

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук
(ИВС РАН)

В.О. Большой пр., д.31, г.Санкт-Петербург, 199004
телефон (812) 323-74-07, факс (812) 328-68-69

e-mail: imc@hq.macro.ru

ОГРН 1037800046041 ИНН/КПП 7801003479/780101001



Врио. директора ИВС РАН
чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор

Панарин Е. Ф.

« 2 » 12 2014г.

2 декабря 2014г. № 2171/у - 277
На № _____

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу БАБИНЦЕВА
Ильи Александровича «Исследование кинетики
мицеллообразования и релаксации сферических и цилиндрически
мицелл на основе уравнения Беккера-Дёринга», представленную
на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика

Диссертационная работа И. А. Бабинцева посвящена исследованию ряда актуальных вопросов о равновесных и кинетических свойствах мицеллярных систем со сферическими, цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Проводится изучение численного решения системы уравнений Беккера-Дёринга в линеаризованной и нелинеаризованной формах с модельными коэффициентами присоединения мономеров к агрегатам и модельными выражениями для работы агрегации. Изучается спектр характерных времен и мод релаксации мицеллярных систем, поведение концентрации мономеров и полных концентраций сферических и цилиндрических мицелл. Исследуются различные начальные условия: от малых возмущений равновесного состояния изначально мицеллярного раствора до начального неравновесного состояния, соответствующего молекулярному раствору поверхностно-активного вещества.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, дан краткий обзор состояния исследований по теме диссертации, сформулированы цель и конкретные задачи работы.

В первой главе сформулированы кинетические уравнения мицеллообразования, которые представляют собой в случае молекулярного механизма агрегации разностные уравнения Беккера-Дёринга. Рассмотрены термодинамические модели агрегативного равновесия и представлены модели работы агрегации сферических и цилиндрических мицелл. Также представлены диффузионные модели для коэффициентов присоединения мономера к агрегату в системах со сферическими, цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. В конце главы проведена линеаризация системы разностных уравнений Беккера-Дёринга.

Во второй главе исследуется общее кинетическое поведение мицеллярных систем со сферическими мицеллами и влияние различных начальных условий. Собственные значения матрицы коэффициентов линеаризованных кинетических уравнений имеют смысл обратных характерных времен релаксации мицеллярной системы, а собственные вектора связаны с модами релаксации. Это позволило найти полный спектр характерных времен и набор мод релаксации в системах со сферическими мицеллами и сравнить с предсказаниями аналитической теории. Установлено отсутствие вырождения времени быстрой релаксации, которое предсказывала аналитическая теория. Получено хорошее согласие результатов численных расчетов и аналитической теории даже при концентрациях ниже критической, что существенно расширило область применимости аналитической теории. Вычисления при разных моделях коэффициентов присоединения показали слабую зависимость характерных времен от явного вида зависимости коэффициентов от числа агрегации. Проведенное численное решение уравнений Беккера-Дёринга при различных начальных условиях сделало возможным определение концентраций

агрегатов для всех чисел агрегации. Это позволило подтвердить предположение аналитической теории об установлении квазиравновесного распределения в мицеллярной области чисел агрегации в конце стадии быстрой релаксации и проследить эволюцию концентрации мономеров и полной концентрации агрегатов.

В третьей главе исследуются мицеллярные системы в присутствии малых неустойчивых сферических агрегатов и устойчивых цилиндрических мицелл. Как и в предыдущей главе, был вычислен спектр матрицы коэффициентов линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга. Полученные результаты подтвердили правильность аналитической теории медленной релаксации не только в области концентраций выше критической концентрации мицеллообразования, но и в ее окрестности, что расширило область применимости аналитической теории медленной релаксации. Также анализ численного решения линеаризованных уравнений Беккера-Деринга показал отсутствие вырождения собственного значения матрицы, связанного со временем быстрой релаксации, которое предсказывала аналитическая теория. Показано, что наличие широкого спектра чисел агрегации цилиндрических мицелл приводит к существенному увеличению времени быстрой релаксации. Численное решение нелинейных уравнений Беккера-Дёринга при различных начальных условиях показало возможность немонотонного характера релаксации. Несмотря на это, аналитическая теория нелинейной релаксации хорошо описывает концентрацию мономеров как функцию времени на стадиях быстрой и медленной релаксации.

Четвертая глава посвящена расчетам динамики мицеллярных систем с сосуществующими устойчивыми сферическими и цилиндрическими мицеллами. Как и в предыдущих двух главах был рассчитан спектр характерных времен и набор мод релаксации с помощью матрицы коэффициентов линеаризованных уравнений. Полученные результаты хорошо согласуются с предсказаниями аналитической теории в области ее применимости. Выполнено численное решение нелинейных уравнений

Беккера-Дёринга для случая сильного начального возмущения равновесного состояния. Полученные результаты численного счета показали возможность немонотонного характера релаксации. Несмотря на это, их согласие с результатами нелинейной аналитической теории подтверждает правильность последней. Также численный расчет позволил подтвердить наличие характерных стадий быстрой и медленной релаксации и обнаружить дополнительную промежуточную стадию, на которой происходит выравнивание амплитуд квазиравновесных распределений в областях сферических и цилиндрических мицелл. Это является особенностью систем с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами.

Заключение диссертации представляет собой кратко сформулированные результаты и выводы.

Процессы мицеллообразования и релаксации в мицеллярных системах вызывают значительный практический и теоретический интерес из-за огромного количества технологических применений и своеобразия самого механизма агрегации. Тема исследования стала особенно **актуальной** в последнее время в связи со значительным развитием аналитической теории кинетики мицеллярных систем как в присутствии отдельно сферических, отдельно цилиндрических, так и в присутствии сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл. Мощности современных компьютеров стало достаточно, чтобы реализовать алгоритм численного решения кинетических уравнений. Это позволило проверить правильность предположений аналитической теории и выявить ряд особенностей процесса релаксации, которые аналитическая теория не могла учесть.

Практическая ценность работы заключается в том, что полученные результаты существенно расширяют понимание процессов, происходящих в различных мицеллярных системах. Это понимание необходимо для создания новых поверхностно активных веществ и предсказания их свойств. Материалы работы сильно обогатят учебный теоретический курс по кинетике мицеллообразования.

Научная новизна работы состоит в следующем.

1. С помощью численного анализа модельных нелинейных уравнений Беккера-Дёринга показана возможность немонотонного характера процесса релаксации концентрации мономеров и агрегатов в мицеллярных системах с цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами.
2. Обнаружена промежуточная стадия релаксации, характерная только для систем с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами, на которой происходит установление квазиравновесного распределения во всей мицеллярной области.
3. Установлено, что наличие широкого спектра чисел агрегации цилиндрических мицелл приводит к заметному увеличению времени быстрой релаксации.
4. Показано, что область применимости аналитических теорий шире, чем предполагалось ранее.
5. Выявлен ряд особенностей процесса релаксации, которые были недоступны с применением аналитического подхода.

Полученные результаты и выводы могут быть использованы на физическом и химическом факультетах Санкт-Петербургского государственного университета и Московского государственного университета, в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова, в Лаборатории теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова Объединенного института ядерных исследований и в Институте высокомолекулярных соединений РАН.

Основные научные результаты представлены на 8 международных конференциях и изложены в 9 публикациях, в том числе, 3 статьях в журналах, индексируемых Web of Science.

Опубликованные работы и автореферат диссертации отражают ее содержание.

По диссертации считаем необходимым сделать следующие замечания:

1. В диссертации приведено отношение времен быстрой и медленной релаксации (порядка 10^{-6}), рассчитанных для некоторого набора параметров модели мицеллярной системы. Хотелось бы иметь более явное выражение для этого отношения через параметры модели. Известно, что вероятность преодоления потенциального барьера экспоненциально убывает с ростом его высоты. Как это связано с иерархией времен быстрой и медленной релаксации?
2. В диссертации использовано выражение для работы агрегации в капельной модели сферической мицеллы. Желательно привести физическое обоснование данной модели, в частности, прояснить природу первого слагаемого ($w_1(n-1)^{4/3}$).
3. Отдельные фразы автореферата написаны стилистически небрежно. Нельзя писать, что:

«Главным физическим механизмом агрегации в мицеллы является лиофобный (при участии воды – гидрофобный) эффект, обусловленный тем, что полярные молекулы (в том числе, входящие в головные группы молекул ПАВ) взаимодействуют между собой заметно сильнее, чем неполярные группы, составляющие большую часть молекул ПАВ – неполярные хвосты молекул ПАВ.) В первую очередь, молекулы не могут входить в головные группы других молекул. Само предложение чрезвычайно перегружено.

Отмеченные недостатки не носят принципиальный характер и не ставят под сомнение основные результаты, полученные в работе.

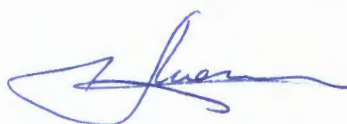
Характеризуя диссертацию в целом, необходимо отметить, что она является законченной научной работой, выполненной в актуальном направлении.

Таким образом, на основании анализа диссертации считаю, что она удовлетворяет всем требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 Положения о присуждении ученых

степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а сам автор заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика.

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на научном семинаре лаборатории теории и моделирования полимерных систем ИВС РАН 7 ноября 2014 года; настоящий отзыв составлен по результатам данного обсуждения.

Заведующий лабораторией
теории и моделирования полимерных систем,
д.ф.-м.н.



Люлин Сергей Владимирович

02.12.2014

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук

В.О. Большой пр., д.31,
г.Санкт-Петербург, 199004
телефон (812) 323-74-07 , факс (812) 328-68-69
e-mail: imc@hq.macro.ru

