

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
ЖУРКИНА ДМИТРИЯ ВИКТОРОВИЧА
«Свойства цепных молекул — компонентов мембранных систем.
Компьютерное моделирование»,

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

В связи с высокой сложностью большинства проблем физики конденсированного состояния и бурным развитием вычислительной техники самостоятельное значение приобрели вопросы развития методов компьютерного моделирования различных молекулярных систем и получения теоретических оценок их свойств. Диссертационная работа Д. В. Журкина посвящена компьютерному исследованию разных физических свойств группы ненасыщенных и насыщенных углеводородных цепей. Молекулы этой группы имеют специфическое химическое строение, наиболее часто встречающееся среди углеводородных «хвостов» молекул липидов биологических мембран: цепи линейные, двойные связи $C=C$ в них имеют конфигурацию цис и чередуются с двумя простыми связями $C-C$; первая двойная связь расположена у 3-го или более удалённых от конца цепи атомов углерода.

Важным обстоятельством является то, что экспериментальные данные о свойствах таких цепных молекул крайне отрывочны, теоретически эти молекулы также изучены ещё недостаточно. Когда экспериментальных данных о характеристиках молекул мало (или они отсутствуют), повышаются требования к данным, которые удаётся получить расчётными методами, и к расчётным методам как таковым, поскольку от принятых приближений, от деталей использованной модели, от набора каких-то её параметров зависит результат расчёта. Диссертант проводил поиск соотношений «структура — свойства» для упомянутой группы ненасыщенных и насыщенных углеводородных цепей. При этом вполне разумно, что речь шла о поиске устойчивых соотношений (тенденций), которые главным образом определяются строением рассматриваемых цепей и лишь во вторую очередь — значениями параметров модели.

В рассматриваемой диссертационной работе компьютерное моделирование является основным методом исследований. Диссертант разработал оригинальный алгоритм в методе Монте-Карло (МК), в котором учитываются химическое строение цепной молекулы в «полноатомном» приближении, заторможенность и взаимозависимость внутренних вращений в пределах каждых трёх торсионных углов вдоль по цепи. Эти вращения предполагаются непрерывными в полном диапазоне, от 0 до 360° , а генерирование конформаций осуществляется с использованием так называемой «существенной» выборки.

Таким образом, актуальность рецензируемой работы не вызывает сомнений. Научная новизна её заключается как в разработке алгоритма в компьютерном моделировании, так и в получении новой информации, восполняющей существующие пробелы или дополняющей имеющиеся в литературе данные о свойствах ненасыщенных олигомерных цепей, которые имеют большое распространение в природе (в частности, являются компонентами липидов биомембран).

Личный вклад автора. В процессе исследовательской работы для решения поставленных задач Д. В. Журкиным проведены серии компьютерных экспериментов; рассчитаны,

проанализированы, сопоставлены с доступными литературными данными различные характеристики изучаемых молекул. В итоге сформулированы основные выводы, подготовлены публикации.

Структура работы. Диссертационная работа Д. В. Журкина состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы и девяти приложений.

Во введении отражены актуальность и новизна работы, её практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследования, перечислено содержание каждой главы, указаны положения, выносимые на защиту, охарактеризованы публикации и указано, в чём состоит личный вклад автора. Кроме того, обоснована достоверность результатов, представлены сведения об их апробации.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, он состоит из пяти разделов. В первом разделе главы приведены сведения о принятой номенклатуре изучаемых углеводородных насыщенных и ненасыщенных цепей, приведены экспериментальные данные о том, в каких биологических объектах встречаются те или иные ненасыщенные цепи (в виде остатков жирных кислот) и в каком количестве. Затем изложены принципы, на которых основаны теоретические подходы к рассмотрению цепных молекул. В частности, методы вычисления их конформационной (потенциальной) энергии, согласно которым эту энергию принято разделять на энергии ближних и дальних взаимодействий. Описана разница в состояниях молекул в растворителях и невозмущенном состоянии. Затем описаны литературные данные по ряду свойств изучаемых цепных молекул: данные эксперимента об их конформациях в кристаллах, о температурах плавления, о теплоёмкости. Описаны данные эксперимента и компьютерного моделирования о разных геометрических характеристиках олигомерных цепей: средних значениях радиуса инерции $\langle S \rangle$ и квадрата радиуса инерции $\langle S^2 \rangle$, средних значениях расстояния между концевыми атомами $\langle h \rangle$ цепей и квадрата этого расстояния $\langle h^2 \rangle$, о форме цепных молекул разного строения, о равновесной гибкости олигомеров. Приведены экспериментальные данные по температурам фазового перехода «гель — жидкий кристалл» некоторых липидных молекул (фосфатидилхолинов). Углеводородными «хвостами» этих липидов являются изучаемые насыщенные и ненасыщенные олигомеры. Наконец, в конце главы 1 диссертант даёт общую характеристику всех литературных данных и в связи с этим формулирует цель и задачи диссертационной работы.

Глава 2 посвящена детальному описанию вариантов представления молекул в рамках классической статистической физики, расчёту средних величин и применению для оценок соответствующих интегралов метода МК, описанию его основных принципов. После обзора разных моделей, предложенных в литературе, описан специальный алгоритм МК, который разработан автором и использован затем в диссертационной работе для имитации конформационного поведения углеводородных цепных молекул различного строения. Важно подчеркнуть, что этот алгоритм является весьма общим, он может быть адаптирован к цепи заранее заданного химического строения. В отличие от поворотно-изомерного приближения изменение углов внутреннего вращения в любых цепях предполагается непрерывным во всем диапазоне (от 0 до 360°). С помощью данного метода МК автором рассматриваемой работы генерированы на компьютере представительные выборки конформаций большого числа олигомеров (около 70). Цепи отличались друг от друга длиной (количеством атомов углерода N), а также количеством d двойных связей с различными местоположениями последних вдоль по цепи. В силу особенностей внутренних вращений в цепях ненасыщенных олигоме-

ров учёт именно непрерывного спектра их конформаций представляется наиболее корректным при расчёте их свойств.

Глава 3 диссертации посвящена описанию результатов компьютерных экспериментов методом МК и расчёту различных свойств олигомерных цепей в невозмущенном состоянии. Рассмотрены радиусы и квадраты радиусов инерции, компоненты этих величин, отвечающие главным осям инерции, максимальные проекции цепей на эти оси (с учётом центров всех атомов цепи), отношения компонентов радиусов инерции, площади поперечного сечения углеродных остовов молекул. Эти характеристики позволили автору представить достаточно цельную систему взаимосвязей между строением и свойствами большого количества олигомеров. Факт установления отмеченных взаимосвязей и их достаточная полнота становятся особенно существенными, когда требуется предсказать свойства таких цепей, для которых в настоящее время нет или мало экспериментальных данных.

Результаты проведенных исследований раскрывают научно-практическую значимость данной работы, заключающуюся как в эффективности использованного подхода компьютерного исследования, так и в полученной с его помощью новой информации, которая может быть использована, например, при интерпретации экспериментальных данных и будет способствовать пониманию разных аспектов явлений самоорганизации.

Диссертационная работа завершается заключением, в котором обобщены итоги выполненного исследования: перечислены основные результаты и сформулированы основные выводы. Диссертация изложена на 235 страницах, включая 9 приложений, иллюстрирована 76 рисунками в основной части и 18 рисунками в приложениях, содержит 10 таблиц в основной части и 8 таблиц в приложениях. В работе цитируется 248 источников литературы отечественных и зарубежных авторов. В приложениях приведены важные математические аспекты компьютерного моделирования или детали разработанного алгоритма МК.

Недостатки работы

- I. На стр. 43 автор представил условия моделирования в виде одностолбцовой таблицы, что является неудачным решением оформления текста, поскольку здесь не проводится сравнение условий моделирования в отличие от табл. 3.3 на стр. 130.
- II. На стр. 82 (5-я строка сверху) автор пишет: «Плотность вероятности $\rho(\{\varphi\})$ для данной модели определяется выражением (2.46), а $F_f(\{\varphi\})$ – выражением (2.47)». Эта формулировка не является корректной, поскольку выражение для $F_f(\{\varphi\})$ уже было введено ранее, на стр. 81 (10-я строка снизу).
- III. Не приведена расшифровка индексов $I_{1,1}^V, I_{2,1}^V, I_{3,1}^V, I_{3,\gamma}^V$, входящих в формулу (2.70) на стр. 105. Аналогичные индексы с символами λ вместо l входят в формулу (2.67) на стр. 103 и они же фигурируют в формуле (2.71) на стр. 105. Поскольку формула (2.70) по смыслу аналогична формуле (2.71), то можно предположить, что отсутствие расшифровки индексов в (2.70) связано просто с тем, что в ней неверно отображены символы: вместо индексов $I_{1,1}^V, I_{2,1}^V, I_{3,1}^V, I_{3,\gamma}^V$ должны быть индексы $\lambda_{1,1}^V, \lambda_{2,1}^V, \lambda_{3,1}^V, \lambda_{3,\gamma}^V$.
- IV. На стр. 170 диссертант утверждает: «Важно также проводить расчеты характеристик молекул и при использовании ряда других силовых полей, которые считаются применимыми для исследования свойств данных молекул, с сохранением всех остальных параметров данной модели». Для каких силовых полей из существующих в настоящее время автор считает целесообразным провести расчёты и почему это важно?

- V. Числа по осям рисунков в приложении 4 (рис. П4.1 — П4.12 на стр. 214 — 216) распознаются с трудом, тогда как к аналогичным рисункам в основном тексте, например, рис. 2.5, 2.6 на стр. 98, таких претензий нет.
- VI. На блок-схеме (рис. П9.1 на стр. 234), отображающей алгоритм расчёта средних характеристик цепных молекул, недостаточно ясен смысл операций, указанных внутри некоторых прямоугольников (например, «Расчет сумм оценки интегралов»).
- VII. Некоторые формулировки содержат стилистические ошибки или являются стилистически нечёткими. Например, на стр. 209: «Пусть значение номера m увеличивается на единицу», «Если значение m больше номера последней группы атомов в молекуле, тогда алгоритм завершается».

Отмеченные выше замечания, недостатки носят, как правило, частный характер и не умаляют достоинств рецензируемой работы.

Аннотация отражает структуру и суть диссертации, а также опубликованных работ, в сжатой форме описывает основные результаты исследования.

Публикации. Основные данные, полученные в компьютерных экспериментах Д. В. Журкина, опубликованы в 27 печатных работах, 4 из которых — это статьи в журналах из перечня ВАК РФ.

Выводы. Выводы диссертационной работы Д. В. Журкина сформулированы на основе полученных автором новых данных, их достоверность подтверждена. Защищаемые положения полно отражены в публикациях. Оформление работы в целом соответствует существующим правилам. Выполненная диссертационная работа является законченным исследованием, отвечает паспорту специальности 01.04.07 и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям пунктом 9 «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК РФ, которое утверждено постановлением № 842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, а её автор Дмитрий Викторович Журкин заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния.

Доцент кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров физического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,

кандидат физико-математических наук

Юрченко Антон Алексеевич

Адрес: 198504, Санкт-Петербург, г. Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1, физический факультет СПбГУ, институт физики им. Фока, корпус «Л», кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров.

Телефон: (812) 428-45-55.

E-mail: antonyr@mail.ru

Подпись А. А. Юрченко заверяю



Горина Н.А.

29.04.15

Сведения об официальном оппоненте

Фамилия, имя, отчество:

Юрченко Антон Алексеевич

Учёная степень:

кандидат наук

Отрасль наук:

физико-математические

Научная специальность, по которой защищена диссертация:

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Полное название организации (основного места работы):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Должность:

доцент кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров физического факультета ФГБОУ ВПО СПбГУ

Список основных публикаций по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Воронцов-Вельяминов П. Н., Юрченко А. А., Антюхова М. А., Силантьева И. А., Антипина А. Ю. Энтропическое моделирование полимеров: цепь вблизи стенки, полиэлектролиты, полимерные звезды // Высокомолекулярные соединения, серия С, 2013, том 55, № 7, с. 920–932.
2. Vorontsov-Velyaminov P. N., Yurchenko A. A., Antyukhova M. A., Silantyeva I. A., Antipina A. Yu. Entropic sampling of polymers: A chain near a wall, polyelectrolytes, star-shaped polymers // Polymer Science Series C, V. 55, Iss. 1, P. 112-124.
3. Antipina A. Yu., Antyukhova M. A., Yurchenko A. A., Vorontsov-Velyaminov P. N. Behavior of a Polyion at the Charged Wall of the Same Sign in Presence of Counterions and of a System of two Equal Uncharged Polymer chains. Study by Monte Carlo Method // Macromol. Symp. 2012, 317-318, 91–102.
4. Юрченко А. А., Антюхова М. А., Воронцов-Вельяминов П. Н. Исследование взаимодействия полимера с поверхностью методом энтропического моделирования // Журнал структурной химии, 2011, т. 52, № 6, с. 1216–1223.
5. Воронцов-Вельяминов П. Н., Волков Н. А., Юрченко А. А., Любарцев А. П. Моделирование полимеров методом Монте-Карло с использованием алгоритма Ванга-Ландау // Высокомолекулярные соединения, серия А., 2010, т. 52, № 7, с. 1133–1151.