

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу ФАРАФОНОВА Володимира Сергійовича

"ЛОКАЛІЗАЦІЯ ТА ГІДРАТАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ В МІЦЕЛАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ЗА ДАНИМИ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ"

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Міцелізація сурфактантів відіграє ключову роль при розробці ефективних миючих засобів, для адресної доставки ліків у медицині, у системах очищення води, як і при протіканні специфічних хімічних реакцій тощо. Тому фізико-хімічні аспекти як динаміки міцелізації, так і властивості самих міцел, зокрема їх розмір, форма, внутрішня структура, здатність захоплювати гідрофобні молекули, властивості поверхневого шару та ін. є у фокусі численних експериментальних та теоретичних досліджень. Важливе місце тут посідають і комп'ютерні симуляції, які дозволяють опис міцелізації на різних рівнях деталізації використовуючи методи Монте Карло, молекулярної, Бравнової та дисипативної динамік.

Основні аспекти міцелізації, як процесу самоорганізації амфифільних молекул, можуть бути описані доволі огрубленими моделями із низьким рівнем деталізації, але тонкі особливості притаманні конкретним хімічним сполукам вимагають детального атомістичного моделювання та значної витрати комп'ютерних ресурсів. На перший план тут виходять модельні потенціали взаємодії, т.з. силові поля, які зазвичай отримуються шляхом параметризації квантово-механічних розрахунків виконаних для коротких молекулярних фрагментів. Починаючи десь з 1970-х років розроблено низку силових полів, таких як OPLS, CHARMM, AMBER, GROMOS, GAFF та ін., як і програмні пакети для виконання атомістичної молекулярної динаміки, найпопулярнішими із яких є LAMPPS, GROMACS, DL-POLY та ін.

Проте, застосування цих силових полів до розрахунку конкретних хімічних сполук, особливо полімерів, не є тривіальною задачею. По-перше, більшість силових полів отримано у вакуумі і при їх застосуванні у конденсованій фазі необхідно вносити відповідні поправки чи виконувати їх репараметризацію. По-друге, використання атомістичних параметрів отриманих для коротких молекулярних фрагментів до полімеру (т.зв. принцип трансферу) може призводити до нагромадження систематичної похибки з точки зору рівноважних властивостей. Варто зауважити, що навіть для води не

існує однієї універсально найкращої моделі, яка би однаково точно описувала температури замерзання, кипіння, стисливість і в'язкість.

В цьому контексті наукові дослідження, виконані у дисертації В.С.Фарафонова, становлять значний теоретичний та практичних інтерес як з точки зору розробки та валідації силових полів для моделювання цілої низки хімічних сполук, так і їх застосування до вивчення міцелізації амфифільних полімерів і встановлення особливостей локалізації та гідратації барвників-індикаторів на поверхні міцел.

У вступі сформульовано мету роботи, обґрунтовано її актуальність, наукову новизну та практичне значення. Перший розділ містить огляд літератури, де автор подає основні принципи та аспекти міцеляризації і розглядає основні експериментальні методи аналізу таких систем, акцентуючи зокрема на важливості індикаторних методів. Далі подано класифікацію типів індикаторів та особливості їх застосування. Накінець, описано основні принципи методу молекулярної динаміки і виконано огляд робіт присвячених дослідженню міцел цим методом. Автор, зокрема, акцентує на принципах параметризації, особливостях моделювання та спектрі розрахованих характеристик. Огляд містить велику кількість посилань, є достатньо детальним і добре структурованим.

У другому розділі детально обговорюються принципи та способи параметризації силових полів досліджуваних сурфактантів та їх валідації. Із низки запропонованих уточнень силових полів можна виділити необхідність внесення поправок на гнучкість високомолекулярного гідрофобного фрагмента, оскільки лише тоді відтворюються ті ж форми міцел, які спостерігаються на експерименті. Виконано підрахунок об'ємної частки води у поверхневому шарі міцел для випадку різних сурфактантів. Виявлено, що незважаючи на знак заряду, природу головної групи та довжину вуглеводневого радикалу, об'ємна частка води в поверхневому шарі більшості сурфактантів є практично однаковою і вочевидь визначається головно геометричними критеріями.

Третій розділ присвячено результатам дослідження міцел із адсорбованою молекулою сольватохромного барвника. З цією метою було виконано параметризацію силових полів для п'ятих бетаїнових барвників Райхардта. Основний акцент було зроблено на дослідженні локалізації молекули барвника в міцелі та її просторовій орієнтації. Ця інформація проливає світло на аналіз експериментальних даних, які інакше допускають неоднозначну інтерпретацію. Розрахунки виконано як для забарвленої цвітер-іонної, так і для безбарвної протонованої форми барвників. Встановлено, що для всіх індикаторів атом Оксигену перебуває в поверхневому шарі міцели, хоча розміщений далі від об'ємної (водної) фази, ніж головні групи сурфактанту, а атом Нітрогену розміщені на $\sim 0,3$ нм глибше в міцелі. Розраховано характерну

глибину занурення молекули для різних індикаторів, причому порядок порядку їх розташування за глибиною занурення співпадає з порядком зростання гідрофобності цих барвників. Результати розрахунків добре узгоджуються з більшістю експериментальних даних, отриманих методом ^1H ЯМР. Велика увага також надана вивченню властивостей мікрооточення барвника у міцелі, яке задавалось як область із шириною близько 0,4 нм навколо атомів барвника і класифікувалась за категоріями атомів. Визначена таким чином кількість води навколо молекули є кількісною мірою її гідратованості. Автор робить висновок, що різниця в параметрах полярності міцелярних розчинів викликана насамперед різною взаємодією індикатора з головними групами, а не гідратованістю поверхневих шарів міцел чи локалізацією молекули індикатора, як звичайно припускається.

Четвертий розділ містить результати дослідження міцел сурфактантів із адсорбованою молекулою кислотно-основного барвника. З цією метою вивчено як ті ж барвники Райхардта, що і в третьому розділі, так і ще чотири барвники, що застосовувалися для визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел індикаторним методом. Усі барвники є гідрофобними, тому обидві їх форми адсорбуються як на катіонних, так і на аніонних міцелах. Отримані дані стосовно мікроскопічних характеристик стану ряду барвників у катіонних та аніонних міцелах дають змогу оцінити їх придатність для застосування в індикаторному методі визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел: найбільш прийнятним для даних міцел є індикатор, який має в них найменшу різницю в локалізації та орієнтації протонованої та депротонованої форм. Порівняння показує, що для міцел ДСН найкращими індикаторами є ГАК і ДДФ, а міцел ЦТАБ — ДДФ, БР-Ph і БР-Cl.

Таким чином, в дисертаційній роботі В.С.Фарафонова розвинуто підхід спрямований на вивчення локалізації, орієнтації та гідратованості молекул індикаторних барвників у міцелах іонних сурфактантів. Виконано систематичне дослідження характеристик молекул низки органічних барвників у міцелах катіонних, аніонних та цвітер-іонних сурфактантів. Отримані результати атомістичних симуляцій суттєво просувають можливість обґрунтованого трактування наявних експериментальних даних щодо полярності поверхневого шару та електростатичного потенціалу поверхні міцел.

Дисертація справляє враження ґрунтовно виконаного дослідження із чіткою постановкою задачі, детальним описом фізичних властивостей об'єкту досліджень та глибоким розумінням використаних методів дослідження. Особливо хочу відзначити такі аспекти. По-перше – це дійсно велетенська кількість виконаних обчислень. Специфіка міцелоутворення диктує необхідність використання систем достатніх розмірів із великою кількістю

частинок та виконання тривалих симуляцій довжиною у як мінімум десятки наносекунд. Це слід помножити на велику комбінацію випадків розглянутих хімічних сполук амфифільних молекул та барвників. По-друге, значна увага надана опису особливостей параметризації використаних силових моделей з метою їх валідації. Без останнього, звісно, розрахунки не претендуватимуть на хімічно-точні результати. По-третє, і, можливо, найголовніше, результати симуляцій тісно порівнюються із наявними експериментальними даними формуючи цілісне дослідження із практичною цінністю, спрямоване на використання його результатів і висновків у тісному зв'язку із реальними хімічними застосуваннями. Робота в-цілому, написана дуже виваженою українською мовою із дотриманням сучасної фізико-хімічної.

Зазначу декілька зауважень до дисертаційної роботи.

- На мою думку у вступі бракує дещо ширшого погляду на досліджувану проблему, яка би краще поставила її в контекст споріднених досліджень та практичних застосувань. Це могло би бути, наприклад, вказання низки конкретних застосувань міцел, які сформовані сполуками вивченими у роботі, і як саме вивчення локалізації і гідратації барвників може сприяти їх кращому застосуванню.
- Валідації силових полів присвячено значну частину викладу і вона, в цілому, задовільна. Як впливає із тексту роботи, параметризація відбувалась у різний доступний спосіб для різних сполук. Це – використання стандартних параметрів для OPLS-AA, комбінування їх із параметрами інших силових полів чи пряма параметризація квантово-механічних розрахунків (зокрема для отримання парціальних зарядів). Бажано було-би дотримуватись якоїсь однієї процедури для потенційно більшого самоузгодження силових полів.
- У симуляціях використовувались термостат і баростат Берендсена. Вони відомі як достатньо прості і надійні, які швидко приводять систему до рівноважного стану і яким не властиві такі артефакти як осциляції температури і тиску, як, наприклад, для випадку термомтату Нозе-Гувера і баростату Гувера. Проте, інтегратори рівнянь руху із таким термостатом та Баростатом відносять до несимплектичних, які можуть акумулювати похибку для довго-часових симуляцій. Зазвичай, по досягненню рівноваги можна використати мікроканонічні симуляції для мінімізації таких впливів при обчисленні рівноважних середніх значень.

Проте, ці зауваження ніяк не зменшують наукової вартості роботи, яка виконана на високому науковому рівні, результати є новими і вони опубліковані у вітчизняних та зарубіжних журналах відповідного профілю та

апробовані на низці конференцій. Автореферат адекватно відображає зміст дисертації, плагіату не виявлено.

Результати дисертаційної роботи доповідались В.С.Фарафоновим на семінарі відділу комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем Інституту фізики конденсованих систем 19 липня 2018 року, де були обговорені та схвалені співробітниками Інституту.

Оцінюючи роботу в цілому можна констатувати, що дисертаційна робота Фарафорова Володимира Сергійовича є завершеним і цілісним дослідженням. За актуальністю, рівнем наукової новизни, обсягом виконаних досліджень, достовірністю одержаних висновків та практичною цінністю дисертаційна робота Фарафорова В.С. «Локалізація та гідратація органічних барвників в міцелах поверхнево-активних речовин за даними молекулярно-динамічного моделювання» повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, викладених у «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року та № 567 від 27 липня 2016 року) та регламентуючим документам МОН України, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія.

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук,
провідний науковий співробітник
Інституту фізики конденсованих систем
НАН України


Я.М.Ільницький

Підпис Я.М.Ільницького засвідчую
Вчений секретар ІФКС НАН України,

к.ф.-м.н.



Р.С.Мельник