

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Копаничука Ильи Владимировича на тему: «Компьютерное моделирование ионных и неионных обратных мицелл», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Молекулярное моделирование является в настоящее время одним из наиболее эффективных современных методов теоретического изучения широкого круга конденсированных систем, включая и многокомпонентные системы, содержащие молекулы со сложным типом взаимодействия. Развитие таких исследований обеспечивается беспрецедентным ростом вычислительных возможностей современных компьютеров. Важными примерами сложных молекулярных систем являются трехкомпонентные жидкие системы, содержащие полярную компоненту (например, воду), неполярную (гидрофобную) компоненту и поверхностно-активное вещество. В таких системах, в частности, могут образовываться т.н. обратные мицеллы различного типа, интересные с точки зрения ряда важных практических приложений. В этой связи диссертация Копаничука Ильи Владимировича, посвященная моделированию обратных мицелл с использованием метода молекулярной динамики, несомненно является актуальной как в принципиально-научном отношении, так и с точки зрения практических приложений.

Диссертация представлена на 215 страницах, включая 109 страниц на русском языке и остальные 106 страниц на английском языке. Работа содержит 49 рисунков, 7 таблиц и состоит из введения, шести глав, основных результатов, выводов и списка литературы из 114 ссылок. Результаты работы изложены в главах 3-6.

Во **введении** показана актуальность выбранной темы, перечислены цели и задачи работы, указана ее научная новизна и практическая значимость, а также приведены положения, выносимые на защиту. В Таблице 1 приведены названия четырех конференций, на которых работа была представлена. Наконец, перечислены пять публикаций (2017-2018 гг.) на которых основана диссертация, и указан личный вклад автора в данную работу.

Глава 1 занимает 16 страниц текста, в ней представлен весьма подробный обзор предшествующих работ по МД-моделированию обратных мицелл различного типа, начиная с работы 1988 года и кончая статьями последних пяти лет; всего ссылок в обзорной главе более пятидесяти. В упомянутых обзорных статьях обсуждается, в частности вопрос о возможных полярных компонентах для сборки обратных мицелл. Наряду с водой могут, например, использоваться ионные жидкости комнатных температур, что открывает новые возможности практического использования обратных мицелл. Отдельный раздел главы (1.1) посвящен МД-

Вх. № 23/2-286 от 06.08.2019

моделированию обратных мицелл ионных ПАВ. Рассмотрен ряд работ, в которых в качестве ПАВ использовались различные молекулы-катионы, а в качестве полярной компоненты вода. Результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными ЯМР и рентгеновского рассеяния. Системы с различными анионными ПАВ также были исследованы в ряде работ. Одним из них является АОТ, моделированию которого посвящено значительное число работ. В разделе 1.2 рассмотрены работы по моделированию неионных и цвиттерионных обратных мицелл. Первое такое моделирование проведено в 1991 г.

В **главе 2**, «Модели и методы», кратко описаны как основы метода молекулярной динамики (пункт 2.1), так и детали моделирования (п. 2.2), где перечислены потенциальные функции для описания взаимодействий в моделируемых далее сложных многокомпонентных системах с выбором параметров на основе силового поля GROMOS96. Само моделирование выполнялось с помощью программного пакета GROMACS2016

Главы 3-6 содержат результаты исследования.

Глава 3, «Влияние состава системы на форму агрегатов в обратных микроэмульсиях», содержит данные МД-моделирования для одного ПАВ ионного типа – АОТNa (раздел 3.1. рис. 3.1.1), и двух ПАВ неионного типа – СПЭН 80 и ТВИН 80 (раздел 3.3. рис.3.3.1), В первом случае в качестве полярной компоненты взята вода, а неполярной – изооктан. Тройная диаграмма составов системы представлена на рис. 3.1.2, а в Таб. 3.1.1 приведены составы тройной система в 31-м расчете, а также размер кубической ячейки в каждом из этих расчетов. В последнем столбце таблицы приведен тип структуры, полученной в каждом из расчетов – каплеобразная, червеобразная, с Y-замыканием и в виде сетки. Эта последовательность в целом соответствует увеличению доли молекул АОТNa. Каждая система моделировалась на протяжении от 200 до 400 нс при использовании МД-шага в 2 фс. Самосборка мицелл происходила при этом за 10-20 нс, после чего их структуры оставались стабильными. Сами структуры приведены на рис. 3.1.3 – 3.1.6.

Второй раздел этой главы (разд. 3.2) посвящен оценке эллиптичности каплеобразных обратных мицелл АОТNa. В Таблице 3.2.1 наряду с исходными параметрами 41 тройной системы для каждой из них приведены два параметра, характеризующие форму агрегата и вычисленный на их основе эксцентриситет капли. На рис. 3.2.3 продемонстрированы два фактора, влияющие на сферичность мицеллы и действующие противоположно друг другу – стремление к сферичности водного ядра мицеллы и отталкивание голов, ПАВ на поверхности водной сферы.

В третьем разделе главы 3 приведены данные моделирования обратных мицелл, на основе воды, декана и двух ПАВ – СПЭН 80 и ТВИН 80, структуры их молекул приведены на рис. 3.3.1.

В таблице 3.3.1 приведены результаты 11 МД-расчетов – 3 из них для систем с одним типом ПАВ (ТВИН 80), 4 для системы с другим единственным ПАВ (СПЭН 80) и 4 расчета для смеси обоих веществ в разных соотношениях.

В главе 4, «Распределение компонентов внутри обратных мицелл», для характеристики внутренней структуры мицелл вычисляются главным образом радиальные функции распределения компонентов относительно текущего положения центра масс. В разделе 4.1 рассмотрен случай АОТ, Таблица 4.1.1 представляет параметры 12 исследованных систем. На рис. 4.1.1 и 4.1.2 приведены радиальные распределения плотности для четырех обратных мицелл АОТ₂Са при постепенном увеличении радиуса мицеллы от 1.0 до 3.0 нм. Показаны профили плотности водного ядра, изооктана, ионов Са²⁺, а также для голов и хвостов ПАВ. Видно как плотность водного ядра, начиная с константы, резко падает с расстоянием до нуля в области расположения молекул ПАВ. Для неполярной компоненты ход зависимости обратный, т. е. плотность достаточно резко возрастает в промежуточной области (от нуля вблизи центра масс) и далее выходит на соответствующую константу. Распределения для голов и хвостов ПАВ приходится на промежуточную зону и имеют гауссову форму с некоторым смещением максимумов относительно друг друга. Распределение ионов Са²⁺ почти равномерное с едва заметными максимумами. На рис. 4.1.3 – 4.1.5 приведены аналогичные графики для случая АОТNa. Качественно характер зависимостей подобный, можно лишь указать на более сильную зависимость от расстояния для ионов Na⁺, чем для ионов Са²⁺ в предыдущем случае. В добавок к предшествующим двум сериям расчетов имеются данные для двух случаев с добавлением 1 М раствора соответственно СаСl₂ и NaСl (рис. 4.1.6 - 4.1.8). Здесь характерна заметная концентрация анионов хлора в центре мицеллы. На рис. 4.1.9 приведены бинарные функции распределения для пар (кислород воды – голова АОТ), (анион хлора – катион кальция), (анион хлора - катион натрия) в соответствующих случаях при добавке раствора соли. Проведен анализ этих данных.

В разделе 4.2 рассмотрена внутренняя структура двух неионных ПАВ, СПЭН 80 и ТВИН 80. На рис. 4.2.1 - 4.2.4 показаны радиальные функции распределения для всех компонент обратных мицелл этих ПАВ, аналогичные рассмотренным выше для АОТ, а также собственные функции распределения, введенные в рассмотрение в одной из предшествующих работ. Анализ полученной информации свидетельствует о существенной сложности в структуре рассматриваемых здесь обратных мицелл.

В первом разделе главы 5, «Влияние размера и состава обратных мицелл на их электрические свойства», приведены данные расчета вклада в потенциал и напряженности поля внутри каплеобразных обратных мицелл типа АОТ радиуса 3 нм от водной компоненты и от ПАВ

для четырех случаев ПАВ этого типа (рис. 5.1.1 и 5.1.2). Видно, что наиболее сильные изменения потенциалов происходят на расстояниях от центра мицеллы, соответствующих локализации молекулы ПАВ. На тех же расстояниях происходит резкий переход потенциала для водного ядра от отрицательной константы к нулевой константе. На рис. 5.1.3 проведено сопоставление данных о ходе электрических характеристик (потенциал, напряженность поля) с данными по радиальным распределениям плотности для трех компонент мицеллы ($R_{agg} = 3$ нм) в случае АОНa. Очевидно, что обе характеристики резко меняются в одной и той же области расстояний отвечающей расположению молекул ПАВ. Отдельные вклады воды и ионов в распределение потенциалов для четырех случаев ПАВ АОН приведены на рис. 5.1.4. Рассчитаны также распределения потенциалов для мицелл с одинаковой удельной площадью мицелл на голову при четырех разных размерах самих мицелл (рис. 5.1.5 и 5.1.6), а также для одного размера, при разных удельных площадях поверхности на голову, рис. 5.1.7.

В разделе 5.2 обсуждаются данные расчетов среднего квадрата дипольного момента обратных мицелл. Результаты приведены в таблицах 5.2.1 и 5.2.2 для 12 систем АОНa и 12 систем типа АОН₂Ca.

В главе 6, «Солюбилизация ароматических соединений в обратных мицеллах АОН и СПЭН 80», первая серия расчетов с целью изучения солюбилизации (захвата) некоторых молекул обратными мицеллами состояла в добавлении в отдельные мицеллы по одной достаточно сложной молекуле, (структуры двух таких молекул приведены на рис. 6.1). Одна из них это анион, а другая нейтральна, но может образовывать водородные связи с молекулами воды в ядре мицеллы. Выбранные молекулы обладают люминесцентной активностью и изучались ранее в физических экспериментах. В начале компьютерного эксперимента выбранные молекулы помещались либо в ядре мицеллы, либо среди голов ПАВ на ее поверхности, или же в неполярной фазе. В других расчетах реализовалась самосборка каждой из обратных мицелл в присутствии добавленной молекулы. Во всех случаях при достижении равновесия систем характер расположения добавочной молекулы оказался одинаковым.

После отработки методики были проведены основные мат.-эксперименты, в которых в ячейку, содержащую обратную мицеллу, добавлялось 32 молекулы одного из 6 веществ (рис. 6.3) – бензола, фенола, пирокатехина, пиридина и двух производных пиридина с одной и двумя гидроксильными группами ОН. В качестве солюбилизатора рассмотрена система на основе АОНa и СПЭН 80. В начале на самосборку мицеллы отводилось 15 нс, затем при добавлении 32 молекул соответствующего сорта расчет продолжался еще 15 нс, что гарантировало достижение стационарного состояния. На рис. 6.4 продемонстрировано, что молекула пиридина остается

внутри мицеллы в течение всего времени наблюдения, в то же время молекула ее производной – пиридин-3,5-диола связана с мицеллой существенно слабее. Об этом же свидетельствуют и картины конфигураций на рис. 6.5.

На рис. 6.6 - 6.11 приведены радиальные плотности распределения добавленных молекул на фоне плотностей для основных компонент обратных мицелл как для случая АОНa, так и СПЭН 80. Анализ полученных распределений приводит к выводу, что наиболее важным фактором успешной солюбилизации добавленных молекул является наличие в их структуре стерически открытой гидроксильной группы. Поляризуемость молекулы не играет существенной роли при солюбилизации в неионной мицелле, но в случае ионной мицеллы АОН более существенна. Важным фактором служит и наличие во всех добавленных молекулах гетероатома азота.

В конце главы 6 описан дополнительный расчет, в котором смоделирована плоская граница двух фаз декан – вода, в которую добавлялось одно из ароматических соединений. Было установлено, что все, соединения кроме бензола концентрируются исключительно на границе двух фаз, рис. 6.12, и даже для бензола в области разделяющей плоскости имеется слабый максимум.

Давая общую оценку работы Копаничука Ильи Владимировича, следует сказать, что она представляет собой законченное, систематическое и очень интересное исследование обратных мицелл различного типа с применением современных эффективных компьютерных методов. Результаты, полученные автором, являются новыми, их достоверность обеспечена характером используемых методов, опирающихся на фундаментальные принципы классической динамики и статистической механики. Работа изложена четко, хорошо оформлена и достаточно легко воспринимается при чтении. Технические погрешности минимальны. То же относится и к английскому тексту работы.

В качестве общего замечания можно указать на следующее. Используемый метод реализует временную эволюцию системы. Поэтому наряду с равновесными структурными характеристиками системы, не зависящими от времени, которые подробно изучены автором, метод позволяет без существенных дополнительных вычислительных затрат рассчитывать и временные характеристики, такие как различного типа временные корреляционные функции. В процитированных в обзорной главе работах такого рода расчеты проводились. Было бы очень интересно и здесь получить подобную информацию, например, о динамике самосборки мицелл. Это замечание следует рассматривать лишь как пожелание для дальнейших исследований.

В целом, работа Копаничука Ильи Владимировича заслуживает высокой оценки. Диссертация Копаничука Ильи Владимировича на тему: «Компьютерное моделирование ионных и неионных обратных мицелл» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Копаничук Илья Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Член диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров
физического факультета СПбГУ
e-mail: voron.wgroup@gmail.com

Воронцов-Вельяминов Павел Николаевич /



03.06.2019

Личную подпись заверяю

начальник

И. И.



04.06.2019