

ОТЗЫВ НАУЧНОГО КОНСУЛЬТАНТА

на диссертационную работу Кручинина Никиты Юрьевича
«Формирование структуры и конформационная динамика полимерных цепей
на поверхности адсорбентов, включая поверхности нанотел»,
представленную на соискание ученой степени доктора физико-
математических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного
состояния

При решении проблем создания функциональных наноустройств часто приходится исследовать конформационные свойства макромолекулярных цепей, адсорбированных на поверхности дисперсной наночастицы определенной формы. Многочисленными исследованиями различных авторов было установлено, что конформационная структура макроцепей, как полиэлектролитов, так и полиамфолитов, адсорбированных на поверхностях металлических наночастиц, существенно зависит от распределения зарядов на поверхности наночастицы и ее формы. В качестве сердцевины композитной системы «наночастица – полимерная цепь» могут использоваться сферические или сфероидальные объекты, проводящие наностержни, а также углеродные молекулы (фуллерены), или цилиндрические углеродные нанотрубки - тубулены.

Интерес к таким объектам обусловлен тем, что двустадийные фотореакции с участием электронно-возбужденных молекул, протекающие в приповерхностном слое с макроцепной «опушкой» обладают специфической кинетикой, определяемой характером размещения одного из реагентов в структуре полимера. Если молекулы, представляющие собой фотоактивные центры, адсорбированы цепью однородно по ее длине, характер пространственного распределения их концентрации будет повторять усредненный профиль плотности полимерных субъединиц. Неоднородное пространственное распределение молекул оказывает существенное влияние на формирование в нанообласти кинетического режима реакций с их участием. При детальном описании кинетики фотореакций в наносистемах и расшифровке сопутствующих люминесцентных сигналов необходим учет в явном виде образовавшегося радиального профиля полимерных звеньев, а также его динамических изменений. В частности, недавно, в цикле работ были исследованы реакции, протекающие в опушечном слое из макромолекул, окружающих наночастицу, а также процессы кросс-аннигиляции электронных возбуждений молекул кислорода и триплетных электронных возбуждений органического красителя, с учетом неоднородного характера распределения звеньев полимерной цепи на поверхности наночастицы цилиндрической или сферической формы. Было установлено, что локальная концентрация электронных возбуждений системы определяется радиальным профилем молекулярных донорных центров, связанных со звеньями макромолекулы. Исследования конформационной

структуры макромолекулярных цепей полиэлектролитов, адсорбированных на поверхностях металлических наночастиц вызывают большой интерес и в связи с использованием плазмонных свойств таких частиц при создании и оптимизации характеристик разнообразных химических сенсоров, нанозондов и высоколокальных концентраторов электромагнитных полей. В ряде случаев для управления параметрами таких систем используются индуцированные изменения конформационной структуры адсорбированных полимерных цепей, возникающие в результате действия внешнего электрического поля. Это обусловлено наличием у макромолекул заряженных или диполь-несущих звеньев, которые взаимодействуют с результирующим полем, включающим в себя вклад поля поляризованной наночастицы.

В некоторых работах последних лет исследовались электрически индуцированные конформационные изменения в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованной наночастицы. При этом наблюдались значительные изменения конформационной структуры адсорбированного полиамфолита. В то же время, интерес вызывает исследование изменений в конформационной структуре однородно заряженного полиэлектролита на поверхности металлической наночастицы, поляризованной в статическом или низкочастотном электрическом поле. В случае адсорбции на поверхности поляризованной наночастицы макромолекулы полиэлектролита, которая содержит заряженные звенья одного знака однородно распределенные по макроцепи, изменения ее конформационной структуры будут значительно отличаться от случая электронейтральной полиамфолитной макромолекулы.

Гибридные наносистемы из однородно заряженных макроцепей на поверхности поляризованной металлической наночастицы, могут быть использованы в сенсорных элементах люминесцентно-оптического измерителя концентрации молекулярного кислорода, включая и его активированную – синглетную форму. В этой связи, основным содержанием диссертационной работы Кручинина Н.Ю. являлось молекулярно-динамическое исследование индуцированных электрическим полем изменений конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности проводящей поляризованной наночастицы и интерпретация наблюдаемых закономерностей на основе базовых моделей полимерных цепей. Результаты и выводы базовых теорий сравниваются с данными МД-моделирования, проведенными для однородно заряженных полипептидов на поверхности поляризованной золотой наночастицы.

В результате проведенных в рамках диссертации исследований, ее автору удалось получить новые данные, важные для физико-химии дисперсных систем и многочисленных приложений этих наук, в первую очередь – современных нанотехнологий. Диссертационная работа

Кручинина Н.Ю. тесно связана с изучением влияния структурной организации молекулярных систем на кинетику протекающих в них фото процессов, и поэтому ее следует признать безусловно актуальной, а выполненное им исследование – интересным и полезным. Полученные в диссертации результаты необходимы для комплексного исследования молекулярных систем, проводимого в Оренбургском государственном университете в рамках междисциплинарного направления «Лазероиндуцированные процессы в природных и синтезированных наноструктурах».

В диссертационной работе Кручинина Н.Ю. была поставлена задача исследования проявлений коррелированного распределения полимерных звеньев в коллоидных растворах проводящих наночастиц различной формы, при наличии внешних статических и переменных электрических полей, с учетом особенностей адсорбции макроцепей. Связанные с ними молекулы-реагенты участвуют в бимолекулярных фотореакциях переноса энергии и аннигиляции электронных возбуждений и демонстрируют, при этом, специфические кинетические режимы. Предстояло провести базовые молекулярно-динамические расчеты по формированию различных конформаций макроцепей полипептидов на адсорбирующих поверхностях различной кривизны и установить степень влияния конформационных факторов на кинетику статических и миграционно-ускоренных молекулярных процессов. Было необходимо осуществить соответствующее компьютерное моделирование, главным образом – на основе новых теоретических моделей, учитывающих структурированный характер адсорбентов, эффекты корреляций высокого порядка в коллоидах, и другие особенности строения ультрадисперсных систем. Результаты собственных исследований автора тестировались на соответствие известным статистическим теориям макромолекул в области их применимости. На основе использования современных МД-программ Кручининим Н.Ю. осуществлена компьютерная реализация равновесных макромолекулярных конформаций, в дальнейшем использованных в специально разработанных кинетических моделях диффузионно - контролируемых процессов в макроцепных «опушечных слоях» и в системах с «ограниченной геометрией». Большое внимание в ходе выполнения работы было уделено организации и проведению МД-экспериментов с макромолекулярными покрытиями проводящих адсорбентов, сфероидальных наночастиц и нанопроволок, углеродных нанотрубок и молекул фуллеренов.

Диссертационная работа Кручинина Н.Ю. относится к группе специально ориентированных молекулярно-динамических исследований, проводимых с целью установления влияния структурной организации полимерных наносистем на формирование специфического кинетического режима протекающих в них фотореакций, а также возможности динамического управления перестройкой структуры адсорбированного слоя.

Для достижения этой цели диссертанту потребовалось проведение многочисленных МД-экспериментов с гетерогенными системами с заданным составом и структурой, умение модифицировать модули программных пакетов, классифицировать массивы получаемых расчетных данных и обрабатывать их для извлечения наиболее ценной физической информации.

В плане статистического и кинетического моделирования Кручин Н.Ю. участвовал в разработке ряда математических моделей формирования макромолекулярных структур на криволинейных поверхностях адсорбентов при наличии внешних электрических полей, а также кинетики аннигиляционных реакций с учетом ограниченной геометрии объектов, коррелированного пространственного распределения реагентов и особенностей их миграции в пространстве пониженной размерности, в том числе – при наличии потенциального силового поля. Диссертантом осуществлена компьютерная реализация этих моделей с получением на выходе графиков параметрических зависимостей важнейших динамических переменных и наблюдаемых величин. Подробный анализ формы выходных сигналов, проведенный в рамках базовых моделей, обеспечил методическую основу для обработки и интерпретации экспериментальных результатов в лабораториях ЦЛИБФ и ИМНТ ОГУ.

Прекрасное владение современными компьютерными технологиями, дало возможность проводить Кручинину Н.Ю. полномасштабное математическое моделирование макромолекулярных наноструктур. Все запланированные в диссертации исследования полностью завершены в заранее очерченных границах. Получение необходимых результатов стало возможным благодаря непрерывной работе по повышению Кручининим Н.Ю. своего общего профессионального уровня и совершенствованию навыков организатора и главного исполнителя МД-экспериментов. Все материалы диссертации последовательно, по главам, были доложены автором на специализированных междисциплинарных научных семинарах и конференциях, и получили одобрение ведущих специалистов ОГУ, других вузов и научных учреждений Оренбуржья, различных городов России, ближнего и дальнего зарубежья.

Все это характеризует соискателя ученой степени и представленную им диссертационную работу весьма положительно, констатирует глубину и завершенность выполненного исследования. Считаю, что диссертационная работа Кручинина Н.Ю. позволила не только найти ответы на главные вопросы, сформулированные в ходе проводимого исследования, но и обрисовать новые проблемы в области физики макромолекулярных гетеросистем. Это обстоятельство представляется весьма важным, поскольку планируется, что выполненная работа будет иметь продолжение и развитие на новом уровне – силами аспирантов и соискателей, равно как и самим автором настоящей диссертации.

Кручинина Н.Ю. характеризуют вдумчивый и творческий подход к

выполняемой работе, высокая целеустремленность, аккуратность и «глубокое погружение» в исследовательский процесс. Все это позволяет считать его высококвалифицированным специалистом, готовым к проведению масштабных и глубоких научных исследований.

Считаю, что диссертация Кручинина Никиты Юрьевича отвечает всем требованиям положения о порядке присуждения ученых степеней и присвоения ученых званий на соискание ученой степени доктора наук. Диссертация Кручинина Н.Ю. «Формирование структуры и конформационная динамика полимерных цепей на поверхности адсорбентов, включая поверхности нанотел» рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния.

Профессор кафедры радиофизики и электроники,
директор Центра лазерной и информационной
биофизики ФГБОУ ВО «Оренбургский
государственный университет»,

доктор физ.-мат. наук, профессор

М.Г. Кучеренко

Адрес: 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13, ОГУ, кор. 2, ауд. 2332.

Раб. телефон : (3532) 37-24-57.

E-mail: rphys@mail.osu.ru

14.06.2023 Дата

Печать

Подпись М.Г. Кучеренко заверяю

Главный ученый секретарь – начальник
диссертационных советов,
доктор технических наук, профессор

А.П. Фот

14.06.2023