


«УТВЕРЖДАЮ»



Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химической физики
им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук,
д.х.н., проф., академик РАН


А.А. Берлин

« 28 » апреля 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Журкина Дмитрия Викторовича «Свойства цепных молекул – компонентов мембранных систем. Компьютерное моделирование», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Важнейшей чертой большинства разделов современной физики (в том числе физики конденсированного состояния) является широкое внедрение расчетных методов исследования, которые становятся не только средством проверки каких-либо количественных моделей, но и важным источником информации о свойствах конкретных веществ. Расчетные методы в данной области часто опираются на упрощенные модели молекулярных компонентов, в которых реальная структура учитывается с помощью некоторого количества обобщенных параметров. Такой подход хорошо зарекомендовал себя как при построении аналитических теорий, так и в компьютерном моделировании. Вместе с тем для предсказания физических свойств каждой конкретной молекулы необходимо уметь определять эти макроскопические физические свойства по молекулярным данным, т.е. исходя лишь из точной химической структуры рассматриваемых компонентов. Поэтому особое место занимают численные методы имитации конформационного поведения реалистических молекулярных систем (“компьютерные эксперименты”), позволяющие извлечь такие сведения о свойствах, получить которые иным способом в настоящее время обычно не представляется возможным. Это связано с тем, что экспериментальные исследования свойств молекулярных систем обычно сталкиваются с существенными трудностями, например, из-за их нерегулярной структуры, сложностями с очисткой,

неопределенности состава изучаемых фаз и т.п.).

Компьютерное моделирование в решении этих задач является эффективным, однако и в нем есть свои “подводные камни”. Действительно, результаты проведенных компьютерных экспериментов в известной степени зависят от избранного приближения (модели), совокупности дополнительных условий, от избранных параметров силового поля, используемого при вычислении энергии молекул. Одна из основных задач рассматриваемой диссертационной работы – поиск соотношений между строением определенной совокупности углеводородных цепных молекул (неразветвленных цепей с метилепрерывающимися двойными цис-связями) и их статическими свойствами. Крайне желательно, чтобы при этом было исключено влияние избранного приближения или других параметров или, во всяком случае, это влияние было сведено к минимуму. В диссертации Д.В. Журкина поставлена цель выявить именно устойчивые тенденции в соотношениях “структура - свойства”. Экспериментальные данные о свойствах имеются, к сожалению, лишь для отдельных молекул из указанной совокупности, но есть возможность использовать результаты теоретических исследований. При этом для установления искомых устойчивых соотношений необходимо сравнивать данные, полученные в расчетах с использованием разных приближений (моделей), а при их дефиците разрабатывать адекватные модели и проводить с их помощью компьютерные эксперименты. Таким образом, разработка различных подходов и методов исследования полимерных и олигомерных веществ в целом чрезвычайно актуальна.

В работе Д.В. Журкина разработана и использована модификация алгоритма Монте-Карло (МК), учитывающая реальную стереохимическую структуру молекул и непрерывное изменение каждого из трех углов внутреннего вращения вдоль цепи. С его помощью проведены расчеты различных конформационных свойств ряда олигомерных молекул. Основное внимание в работе уделено таким молекулам, которые содержат двойные связи в основной цепи. Используемые автором методы адекватны поставленным задачам. С точки зрения выбора тематики и метода исследования работа Д.В. Журкина удовлетворяет критериям **актуальности, новизны и практической значимости.**

О структуре диссертации. Представленная работа изложена на 235 страницах (в том числе на 37 страницах в 9 приложениях), содержит 10 таблиц (и 8 таблиц в приложениях), 76 рисунков (и 18 рисунков в приложениях). Список цитируемой литературы составляет 248 наименований. Структура диссертации традиционна. Она содержит введение, три главы, заключение, список литературы, 9 приложений.

Во **введении** кратко изложены актуальные проблемы данной области, дано

обоснование задач, рассматриваемых в работе, и методов их решения, описана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, обоснование достоверности результатов, сведения об апробации, личном вкладе диссертанта и публикациях.

Затем в главе 1 следует обзор литературы о свойствах углеводородных цепных молекул, связанных с задачами диссертации. Здесь описано строение углеводородных цепных молекул и номенклатура, а также некоторые общие концепции теоретического рассмотрения любых цепных молекул, в том числе при компьютерном моделировании: деление энергии на энергию ближних и дальних взаимодействий, описание состояния цепи в растворителях разного термодинамического качества, в том числе в невозмущенном состоянии. Дан обзор конформаций молекул в кристаллических структурах, приведены температуры плавления, известные сведения о конформационной теплоемкости, о характеристиках формы разных молекул, об их гибкости. После подведения итогов обзора представлена характеристика литературных данных в целом и сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

В главе 2 описывается разработанная диссертантом модификация алгоритма МК. Приводится методика расчета конформационной энергии с использованием силовых полей, метод МК с использованием существенной выборки. В итоге в конце главы 2 представлены формулы для оценки средних значений величин для цепных молекул методом МК с использованием предложенного алгоритма МК.

В главе 3 для всей совокупности изученных молекул изложены и проанализированы результаты расчетов. Графики зависимостей свойств (средних характеристик) построены в этой главе для каждого из параметров структуры молекул при фиксировании двух других:

- для местоположения центра двойных связей в цепи в группах молекул с одинаковым количеством двойных связей и различным количеством атомов углерода;
- для количества атомов углерода в группах молекул с одинаковым количеством двойных связей при различных их положениях в цепи;
- для количества двойных связей в группах молекул с одинаковым количеством атомов углерода при различных положениях двойных связей в цепи.

Описаны данные, полученные для средних расстояний между концевыми атомами углерода, радиусов инерции, компонентов радиуса инерции по их главным осям инерции, проекций молекул на главные оси инерции, площадей поперечных размеров, флуктуаций квадратов расстояний между концевыми атомами углерода и флуктуаций квадратов радиусов инерции, конформационной теплоемкости, равновесной гибкости. Для группы изученных насыщенных олигомеров представлены результаты расчетов температурных

коэффициентов квадратов расстояний между концевыми атомами углерода.

В “**Заключении**” автором обобщены итоги выполненного исследования: (а) приведен общий перечень основных результатов диссертационной работы и (б) сформулированы выводы. В результате проведенных компьютерных экспериментов и расчетов разных свойств молекул установлены соотношения “структура - свойства”, проанализированы аналогичные, имеющиеся в литературе зависимости для этих молекул. Выявлены закономерности изменения свойств молекул при изменении химического строения цепи, которые согласуются в разных моделях качественно, т.е. искомые устойчивые тенденции (они перечислены в разделе “результаты”, который содержится в разделе “Заключение”).

Завершают диссертацию 9 приложений, в каждом из которых представлены математические детали, касающиеся либо алгоритма МК, либо разных сторон проведения компьютерных экспериментов: “Параметры силового поля CHARMM27”, “Описание строения макромолекул”, “Разбиение конфигурационного пространства”, “Потенциальная энергия фрагментов молекул”, “Генераторы псевдослучайных чисел”, “Существенная выборка конформаций: плотность вероятности”, “Простая и существенная выборки: оценки средних”, “Усреднение характеристик, расчет доверительных интервалов”, “Применение технологии распараллеливания”

О научной новизне результатов работы. В диссертационной работе

(а) разработан эффективный алгоритм генерирования конформаций цепных молекул методом МК, учитывающий взаимозависимость каждых трех углов внутреннего вращения вдоль цепи; при этом рассчитаны вероятности генерирования конформаций и вероятности их реализации в каноническом ансамбле, что позволило получить выражения для состоятельных оценок средних значений;

(б) с помощью этого алгоритма проведены компьютерные эксперименты и получены оценки структурных характеристик для каждой молекулы из совокупности олигомерных углеводородных молекул в невозмущенном состоянии, различающихся по длине цепи, по количеству и местоположению двойных связей, в том числе рассчитаны средние размеры и форма, гибкость, конформационная теплоемкость;

(в) проведено сравнение этих результатов с соответствующими характеристиками, имеющимися в литературе;

(г) установлен ряд тенденций в зависимостях “структура - свойства”, которые являются устойчивыми в рамках нескольких моделей;

(д) выявлено, что изменения гибкости молекул и относительных флуктуаций квадрата расстояния между концевыми атомами углерода симбатны для соответствующих

зависимостей, - от каждого из трех параметров строения (длины цепи, количества и местоположения двойных связей) при фиксировании двух других.

Цель и задачи исследования сформулированы ясно, и они достигнуты, что подтверждается данными, полученными и описанными в диссертационной работе. Основная идея работы сведена к четырем защищаемым положениям. Интерес представляют основные устойчивые тенденции в зависимостях “структура - свойства”, выявленные в итоге компьютерных экспериментов, а также установленные в работе корреляции в изменениях разных характеристик, в том числе симбатность зависимостей гибкости молекул и относительных флуктуаций квадрата расстояния между концевыми атомами углерода от параметров строения цепи. Хорошо обоснованы теоретическая и практическая значимость и научная новизна проведенных исследований. Затруднений в логике изложения при чтении диссертационной работы не возникает. Этому способствует и то, что в начале первой главы описаны необходимые элементы номенклатуры рассматриваемых цепных ненасыщенных углеводородных олигомеров, а затем определены ключевые понятия, обычно используемые при их изучении.

Устойчивые тенденции в соотношениях “структура – свойства” дают возможность проводить сравнение цепей и осуществлять прогнозирование свойств тех из них, экспериментальные данные для которых отсутствуют. Выводы диссертационной работы Д.В. Журкина обоснованы, они отражают результаты компьютерных экспериментов, проведенных методом МК, с использованием представительных выборок (достигающих более 10^{12} конформаций), и сомнений не вызывают. Работа изложена ясным языком и хорошо оформлена.

Критические замечания:

1. При описании схемы применения метода МК для вычисления интегралов в разделе 2.2.2 (стр. 67 – 68) указано: “При этом область Ω имеет такой “объем”, что равенство (*приведено равенство*), хотя интегрирование проводится лишь по ограниченной области, будет справедливо (с любой заранее заданной точностью)”. Однако точного определения области Ω диссертант не дал.

2. В главе 3 (стр.131 - 132) проведено сравнение состояния нескольких невозмущенных цепей с количеством атомов углерода 16, 18, 20 и 22, содержащих до 6 двойных связей, с состоянием таких же цепочек, входящих в молекулы липидов в бислоях. Результаты этого сравнения позволили диссертанту в итоге сформулировать вывод № 7 относительно оценок разных вкладов в энергию. По-видимому, из этих же оценок можно было бы вывести какие-то следствия или дать какие-то рекомендации, например, для

интерпретации экспериментальных данных. Текст диссертации дает лишь “намек” на это, данный вопрос автор не обсуждает.

3. В заключительной части главы 3 (на стр. 170) указано, что в диссертации изучена прямая задача: по известному строению цепной молекулы указать ее свойства. Для решения обратной задачи - по известным величинам каких-то характеристик установить строение цепной молекулы - следует рассчитать не только изученные в диссертации интегральные характеристики (каждая из которых выражается скалярной величиной), но и характеристики, которые бы описывали микроструктуру молекулы детально. При этом диссертант не уточняет, какие именно характеристики это могли бы быть.

4. В Приложении 3 через N обозначен тип молекулярного фрагмента, который в основном тексте диссертации обозначен символом m , тогда как N в основном тексте обозначает количество атомов углерода в молекуле. Это обозначение в Приложении 3 не оговорено. Любые приложения, как правило, имеют самостоятельное значение, поэтому различия с обозначениями в основном тексте, в принципе, допустимы. Однако если в приложении какие-то из обозначений совпадают с обозначениями в тексте (например, энергия U), а какие-то – не совпадают (например, N) и при этом они не описаны, то могут возникнуть недоразумения и затруднения в понимании алгоритма.

5. На стр. 97 диссертации следовало бы обосновать необходимость включения рисунков П4.1 – П4.12 в качестве Приложения 4 (стр.214 – 216).

6. При цитировании литературных данных при разных давлениях использованы разные единицы: паскали (стр.39) и атмосферы (стр.126, 127).

7. В диссертации имеются погрешности и недочеты в орфографии и пунктуации. Например, в однотипных подписях к рисункам 2.5, 2.7, 2.8 (стр.98), к рисункам 2.9, 2.11, 2.12 (стр.99), к рисункам 2.13, 2.15, 2.16 (стр.100) вместо запятой при перечислении углов φ_2, φ_3 стоит точка ($\varphi_2. \varphi_3$). По-видимому, это опечатка, которая была допущена однократно, а потом размножена копированием однотипных подписей. Эта же опечатка встречается в подписях к рисункам П4.1, П4.3 (стр.214), П4.5, П4.7 (стр.215), П4.9, П4.11 (стр.216).

В разделе “Содержание” на стр.3 также допущена опечатка: “конформационная” вместо “конформационная”. Эта же опечатка встречается на стр. 157.

Перечисленные замечания, однако, носят частный или редакционный характер и не снижают существенных достоинств работы.

Диссертационная работа Д.В. Журкина “Свойства цепных молекул – компонентов мембранных систем. Компьютерное моделирование” является завершённым научно-квалификационным исследованием. Работа выполнена на высоком теоретическом и

методическом уровне, хорошо апробирована на разных конференциях, по ее результатам опубликовано 27 работ, в том числе 4 статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ. Представленная Д.В. Журкиным к защите работа полностью отвечает требованиям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ при Минобрнауки РФ (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор работы, Журкин Дмитрий Викторович, безусловно заслуживает присвоения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

Результаты работы могут быть рекомендованы для ознакомления и использования, в том числе при теоретическом анализе и интерпретации экспериментальных данных, при дальнейшем развитии затронутых проблем в институтах РАН: ИНЭОС, ИХФ, ИФЭХ, ИБХФ (Москва), ИВС (Санкт-Петербург), ИОФХ (Казань), ИБ КарНЦ РАН (Петрозаводск), а также для преподавания в высших учебных заведениях (физфак и химфак МГУ, СПбГУ, КГУ, ТвГУ, ПетрГУ и др.) и на кафедрах соответствующего профиля.

Диссертационная работа Д.В. Журкина и отзыв на нее представлены и обсуждены на семинаре лаборатории физики и механики полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (руководитель семинара д.т.н., проф. Маневич Л.И.) 9 апреля 2015 г.

Отзыв составили:

В.н.с., д.ф.-м.н.

(Савин Александр Васильевич)

с.н.с., к.ф.-м.н.

(Мазо Михаил Абрамович)

Адрес: 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Тел.: 8(495)939-72-00

E-mail: icp@chph.ras.ru

Собственноручную подпись
сотрудника Савина А.В.
удостоверяю Мазо М.А.
Секретарь

