

## РЕЦЕНЗИЯ на выпускную квалификационную работу обучающегося в СПбГУ

Емельяновой Ксении Александровны

по теме «Молекулярно-термодинамическое моделирование перфорации бислоя и образования пространственной сетки в растворах ионных поверхностно-активных веществ»

Дипломная работа Емельяновой Ксении Александровны посвящена развитию теоретических представлений о полиморфных превращениях мезомасштабных агрегатов в растворах ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Основное внимание в работе уделено образованию и молекулярным механизмам стабилизации пор в бислое, образованном из ионных ПАВ, а также превращению перфорированного бислоя в пространственную сетку ветвящихся червеобразных мицелл. Данная фундаментальная проблема является очень актуальной и важной в связи с целым спектром разнообразных биомедицинских и нанотехнологических применений – от разработки самозалечивающихся материалов до контролируемого транспорта вещества через клеточные мембраны.

В качестве основного метода моделирования был выбран молекулярно-термодинамический подход, в рамках которого в приближении среднего поля удается связать свободную энергию образования агрегата с молекулярными характеристиками компонентов (длина и жесткость хвоста амфифильной молекулы, размер полярной головы, ее заряд) и термодинамическими условиями (температура, кислотность раствора, наличие ионов соли). Эти классические модели мицеллообразования предполагают аналитическое описание и с успехом применяются для описания агрегатов сравнительно простой геометрии (сферы, цилиндры, ламеллы). Для агрегатов более сложной геометрии, таких как перфорированный бислой или ветвление червеобразной мицеллы, аналитическая аппроксимация представляет собой проблему, особенно это касается электростатического вклада. Необходимо отметить, что приближенное аналитическое решение электростатической задачи для тороидальной геометрии разрабатывалось ранее на кафедре физической химии СПбГУ и было использовано в данной работе для описания перфорации бислоя в рамках молекулярно-термодинамической модели агрегации.

Новизна работы заключается в том, что в ней перфорация бислоя впервые рассматривается как трехмерный объект, в то время как предложенные до настоящего времени молекулярно-термодинамические модели рассматривали либо двумерный образ поры в заряженной плоскости, либо использовали разложение электростатической свободной энергии по кривизне, ограничиваясь слабо искривленными агрегатами.

Построенная в работе молекулярно-термодинамическая модель позволила описать различные полиморфные превращения агрегатов в растворе ионного ПАВ (переходы от неперфорированного к перфорированному бислою, образование биконтинуальной структуры и переходы между неразветвленными и разветвленными червеобразными мицеллами) и предложить молекулярный механизм стабилизации перфорации за счет выпукло-вогнутой геометрии тороидального края. Таким образом, предлагаемая модель существенно расширяет возможности существующих молекулярно-термодинамических подходов. Эти возможности проиллюстрированы в работе предсказанием зон стабильности агрегатов различной геометрии для водно-солевых растворов ПАВ алкилтриметиламмониевого ряда как функции температуры, концентрации добавленной соли, а также молекулярных параметров ПАВ: длины углеводородного хвоста и



эффективного сечения полярной головной группы. Предсказанные диаграммы находятся в качественном согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Значительная часть работы посвящена исследованию электростатической задачи численными методами с целью проверки адекватности аналитического описания в рамках молекулярно-термодинамической модели и оценки границ ее применимости. Для этого в работе используется программный комплекс COMSOLMULTIPHYSICS. Ряд результатов, полученных в этой части работы, представляет самостоятельный интерес. В частности, было показано, что для систем ионных ПАВ влияние заряженных краев бислоя на электростатический потенциал внутри поры становится настолько сильным по мере увеличения радиуса поры, что качественно меняет угловую зависимость поверхностного потенциала. Этот результат указывает на необходимость тщательной проверки общепринятого допущения об аддитивности электростатических вкладов отдельных частей агрегата, которое используется в классических моделях мицеллообразования.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе используется линеаризованное уравнение Пуассона-Больцмана, при этом такая линеаризация правомочна только при низких значениях электростатического потенциала. Однако, как показывают, в том числе, и численные расчеты, потенциал внутри поры может быть довольно высоким. Поэтому имело бы смысл обсудить возможности распространения предлагаемого в работе подхода на использование нелинеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана.

2. На странице 4 Введения упоминается компьютерное моделирование процессов формирования пор в липидных мембранах, которые автором названы "ионными каналами", что не совсем верно, поскольку данный термин обычно используется для специализированных мембранных белков. При этом работа, на которую приведена ссылка, посвящена электропорации и не является, на мой взгляд, репрезентативной в данной области исследований. Кроме того, из текста работы не всегда понятно, являются ли термины "перфорация" и "пора" разными названиями одного и того же объекта/явления.

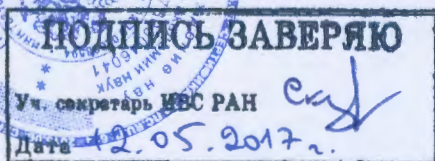
3. В работе встречаются немногочисленные стилистические ошибки и жаргонизмы. Так, на странице 29 можно прочесть: "электростатика для тора побеждает деформацию". Кроме того, хотелось бы, чтобы автором использовалось слово "вклад" при описании различных компонент, входящих в свободную энергию (см. подписи к Рисункам 9-11).

Указанные замечания несколько не умаляют общего положительного впечатления от работы. Работа хорошо структурирована, написана ясным языком, формулировка темы работы вполне соответствует ее содержанию, достоверность и обоснованность сделанных выводов сомнений не вызывает. Считаю, что работа Емельяновой Ксении Александровны безусловно заслуживает оценки "отлично".

12 мая 2017 года

ведущий научный сотрудник  
Института высокомолекулярных соединений РАН  
д.ф.-м.н., профессор РАН

Гуртовенко Андрей Алексеевич





## Согласие

### на обработку персональных данных

Я, Гуртовенко Андрей Алексеевич, даю согласие на обработку своих персональных данных оператору - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (далее - СПбГУ), 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9, на следующих условиях:

1. Оператор осуществляет обработку персональных данных исключительно в связи с осуществлением рецензирования и проведения защиты выпускных квалификационных работ обучающихся СПбГУ в целях реализации принципа открытости образовательной деятельности.

2. Перечень персональных данных, передаваемых Оператору на обработку:

- фамилия, имя, отчество: Гуртовенко Андрей Алексеевич
- место работы, должность: Институт высокомолекулярных соединений РАН, ведущий научный сотрудник.
- ученая степень и звание (при наличии): д.ф.-м.н., профессор РАН.
- контактный телефон и адрес электронной почты: 3285601, a.gurtovenko@gmail.com

3. Оператор имеет право на обработку персональных данных, то есть совершение, в том числе, следующих действий: обработку (включая сбор, систематизацию, накопление, хранение, уточнение (обновление, изменение), использование, обезличивание, блокирование, уничтожение персональных данных).

4. Данным заявлением разрешаю считать общедоступными, в том числе выставлять в сети Интернет, следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество, место работы, должность, ученая степень и звание (при наличии).

5. Обработка персональных данных осуществляется оператором в соответствии с нормами Федерального закона от 27.07.2006 № 152-ФЗ "О персональных данных" и смешанным способом.

6. Срок действия данного Согласия не ограничен.

<<12>> мая 2017г.

*Л. А.*

