

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Института кристаллографии

им. А.В. Шубникова

Российской академии наук (ИК РАН)

д.ф.-м.н. Каневский В.М.



« 25 » февраля 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН ИК РАН на диссертацию

Еремина Романа Александровича

**«Молекулярно-динамическое моделирование в анализе малоуглового
рассеяния нейтронов органическими растворами»,**

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

Диссертация Р. А. Еремина посвящена изучению структурного состояния монокарбоновых кислот в органических растворителях (бензоле и декалине) методами малоуглового рассеяния нейтронов и молекулярно-динамического моделирования. **Актуальность** работы обусловлена необходимостью детального изучения особенностей взаимодействия растворенных молекул и наночастиц с молекулами растворителя, так как такие взаимодействия существенно влияют на конечную структуру синтезируемых из раствора систем. Работы такого сорта должны быть неотъемлемой частью любого исследования по созданию новых функциональных материалов. Сложность исследования, обусловленная необходимостью изучения структуры *in vivo*, в растворе, в условиях, близких к естественным, диктует необходимость привлечения не только взаимодополняющих физико-химических методов, разработки новых методических подходов, но и методов компьютерного моделирования строения самоорганизующихся молекулярных систем. Все эти моменты нашли отражение в данной диссертационной работе. Примененная в работе

методология исследований состоящая, прежде всего, в сочетании существенно разных подходов - малоуглового рассеяния нейтронов, спектроскопии и молекулярно-динамического моделирования раствора позволили автору определить структурные параметры как самих растворенных молекул, так и их сольватного окружения. Трудно предложить какой-либо другой подход к изучению систем такого рода, обладающий столь высокой информативностью. Как следствие, результаты работы обладают несомненной **научной новизной**. Автором впервые предложена микроструктурная модель описания данных малоуглового нейтронного рассеяния для растворов монокарбоновых кислот в органических растворителях и развит комплексный подход на основе совместного использования ИК спектроскопии, рассеяния и компьютерного моделирования. Автор показывает, что такой подход, учитывающий совокупность структурных особенностей изучаемых жидких систем (димеризацию молекул, их конформационное состояние, подвижность алкильных радикалов, сольватную оболочку), обеспечивает надежность интерпретации экспериментальных и теоретических данных по структурной организации растворителей на интерфейсах и, как следствие, позволяет изучать дисперсионные взаимодействия растворенное вещество – растворитель. Обнаруженные различия свойств сольватных оболочек для двух растворителей объясняют особенности процессов агрегации и растворения кислот в них с учетом взаимодействия кислота – растворитель. В своей работе автор показывает, что при интерпретации данных нейтронного рассеяния необходим адекватный учет фона некогерентного рассеяния на атомах водорода, входящих в структуру растворенных молекул. До настоящего момента определение вклада некогерентной компоненты было основано для растворов монокарбоновых кислот на приближении Гинье в силу малого размера молекул этих веществ и возможности использования однородного приближения для них. В диссертации Еремина Р.А. продемонстрирована ограниченная применимость такого подхода и существенное влияние на параметры получаемых моделей размера молекул растворителя. В настоящее время благодаря бурному развитию компьютерных технологий широкое распространение получили методы компьютерного моделирования структуры вещества (*ab initio*, Монте-Карло, молекулярно-динамические (МД) подходы и их модификации/комбинации). Эти подходы, несмотря на относительно малые пространственно-временные масштабы систем исследования, обладают высоким пространственным разрешением и к настоящему моменту есть ряд примеров использования предоставляемой модельными подходами информации для моделирования

данных рассеяния растворами различных классов (белковых макромолекул, фуллерена, графена, кремниевых наночастиц и т.д.), что также отмечено диссертантом в работе и показано, что при уменьшении размеров рассеивающей частицы по отношению к размеру молекул растворителя можно ожидать существенного влияния сольватной оболочки на рассеяние.

На основании данных компьютерного моделирования для одной конформации молекул кислот с привлечением данных инфракрасной спектроскопии как дополняющей экспериментальной методики, в работе Р. А. Еремина была построена микроскопическая модель рассеивающей частицы, использованная им для анализа данных малоуглового рассеяния растворами монокарбоновых кислот в d-бензоле и d-декалине, учитывающая свойства сольватации молекул кислот (по данным МД моделирования), димеризацию (по данным ИК спектроскопии) и транс/гош конформационную подвижность алкильных радикалов. Верификация работоспособности модели была проведена на основании ее предсказаний относительно величин фона некогерентного рассеяния нейтронов. Продемонстрировано, что построенная таким образом модель самосогласованным способом описывала данные экспериментов для разбавленных растворов в обоих растворителях. В ее рамках были обнаружены существенные различия в сольватации молекул насыщенных (миристиновой и стеариновой) кислот в изученных растворителях, подтвержденные экспериментами на более концентрированных растворах. Последние продемонстрировали, что увеличение области недоступной растворителю вокруг молекул кислот при замене бензола на декалин приводит к существенному снижению порога начала агрегации молекул кислот для него по сравнению с полученными ранее данными для растворов в бензоле.

Работа представлена на 157 листах машинописного текста, хорошо структурирована и включает в себя введение, 4 главы основного материала (обзор литературы, описание методов и объектов исследования, две главы собственных результатов диссертанта), основных результатов, списка опубликованных (нумерованный) и цитируемых (нумерованный алфавитный, 115 источников) работ.

Диссертация написана понятным языком, последовательно, материал хорошо иллюстрирован (46 рисунков) и содержит 9 таблиц. По материалам диссертации приведено 18 публикаций, 5 из которых (4 журнальные статьи и 1 глава в книге) входят в индекс цитирования *Scopus*. В результатах, представленных в диссертации и печатных работах, **вклад диссертанта** отмечен определяющим. Работа на различных этапах ее выполнения была

представлена на российских и международных научных совещаниях, конференциях и школах касающихся тематики дифрактометрии нейтронов и методов компьютерного моделирования вещества.

Автореферат диссертации объемом 23 страницы полностью отражает основной материал работы.

Во введении автором обоснована актуальность проводимого исследования, формулируется цель и соответствующий ей набор задач, приведены положения, выносимые на защиту, описана теоретическая и практическая значимость результатов диссертации, перечислены благодарности.

В литературном обзоре (Глава 1) обсуждаются имеющиеся к настоящему моменту сведения и результаты предыдущих исследований микроструктуры растворов монокарбоновых кислот, приложения методов МД моделирования, а также примеры совместного использования методов компьютерного моделирования и малоугловой дифракции для ряда систем. На основании проведенного анализа диссертант осуществляет выбор объектов (набора кислот и растворителей) исследования, ставится цель его проведения и формулируется набор задач.

Последующее описание метода и объектов исследования (Глава 2) разделены на два основных раздела - молекулярно-динамическое моделирование и малоугловое рассеяние нейтронов, в которых проводится детальное описание методических подходов. В частности, рассмотрены последовательные шаги использования пакета моделирования DL_POLY применительно к изученным в ходе работы модельным системам (чистые растворители и растворы на их основе). Описаны общие принципы малоуглового рассеяния с акцентом на возможности моделирования экспериментальных спектров с позиции микроструктуры образца. Далее следует описание экспериментально исследованных образцов и установок использованных при выполнении измерений. В конце главы делаются выводы о перспективах совместного использования методов молекулярного моделирования и малоуглового рассеяния при изучении растворов органических молекул, возможностей построения микроскопических моделей рассеяния и их верификации.

Глава 3 содержит результаты работы диссертанта по построению полноатомной модели декалина и изучению растворов на его основе методами молекулярно-динамического моделирования. Показано, что модель декалина, несмотря на ряд упрощений качественно описывает плотностные

свойства каждой из стереоизомерных форм декалина в отдельности и для их смесей, а при исследовании растворов в декалине ряда монокарбоновых (миристиновой, стеариновой и олеиновой) кислот обнаружено, что замена растворителя с бензола на декалин приводит к увеличению объемов молекул кислот, причем для ненасыщенной кислоты наблюдалось существенно большее изменение объема по сравнению с насыщенными кислотами, и это интерпретировано с позиции ее молекулярной структуры. Таким образом, метод демонстрировал чувствительность к специфическому упорядочению растворителя вокруг молекул кислот и Анализ влияния этих эффектов на форму кривых нейтронного рассеяния посвящена Глава 4.

В этой главе на этапе первичной интерпретации вновь полученных данных рассеяния для растворов кислот в декалине продемонстрирована ограниченная применимость приближения Гинье, обычно используемого для структурного анализа интенсивности малоугловых кривых с учетом фона некогерентного рассеяния. Данные молекулярного моделирования напрямую использованы для описания влияния сольватации в рамках модели квазиизотропной оболочки. Показано, что димеризация молекул кислот в растворах является практически полной и требуется обязательный учет конформационной подвижности радикалов молекул кислот. Построенные в результате модели привели к самосогласованным значениям параметров подгонки для обоих изученных растворителей. Было обнаружено существенные различия в особенностях сольватации кислот в бензоле и декалине, наблюдаемые как существенное увеличение объема недоступного растворителю для декалина по сравнению с бензолом и связанный эффект понижения значения критических концентраций начала агрегации кислот в декалине при повышении концентрации растворов.

Работу завершают выводы и списки использованных сокращений, опубликованных и цитируемых работ.

Выводы и положения, выдвигаемые на защиту, **соответствуют содержанию и структуре диссертационной работы**, которая представляет собой единое комплексное исследование, объединенное предложенным автором методическим подходом, рассмотренным выше.

Теоретическая значимость работы состоит в совокупности предложенных диссертантом моделей, методов расчета интенсивности малоуглового рассеяния и подходов к анализу экспериментальных данных. Показано, что микроскопическая модель цилиндрически симметричной рассеивающей частицы может быть использована для анализа кривых

малоуглового рассеяния растворами монокарбоновых кислот в других растворителях или системами-аналогами при условии сильной анизотропии рассеивающих частиц любой геометрии. Стоит отметить предложенный Р. А. Ереминым метод выделения характерного размера сольватной оболочки, обеспечивающий корректный учет влияния упорядочения растворителя на границе раздела с растворенной частицей/молекулой на данные рассеяния.

Практическая значимость. Результаты работы диссертанта достаточно общие и могут быть использованы в исследовательских центрах, проводящих экспериментальные исследования растворов анизотропных частиц различной природы. В частности, молекулы жирных кислот в ряде случаев используются в качестве поверхностно-активных веществ при создании стабилизированных коллоидных систем (например, магнитных жидкостей), и понимание особенностей взаимодействия кислота – кислота и кислота – растворитель становится важным шагом в предсказании и модуляции микроскопических (и, как следствие, макроскопических) свойств конечных систем.

По диссертации Еремина Р.А. имеется и ряд замечаний:

1. Не обсуждается возможное влияние на результаты, полученные в ходе работы, сделанных при построении молекулярных моделей упрощений относительно жесткой молекулярной структуры растворителей и изученных кислот.
2. Не обсуждается связь неоднородной модели, построенной в пункте 4.3.2 диссертации, с моделью без учета димеризации и транс/гош изомерии (модели 3, пункт 4.2.1) для декалина, а также высокое качество описания данных МУРН в рамках последней.
3. Используется англоязычное обозначение для транс- и гош-ротамеров алкильных цепей, несмотря на наличие устоявшегося русскоязычного эквивалента.
4. Вместо термина "надежность интерпретации" (стр. 12), которая требует разработки соответствующего комплексного критерия, уместнее было бы употребить термин "детальность" модели, так как речь идет именно о ней.
5. В тексте желательно было бы уже на стр. 24 привести структурные формулы кислот, для лучшей читаемости работы.

Сделанные замечания не снижают высокую оценку работы. Очевидными являются оригинальность и фундаментальное научное значение

совокупности предложенных автором подходов и методов для изучения микроструктуры органических растворов монокарбоновых кислот.

Таким образом, диссертация Р. А. Еремина, выполненная под научным руководством д.ф.-м.н., профессора Холмуродова Х.Т. и д.ф.-м.н. Авдеева М.В., представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную по актуальной теме в области физики конденсированного состояния, основанную на комплементарном использовании методик компьютерного моделирования и экспериментальных методов исследования, вносящую серьезный вклад в развитие методов изучения строения вещества.

Тема работы соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в рамках «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а сам автор достоин присуждения искомой ученой степени по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Р. А. Еремина «Молекулярно-динамическое моделирование в анализе малоуглового рассеяния нейтронов органическими растворами» обсуждена, отзыв заслушан и утвержден на заседании Объединенного семинара Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук 25 февраля 2015 года (протокол № 40 от 25 февраля 2015 г.)

Отзыв составил:

в.н.с., д.х.н.

Волков Владимир Владимирович

тел. 8(499)135-54-50

vvo@ns.crys.ras.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН)

адрес: 119333, г.Москва, Ленинский просп. 59.