

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Кручинина Никиты Юрьевича

на тему «Формирование структуры и конформационная
динамика полимерных цепей на поверхности адсорбентов,
включая поверхности нанотел»

по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния

Актуальность темы. Конформации макромолекул на поверхности адсорбента отличаются от конформаций макромолекул в растворе, а форма поверхности нанообъекта существенно влияет на конформационную структуру адсорбированных макромолекулярных цепей. Настоящая диссертация посвящена исследованию конформационной структуры макромолекулярных цепей, адсорбированных на поверхности нанообъектов различной формы. Проведено исследование наносистем, в которых конформационная структура макромолекул, адсорбированных на поверхности металлических наночастиц различной формы, изменяется под воздействием электрического поля или электромагнитного излучения. Решаемая в диссертации задача имеет не только фундаментальный, но и практический интерес, поскольку изучаемые изменения конформационной структуры макромолекул могут быть использованы в разнообразных сенсорах, в которых используются адсорбированные на твердой поверхности макромолекулярные цепи, например, в датчиках на основе эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) или эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Поэтому тема диссертации **актуальна**

Структура диссертации. Диссертация состоит из **Введения**, семи глав, заключения и списка литературы

Во Введении обосновывается актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы.

В Первой главе представлено описание метода молекулярной динамики, статистического подхода описания конформационной структуры макромолекул на поверхности адсорбента, а также рассмотрена кинетика диффузионно-контролируемых бимолекулярных фотореакций в приповерхностном слое сферической или цилиндрической наночастицы с адсорбированной полимерной цепью.

Вторая глава посвящена исследованию конформационной структуры макромолекул на плоской поверхности твердого адсорбента. Также проведено исследование перестройки конформаций полиамфолитных полипептидов на заряженной поверхности, в том числе при наличии металлических кластеров небольшого размера в структуре макроцепи.

В третьей главе были рассмотрены конформационные изменения макроцепей на поверхности сферической наночастицы, в том числе с малыми молекулами красителей и металлическими атомарными кластерами в структуре макроцепи. Исследованы конформационные изменения полиамфолитов и однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности заряженной и поляризованной сферической золотой наночастицы. Представлена математическая модель перестройки конформаций гауссовой цепи, адсорбированной на поляризованной сферической наночастице.

В четвертой главе были рассмотрены конформационные изменения адсорбированных макроцепей на поверхности цилиндрического нанообъекта, в том числе в случае однородного распределения заряда по его поверхности, а также поперечной поляризации. Представлена математическая модель формирования макромолекулярного опушечного слоя на поверхности цилиндрического нанопровода.

В пятой главе были рассмотрены электрически индуцированные изменения конформационной структуры полиэлектролитов на поверхности

вытянутого и сплюснутого металлических наносфероидов. Были рассмотрены случаи при наличии заряда у сфероидальной наночастицы, а также случаи поляризации во внешнем электрическом поле вдоль оси вращения наносфероида. Также рассмотрена перестройка конформационной структуры однородных полипептидов на поверхности поляризованного вытянутого металлического наносфероида при изменении водородного показателя. Представлена математическая модель равновесных конформаций полиамфолита или полиэлектролита в случае взаимодействия звеньев с заряженным наносфероидом, поляризованным во внешнем электрическом поле.

В шестой главе была рассмотрена перестройка конформаций полиамфолитов на поверхности нейтральных металлических нанообъектов сферической, цилиндрической, вытянутой и сплюснутой сфероидальной формы в переменном электрическом поле. Также рассмотрены конформационные изменения полиамфолитных и однородно заряженных полипептидов на поверхности металлического нанопровода во вращающемся вокруг оси электрическом поле.

В седьмой главе рассмотрена перестройка конформаций однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности противоположно заряженных металлических наночастиц сферической и сфероидальной формы в переменном электрическом поле. Получены распределения плотности атомов полиэлектролитов с различной долей заряженных звеньев в зависимости от заряда наночастицы и амплитуды вектора напряженности электрического поля.

Объем полученных данных весьма значителен, о чем свидетельствует количество публикаций автора в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах (26 публикаций в изданиях, рецензируемых Web of Science или Scopus).

Выводы диссертации научно обоснованы, имеют существенное практическое значение, поскольку могут быть использованы при создании сенсоров нового поколения на основе эффектов поверхностного плазмонного резонанса и гигантского комбинационного рассеяния, в нанозондах с регулируемыми или переключаемыми под воздействием электрического поля параметрами. Исследования Кручинина Н.Ю. позволили получить ряд новых результатов о характере адсорбции и конформационных изменений макромолекулярных цепей, адсорбированных на поверхностях нанообъектов различной формы: плоской, сферической, цилиндрической и сфероидальной, в том числе с молекулами органических красителей и кластерами золота в структуре макроцепи.

Достоверность результатов Кручинина Н.Ю. определяется использованием современных методов теоретической физики, статистической физики полимеров, а также расчетами, проведенными с использованием апробированных программных комплексов.

Естественно, что такая большая работа не может быть свободна от недостатков.

Сначала приведу общие недостатки по диссертации:

1. Нет данных о том, как ведут себя исследуемые полипептиды в воде и не понятно, проводились ли контрольные расчёты в воде без наночастиц. Не показано, как выглядели начальные конфигурации полипептидов при расчётах с наночастицами.

2. В расчётах исследуется поляризация, однако используется простейшая модель воды TIP3P, которая не включает эффекты поляризации.

3. Не изучено, как ведёт себя вода на поверхности наночастиц с разным дипольным моментом.

4. Длины траекторий 15–20 нс представляются малыми, чтобы получить топологически достоверные конфигурации полипептида на поверхностях наночастиц.

5. Не понятно, чем вызван выбор конкретных аминокислотных остатков: 1) почему аланин, а не глицин (для исследования гидрофобных эффектов?), 2) почему в разных экспериментах используются то аспарагиновая, то глутаминовая кислоты — это затрудняет сравнение полученных данных?

Замечания к отдельным главам:

7. Глава 3. Рисунок 3.25 (а). Наблюдается, но не объясняет эффект снижения средних угловых распределений атомов полипептида на поверхности поляризованной наночастицы при максимальной поляризации (кривая 5 относительно кривых 1–4).

8. Глава 3. Раздел 3.4. В расчётах с кластерами золота не учитываются наведённые электрические заряды на поверхности этих кластеров (кластеры золота рассматриваются как электрически нейтральные, в то время как поверхность золотой наночастицы - заряженной).

9. Глава 4. Рисунок 4.11(в) - нет объяснения, почему при моделировании на поверхности поляризованного в поперечном сечении нанопровода с дипольным моментом $p_{1.0}$ направленным вверх (вдоль вертикальной оси) наблюдается асимметричное распределение полипептида со смещением вправо (по горизонтальной оси). Создаётся впечатление, что найдена не окончательная конформация, а локальный минимум.

10. Глава 5. В разделе 5.1.1 исследована динамика полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованной или заряженной вытянутой сфероидальной золотой наночастицы в электрическом поле. Однако не понятно, изучалось и учитывалось ли смещение самих сфероидальных золотых наночастиц в поле?

Приведенные замечания никоим образом не умаляют достоинств этой интересной и содержательной диссертации.

Заключение: Диссертационная работа Кручинина Н.Ю. «Формирование структуры и конформационная динамика полимерных цепей на поверхности адсорбентов, включая поверхности нанотел» является фундаментальным исследованием, имеющим прикладное значение. Высокий теоретический уровень работы определяется применением современных методов теоретической физики, статистической физики полимеров, а также расчетами, проведенными с использованием апробированных современных программных комплексов. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации, выводы и заключение научно обоснованы.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Кручинин Никита Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
руководитель Отдела строения вещества
Федерального государственного бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Крупянский Юрий Федорович.

07.12.2023

Контактные данные: тел.: +7 495 939-73-00, e-mail: yufk@chph.ras.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Адрес места работы: 119991, Москва, ул. Ленинский пр.38., корп.2, комн. 204

Подпись сотрудника ФИЦ ХФ РАН Крупянского Ю.Ф. заверяю

**Ученый секретарь Ч
кандидат физико-ма**

М. Н. Ларичев

Дата 07.12.2023

Печать