ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Томилина Феликса Николаевича «Взаимосвязь структуры и физических свойств функциональных систем био- и наносенсорики», представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния

В настоящее время в области функциональных материалов значительное внимание уделяется теоретическим и экспериментальным исследованиям по получению материалов с заданными свойствами. Данные исследования являются важной задачей физики конденсированного состояния и представляют интерес как для фундаментальной, так и прикладной науки. Функциональные материалы обладают широким набором уникальных оптических и светоизлучающих, магнитных и электрических, химических и биологических свойств. Фундаментальные исследования атомной и электронной структуры функциональных материалов с помощью современных методов вычислительной квантовой химии позволяет разобраться с природой наблюдаемых в них физических явлений, выявить закономерности, влияющие на изменение свойств материалов и, на следующем этапе, перейти к синтезу материалов с заданными свойствами. Таким образом, развитие современных вычислительных методов квантовой химии позволяет не проводить множество дорогостоящих и долгосрочных экспериментов, и, тем самым, сократить время между фундаментальной идеей, синтезом и практической реализацией новых материалов. Это во многом объясняет важность и востребованность развития расчётных методов в современной физике конденсированных сред. Результаты таких исследований отражены в настоящей диссертационной работе.

Актуальность темы диссертации не вызывает сомнений, поскольку на сегодняшний день важной задачей современного материаловедения является получение новых наноматериалов, обладающих наперёд заданными физическими свойствами. Исследования электронных и спектральных характеристик таких материалов открывают новые возможности для создания соединений, обладающих набором уникальных свойств. Для понимания процессов, приводящих к появлению тех или иных свойств материала, необходимой информацией являются фундаментальные знания об их атомной структуре, стабильности, электронной структуре и оптических спектров. Ряд исследований выполнен совместно с экспериментаторами из различных областей физики, химии, биофизики и медицины, тем самым актуальность исследований не вызывает сомнений. **Достоверность** основных положений и выводов диссертации обусловлена обоснованностью построенных моделей, логической непротиворечивостью исходных физических представлений, а также соблюдением пределом применимости используемых приближений. Для получения результатов были применены различные программные пакеты, которые на протяжении многих лет является стандартами в теоретических расчётах. **Практическая значимость** диссертационной работы заключается в перспективе применения полученных результатов в таких областях как медицина, спинтроника, биология и др. Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть применены для целенаправленного синтеза объектов,

Вх. № 287-03/6224/46
от 18.04.2024 г

имеющих биомедицинское значение, а также для создания новых сенсорных устройств и модификации имеющихся устройств спинтроники.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения. Работа изложена на 312 страницах, содержит 93 рисунка, 19 таблиц и список литературы из 469 наименований.

Диссертационная работа отвечает заявленной специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния и согласуется с пунктом 1, 2 и 4, паспорта специальности 1.3.8.

Первая глава посвящена методам и подходам, используемым в работе.

Вторая глава посвящена флуоресцеиновым и флуореновым красителям. В процессе многоступенчатой диссоциации происходит образование разнообразных ионных и таутомерных форм в широком интервале pH, что создаёт определенные трудности с их идентификацией. Для преодоления данных трудностей в работе найден оптимальный по результативности квантовохимический способ расчета молекулы флуоресцеина. При определении количества флуоресцирующих ионных форм использован анализ распределения положения электронного перехода в широком диапазоне pH. Для выбора реализуемых экспериментально наборов таутомерных форм был использован метод линейной регрессии положения максимумов поглощения и испускания экспериментальных и рассчитанных электронных переходов. Найденная линейная регрессия может быть использована для расшифровки сложных профилей спектров, касающихся выбора таутомерных форм и экспериментальных значений электронных переходов. Данный подход был апробирован при изучении спектральных свойства ионных форм эозина и эритрозина – галогензамещенных форм флуоресцеина. Далее в главе шла работа с такими светоизлучающими полимерами как сополифлуорены. Стояла актуальная задача в исследовании оптических свойств эффективно люминесцирующих сопряженных сополимеров на основе флуорена. Далее данный подход применялся к анализу влияния органических лигандов в новом металлорганическом люминофоре *транс*-$[Pb(DMTU\text{-}S)_4Cl_2]$.

Третья глава посвящена исследованию водорастворимых производных металлофуллеренов, содержащие атомы гадолиния. В работе рассчитаны молекулярные структуры фуллерена C_{82}, эндоэдрального комплекса $Gd@C_{82}$ и молекул фуллеренолов с общей формулой $Gd@C_{82}O_xH_y$. При этом структуры металлофуллеренолов представлены двух видов: структуры обладают целым углеродным каркасом, на который прикреплены гидроксильные и эпоксидные группы и с нарушенным углеродным каркасом (которые были предложены в качестве модели). Для полученных структур были рассчитаны ИК спектры, которые сопоставлялись с экспериментальными данными. Было показано, что именно для модели с нарушенным углеродным каркасом, рассчитанный ИК спектр согласуется с экспериментальными данным, в отличие от «классического» фуллеренола.

Четвертая глава включает в себя комплексное исследование поведения лесных вредоносных насекомых посредством анализа молекул феромонов с помощью теории функционала плотности. Стояла задача оценить устойчивость феромонов к воздействию различных факторов среды с помощью расчета спектральных характеристик молекул

насекомых-вредителей. Полученные результаты сопоставлены с особенностями поведения насекомых.

Пятая глава посвящена исследованию фотофизических процессов фотопротеинов теоретическими методами. Пространственная структура белка обеспечивает информацию только о статическом состоянии системы, в то время как изменения структуры, связанные с протеканием реакций, остаются неизвестными. Для решения данной проблемы применялись современные методы. Выработанный подход для расчета больших систем с детальным исследованием активного центра молекул позволяет на хорошем теоретическом уровне проанализировать атомную и электронную структуры системы, а также, в будущем, моделировать возможные химические превращение, которые происходят в активном центре. Смоделирован процесс образования комплекса с переносом протона, который, образуется при биолюминесценции Ca^{2+}-регулируемых фотопротеинов. Предложен механизм образования фотопротеина обелина. Далее в работе характеризовали УФ-флуоресценции разряженных фотобелков и определили фрагменты, ответственных за испускание УФ-излучения. Оценено влияние конформации субстратов в активном центре на спектральные свойства.

В шестой главе диссертации обсуждаются биополимеры па основе нуклеиновых кислот – аптамеры. Связывание аптамера зависит от его трёхмерной структуры. Проблема в том, что трёхмерная структура аптамера не может быть напрямую экстраполирована из его нуклеотидной последовательности или его вторичной структуры. Чтобы понять молекулярную основу образования комплекса, знание о пространственной конформации основного аптамера очень желательно, но часто недоступно из-за ограничений аналитических методов структурного анализа. В работе предложен подход, основанный на малоугловом рентгеновском рассеянии, который позволяет восстанавливать атомную структуру аптамеров в растворе без кристаллизации, необходимой для дифракции рентгеновских лучей. Далее автор приводит ряд применений данного подхода для решения практических задач. Например, представлен дизайн аптамеров против SARS-COV-2. Далее проведено исследование комплекса арабиногалактана с аптамером и лекарственными средствами.

В **заключении** диссертационной работы приведены основные результаты и выводы.

Несмотря на большое количество оригинальных и важных результатов, диссертационная работа не лишена недостатков. **В качестве замечаний** по диссертационной работе можно отметить следующее:

1. Непонятен вывод на стр. 68 «Для дианиона при переходе с HOMO на LUMO орбиталь не происходит перемещение электронной плотности, а значит, не наблюдаются процессы с переносом заряда. Моноанион II и дианион имеют высокую силу осциллятора (больше 1) что также говорит о локальности оптических переходов и о потенциальном высоком квантовом выходе. Все рассчитанные структуры меняют атомную структуру при переходе в равновесное возбуждённое состояние. Наибольшая разница между геометрией молекулы в основном и возбуждённом состоянии заметна у хиноида и моноаниона II у которых происходит поворот карбоксильной группы относительно моноцикла 1, при этом моноцикл 1 поворачивается относительно

трицикла. Это может быть объяснением того, что моноанион II и хиноид красителей имеют самую длинноволновую флуоресценцию.»

2. В Главе 3 проводится моделирование атомной структуры фуллеренолов с цельным и разрушенным углеродным каркасом. Оценивалась ли энергетика структур фуллеренолов в зависимости от концентрации и относительного расположения гидроксильных и эпоксидных групп?
3. Как влияет концентрация адсорбированных групп на стабильность фуллеренолов? Как полученные данные коррелируют с имеющимися литературными данными? Какие фуллеренолы наблюдались экспериментально?
4. Есть ли сравнение по реакционной способности фуллеренолов с другими известными материалами? В чем их преимущество?
5. Можно ли сказать, что фуллеренолы являются аналогом оксида графена? Возможно ли проводит восстановление фуллеренолов до фуллеренов без разрушения структуры? Обратим ли процесс функционализации фуллеренов?
6. Глава 4: Как оценивался дипольный момент молекул феромонов?

Также в диссертационной работе присутствует ряд небольших замечаний и недочётов:

1. Глава 3 посвящена наноструктурам на основе углерода. Во введение (п. 3.1.) упоминаются такие структуры, как карбин и фуллерен, однако в ходе упоминаний о карбине не указаны ссылки на первые работы по синтезу, выполненные Советскими учеными из ИНЭОС РАН (В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев, “О синтезе и свойствах полиацетилена”, Докл. АН СССР, 136:6 (1961), 1342–1344).
2. Стр. 42 – «Поглощение и испускание света хорошо иллюстрирует диаграмма Яблонского» – Можно было бы привести эту диаграмма для наглядности.
3. Чрезмерное употребление таких неоднозначных и неопределенных слов и сочетаний как «довольно большое расстояние, довольно сложная структура, довольно низки, относительно простая структура, относительно агрессивные условия и др.». Наиболее удачное решение этой неточности – это привести сравнение, довольно большое, по сравнению с чем? Довольно сложная структура ДНК – по сравнению с чем?
4. На рис. 2.10 отсутствуют обозначения S1*, тогда как в тексте и в подписи к рисунку оно имеется.
5. Рисунок 4.8 - Атомная и электронная структура молекулы феромонов в основном и возбуждённом состоянии, не представлена электронная структура.
6. Сильно не хватает ссылок на литературные данные в подписях к рисункам. При прочтении е всегда остается понятным, получены ли экспериментальные данные совместно с диссертантом или же это сторонние данные.
7. Также непривычным остается структура диссертации, в ходе прочтения сложно выделить литературный обзор от результатов, выносимых на защиту диссертантом
8. Также в тексте присутствуют опечатки и орфографические ошибки. Однако сложно себе представить, чтобы в таком объёмном труде не было бы ни одной опечатки.

Тем не менее, представленные замечания не снижают общую значимость представленных результатов и выводов. Представленная диссертационная работа является оригинальным и законченным научным трудом. Полученные результаты являются новыми и представляют научный интерес. Актуальность, практическая значимость, новизна диссертационной работы, а также личный вклад автора и достоверность полученных результатов не вызывают сомнения. Основные результаты диссертационной работы неоднократно обсуждались на научных семинарах, докладывались на российских и международных конференциях, опубликованы в статьях в научных изданиях, входящих в список, рекомендованный ВАК РФ. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Ф.Н. Томилина «Взаимосвязь структуры и физических свойств функциональных систем био- и наносенсорики» соответствует всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (пункты 9-14 Положения о порядке присуждения учёных степеней от 24.09.2013 г. № 842), а её автор заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, заведующий центром «Компьютерного моделирования неорганических и композитных наноразмерных материалов», Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

10.04.2024 Квашнин Дмитрий Геннадьевич

Подпись Д.Г. Квашнина удостоверяю

Учёный секретарь, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, кандидат биологических наук.

10.04.2024 Скалацкая Светлана Ивановна

Сведения об официальном оппоненте

Квашнин Дмитрий Геннадьевич

Почтовый адрес: 119334, Москва, ул. Косыгина 4, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Центр «Компьютерного моделирования неорганических и композитных наноразмерных материалов».

Тел.: +7(916) 236-75-35

эл. почта: dgkvashnin@phystech.edu

Учёная степень: доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Учёное звание: доцент.

Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), центр «Компьютерного моделирования неорганических и композитных наноразмерных материалов».

Должность: ведущий научный сотрудник, заведующий центром «Компьютерного моделирования неорганических и композитных наноразмерных материалов».

Список работ по теме диссертации за последние пять лет

2020-2024 **(не менее 5 не более 15 работ)**

1. Chepkasov I.V., Kvashnin A.G., Radina A.D., Matsokin N.A., Jalolov F.N., Kvashnin D.G., Oganov A.R., Dashevsky Z. Origin of brittle behavior of doped PbTe-based thermoelectric materials. Applied Physics Letters, 2024. Vol. 124, № 2. P. 022104.

2. Kvashnin D.G., Baidyshev V.S. Study of formation and properties of F4TCNQ/MoS2 heterostructures with point defects driven by DFT and neural network potential. FlatChem, 2023. Vol. 42. P. 100585.

3. Kumar S., Dmitrieva V.A., Meng G., Evlashin S.A., Sukhanova E.V., Kvashnin D.G., Popov Z.I., Bannov A.G., Fedorov F.S., Nasibulin A.G. Structured Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Interfaces for Improved NO2 Sensing. ACS Appl. Nano Mater. American Chemical Society, 2023. Vol. 6, № 15. P. 14083–14093.

4. Zhang C., Korovina A.V., Firestein K.L., Fernando J.F.S., Lewis C.-E., Kvashnin D.G., Golberg D.V. Optoelectronic and Optomechanical Properties of Few-Atomic-Layer Black Phosphorus Nanoflakes as Revealed by In Situ TEM. Small, P. 2302455 (2023)

5. D.-M. Tang, S.V. Erohin, D.G. Kvashnin, V.A. Demin, O. Cretu, S. Jiang, L. Zhang, P.-X. Hou, G. Chen, D.N. Futaba, Y. Zheng, R. Xiang, X. Zhou, F.-C. Hsia, N. Kawamoto, M. Mitome, Y. Nemoto, F. Uesugi, M. Takeguchi, S. Maruyama, H.-M. Cheng, Y. Bando, C. Liu, P.B. Sorokin, D. Golberg, Semiconductor nanochannels in metallic carbon nanotubes by thermomechanical chirality alteration. Science, 374 (2021) 1616–1620. doi.org/10.1126/science.abi8884.

6. Z.I. Popov, E.V. Sukhanova, D.G. Kvashnin, Metallocene inspired 2D metal intercalated carbon allotropes: Stability and properties via DFT calculations. Carbon, 184 (2021) 714–720. doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.074.

7. N. Kamanina, K. Borodianskiy, D. Kvashnin, Surface Heterostructure of Aluminum with Carbon Nanotubes Obtained by Laser-Oriented Deposition. Coatings, 11 (2021) 674. doi.org/10.3390/coatings11060674.

8. L.A. Chernozatonskii, A.A. Artyukh, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, Mechanical Engineering Effect in Electronic and Optical Properties of Graphene Nanomeshes, ACS Applied Materials & Interfaces, 12 (2020) 55189–55194. doi.org/10.1021/acsami.0c17060.

9. E.V. Sukhanova, D.G. Kvashnin, Z.I. Popov, Induced Spin Polarization in Graphene via Interaction with Halogen Doped MoS_2 and $MoSe_2$ Monolayers by DFT Calculations. Nanoscale, 12 (2020) 23248–23258. doi.org/10.1039/D0NR06287A.

Доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, заведующий центром «Компьютерного моделирования неорганических и композитных наноразмерных материалов», Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

10.04.2024 Квашнин Дмитрий Геннадьевич

Подпись Д.Г. Квашнина удостоверяю

Учёный секретарь, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, кандидат биологических наук

10.04.2024 Скалацкая Светлана Ивановна