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

Диссертационная работа Ф.Н. Томилина посвящена изучению свойств органических красителей и светоизлучающих полимеров, водорастворимых металлофуллеренов, феромонов насекомых, фотопротеинов и искусственных биополимеров на основе нуклеиновых кислот. Материалы на основе данных веществ находят применение в оптике, в качестве органических светодиодов (OLED), электронике, катализе, экологии, медицине и в нано- и биосенсорике. Это определяет актуальность исследований. В работе исследовались физические свойства функциональных систем на основе стандартного метода теории функционала плотности. Проведённые теоретические расчёты находятся в согласии с имеющимися экспериментальными данными, что подтверждает адекватность применяемых методов и подходов. Результаты диссертационной работы значимы и привели к новым знаниям о механизмах свойств молекулярных функциональных материалов и могут способствовать решению практических задач оптоэлектроники, сенсорики и биомедицинских приложений.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 312 страницах, включая 93 рисунка и 19 таблиц. В списке литературы – 469 наименований.

Работа построена традиционно. **Первая глава** даёт краткий обзор методов. **Вторая глава** посвящена флуоресцеиновым и флуореновым красителям, предлагая подход к определению оптических характеристик органических красителей. Найдена корреляция между расчётными и экспериментальными спектрами поглощения и флуоресценции для различных таутомерных форм, которая затем была использована для идентификации других протолитических форм в спектрах поглощения и флуоресценции эозина и эритрозина. Исследованы влияние на спектральные свойства сопряжения в цепи молекул сополифлуорена. **В третьей главе** описаны исследования водорастворимых производных металлофуллеренов, содержащих гадолиний, направленные на определение их антиоксидантных свойств. Эти соединения – перспективные кандидаты для новых контрастных агентов, используемых в магнитно-резонансной томографии для выявления онкологических проявлений на ранней стадии. Предложены модели молекул фуллеренолов с различным содержанием функциональных групп на поверхности. **Четвёртая глава** посвящена оригинальному анализу поведения насекомых путём квантовохимического анализа характеристик молекул феромонов и сопоставления результатов с экспериментальной информацией по известными видами

Вх. № 287-03/6224/60
от 06.05.2024 г.

насекомых. Это важно для контроля численности популяций насекомых-вредителей и для борьбы с ними в лесном хозяйстве. Для понимания коммуникации насекомых необходимо знание механизмов дезактивации феромонных молекул в воздухе. Установлены детали уменьшения энергии активации реакции и исчезновения энергетического барьера, как характеристик способности исследуемых соединений взаимодействовать с веществами, содержащимися в воздухе. Найдена корреляция между расчётными данными и наблюдениями о характерном времени жизни феромонов. **В пятой главе** проанализированы процессы биолюминесценции в белке обелине – регулируемом ярко-биолюминесцентном фотопротеине из Obelia Longissima. Окислительное декарбоксилирование целентеразина в обелине проходит несколько стадий и приводит к конечному продукту целентерамиду. В работе смоделирован процесс флуоресценции и проверены возможные ионные формы целентерамида, для которых рассчитаны спектры поглощения и флуоресценции. Процесс флуоресценции Ca^{2+}-разряженного обелина объяснён перемещением протона от кислорода фенольной группы целентерамида до азота ближайшего гистидина. Высказано предположение, что аналогичный процесс имеет место и при биолюминесцентной реакции других фотопротеинов. Охарактеризована УФ-флуоресценция разряженных фотобелков и определены фрагменты, ответственные за эмиссию УФ-излучения. **В шестой главе** исследованы аптамеры это биополимеры на основе нуклеиновых кислот. Новое направление связано с прогрессом в создании лекарственных средств и методов их доставки. Для определения 3D структуры этих биомолекул эффективно применение малоуглового рентгеновского рассеяния. В работе предложен подход, который позволяет находить атомную структуру аптамеров в физиологических условиях в растворе на основе малоуглового рассеяния и методов молекулярного моделирования. Далее показано практическое применение. Представлен общий подход для дизайна аптамеров против возможных вирусов. Исследована структура конъюгатов арабиногалактана с аптамерами и возможными лекарственными средствами. **Заключение** содержит основные результаты диссертационной работы.

Результаты проведённых Ф.Н. Томилиным расчётов находятся, в целом, в согласии с имеющимися экспериментальными данными. Новизна полученных в диссертации результатов следует из сравнения с работами других авторов и подтверждается фактом их публикации в ведущих рецензируемых научных журналах. Достоверность результатов и обоснованность выводов, представленных в диссертации Ф.Н. Томилина, обеспечена используемыми теоретическими подходами и методами.

Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых журналах: по материалам диссертации опубликована 28 печатных работ, в изданиях, рекомендованных ВАК РФ; 2 монографии, одна глава в монографии; 41 тезисов докладов.

Все результаты, представленные в диссертации, получены автором, либо при его непосредственном участии. Диссертация написана достаточно ясно, каждая глава содержит необходимый обзор и анализ литературных источников, необходимо отметить большой объём аналитической и вычислительной работы.

Вместе с тем, разумеется, при прочтении работы возникло несколько вопросов и замечаний:

1. Одним из наиболее часто используемых методов данной работы является структурная оптимизация. При этом многие элементы являются легкими, а значит для них возможны эффекты, связанные с нулевыми квантовыми колебаниями атомов. Из текста диссертации не понятно, учитывалось ли наличие подобных колебаний (например, вклад в полную энергию) в расчетах и насколько важным (необходимым) является их рассмотрение?
2. В физике сверхпроводников достаточно распространённым является понятие рэттлинга (rattling), когда один из ионов находится в большой полости и, будучи слабосвязанным с окружением, может постоянно вибрировать (очень похоже на погремушку; отсюда и название). В результате в фононном спектре и теплопроводности (а также очень часто в теплоемкости) наблюдаются соответствующие аномалии. Случай с атомами Gd внутри фуллеренолов очень напоминает данную ситуацию. В связи с этим вопрос – не имеет ли место явление рэттлинга в металлофуллеренолах и нельзя ли их обнаруживать по характерным фононным частотам, связанным с рэттлингом?
3. Один из методов, использованных в работе, изложен в слишком сокращенном варианте, из текста параграфа 1.3 сложно понять суть метода (или методов?) молекулярной механики. К тому же в этом параграфе нет ни одной ссылки.

Также имеется несколько замечаний “косметического характера”:

А) Стр. 23 “… а кинетическая энергия записывается в предположении, что электроны не взаимодействуют.” Разве может кинетическая энергия учитывать потенциальные вклады?

Б) Иногда для имен и фамилий авторов используется латиница (см., например, стр. 70, Marcellin Berthelot), а когда-то кириллица (например, стр. 96, Чианг).

В) В тексте используются жаргонизмы. Один из наиболее частых – “обмен”. Например, фраза “… антиферромагнитного внутримолекулярного обмена”, конечно, должна быть заменена на “… антиферромагнитного внутримолекулярного обменного взаимодействия”.

Сделанные замечания не влияют на общую позитивную оценки диссертации Ф.Н. Томилина, являющейся самостоятельным и законченным научным исследованием, в котором современные теоретические положения в области физики конденсированных сред

нашли применение для исследования практически важных функциональных систем. Совокупность полученных в диссертационной работе результатов можно квалифицировать как научное достижение. Диссертация отвечает заявленной специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния.

Полученные результаты являются новыми и представляют научный и практический интерес. Актуальность, практическая значимость, новизна и достоверность полученных результатов диссертационной работы, а также личный вклад автора сомнений не вызывают. Результаты диссертационной работы обсуждались на научных семинарах, докладывались на российских и международных конференциях, опубликованы в престижных научных журналах, входящих в список, рекомендованный ВАК РФ. Диссертационная работа аккуратно оформлена, материал представлен понятно и логически последовательно. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа «Взаимосвязь структуры и физических свойств функциональных систем био- и наносенсорики» удовлетворяет всем требованиям Положения ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Томилин Феликс Николаевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий Лабораторией теории низкоразмерных спиновых систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

03.05.2024 Стрельцов Сергей Владимирович

Подпись Стрельцова С.В. заверяю:

«03» мая 2024 г.

Подпись Стрельцова С.В. заверяю
Ученый секретарь ИФМ УрО РАН
И.Ю. Арапова
«03» мая 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте

Стрельцов Сергей Владимирович

Почтовый адрес: 620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18. ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УО РАН, Лаборатория теории низкоразмерных спиновых систем.

E-mail: streltsov.s@gmail.com

Тел.: +7-902-2629-156

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

Учёное звание: член-корреспондент РАН, профессор РАН.

Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория теории низкоразмерных спиновых систем (ИФМ УрО РАН).

Должность: главный научный сотрудник, Заведующий лабораторией теории низкоразмерных спиновых систем

Список работ по теме диссертации за последние пять лет

1. Rattling Phonon Modes in Quadruple Perovskites / Z. V. Pchelkina, E. V. Komleva, V. Yu. Irkhin, Y. Long, S. V. Streltsov. – Текст: непосредственный // JETP Letters. — 2023. — V. 118. — P. 738—741

2. Magnetic Anisotropy of Single-Ion Magnet (PPh4)2 [ReF6]·2H2O / L.S. Taran, V.Y. Elfimova, S.V. Streltsov. – Текст: непосредственный // JETP Letters. — 2023. — V. 117. — P. 606—611.

3. Tunable single-atomic charges on a cleaved intercalated transition metal dichalcogenide / S. Lim, Sh. Pan, K. Wang, A.V. Ushakov, E.V. Sukhanova, Z.I. Popov, D.G. Kvashnin, S.V. Streltsov, S.-W. Cheong. – Текст: непосредственный // Nano Letters. — 2022. — V. 22. — P. 1812—1817

4. Interplay of the Jahn-Teller effect and spin-orbit coupling: The case of trigonal vibrations / Sergey V. Streltsov, Fedor V. Temnikov, Kliment I. Kugel, Daniel I. Khomskii. – Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2022. — V. 105. — P. 205142—205151.

5. Na9Bi5Os3O24: A Diamagnetic Oxide Featuring a Pronouncedly Jahn–Teller-Compressed Octahedral Coordination of Osmium(VI) / G.S. Thakur, H. Reuter, A.V. Ushakov, G. Gallo, J. Nuss,

R.E. Dinnebier, S.V. Streltsov, D.I. Khomskii, M. Jansen. – Текст: непосредственный // Angewandte Chemie - International Edition. — 2021. — V. 60. — P. 16500—16505.

6. Orbital effects in solids: basics, recent progress and opportunities / D.I. Khomskii, S.V. Streltsov. – Текст: непосредственный // Chemical Reviews. — 2021. — V. 121. — P. 2992—3029

Доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий Лабораторией теории низкоразмерных спиновых систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

03.05.2024 Стрельцов Сергей Владимирович

Подпись Стрельцова С.В. заверяю
«03» мая 2024 г.

Подпись Стрельцова С.В.
заверяю
Ученый секретарь ИФМ УрО РАН
И.Ю. Арапова
«03» мая 2024 г.