментального метода. Независимо полученные результаты хорошо дополняют друг друга.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Р.А.Еремина отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с «Положением о присуждении ученых степеней» (п. 9-14), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Заведующий Лабораторией нейтронных
физико-химических исследований,
ведущий научный сотрудник
Федерального государственного
бюджетного учреждения Петербургский
институт ядерной физики им. Б.П.Константинова
НИЦ Курчатовский институт,
доктор физико-математических наук

г. Гатчина, Ленинградской обл.
e-mail: vlebedev@npi.spb.ru

19.02.2015 г.

Василий Тимофеевич Лебедев

Подпись руки

Лебедев В.Т.

Нац. отдела кадров



Шубкова О.К.