

## Отзыв официального оппонента

*на кандидатскую диссертацию Бабинцева Ильи Александровича «Исследование кинетики мицеллообразования и релаксации сферических и цилиндрических мицелл на основе уравнения Беккера-Дёринга», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика*

Диссертационная работа Бабинцева И. А. посвящена определению равновесных и кинетических свойств мицеллярных систем со сферическими, цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Благодаря широкому практическому применению мицеллярных систем и развитию новых экспериментальных методов для исследования наночастиц и нанодисперсий исследование процессов мицеллообразования и релаксации является актуальной задачей. Существенно расширенная и систематизированная в последнее десятилетие аналитическая кинетическая теория мицеллярных систем требует экспериментальной проверки результатов. На сегодняшний день, однако, экспериментальные методы исследования не достигли уровня необходимого для исследования всей совокупности динамики эволюции таких нанобъектов, как мицеллы. В связи с этим, назрела насущная необходимость в разработке общего численного подхода к исследованию процессов протекающих при мицеллообразовании. Безусловно, поэтому, разработка общего численного подхода к исследованию эволюции мицеллообразования является весьма важной и актуальной проблемой современной физики мицеллярных систем.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав и заключения. Объём работы составляет 110 страниц машинописного текста, включая 45 рисунков и 59 библиографических ссылок.

**Во введении** к диссертационной работе содержится её общая характеристика: обосновывается актуальность выбранной темы, дан краткий обзор состояния исследований по теме диссертации, научная новизна работы, сформулированы цели и задачи работы, описана структура диссертации.

**В первой главе** диссертации соискатель формулирует систему кинетических уравнений, описывающих процесс мицеллообразования. В процессе исследования Бабинцев И.А. вывел ряд новых модельных выражений для работы агрегации мицелл и, определил кинетические коэффициенты присоединения мономеров к мицеллам. В частности, для систем только со сферическими мицеллами им была использована распространенная капельная модель сферической мицеллы. Кинетические коэффициенты рассчитывались исходя из предположения, что рост агрегатов происходит за счет диффузии мономеров к агрегату. Полагается, что, если встреча произошла, то произошло и слияние. В случае образования мицеллы цилиндрической формы для работы агрегации было использовано линейное приближение, которое тем лучше, чем больше мономеров содержит мицелла. Для коэффициентов присоединения была использована формула, отражающая известные асимптотики для больших и малых чисел агрегации. В конце главы проведена линеаризация уравнений Беккера-Деринга. Собственные числа и собственные вектора матрицы коэффициентов линеаризованных уравнений Беккера-Деринга связаны с характерными временами и модами релаксации мицеллярных систем.

**Во второй главе** диссертации автор исследует динамику мицеллярных систем с мицеллами, имеющими сферическую форму. Важным результатом, полученным в этой главе, является то, что соискатель впервые получил полный спектр характерных времен и мод релаксации в процессе мицеллообразования. Именно эти результаты и позволили выявить ряд особенностей процесса релаксации, которые невозможно получить аналитическим путем. В частности, аналитическая теория предсказывает вырождение собственного значения и

скачкообразный переход моды релаксации с одной аналитической моды на другую. Прямой численный расчет, выполненный Бабинцевым И.А., показал, что вырождение отсутствует, а переход происходит непрерывным образом. Хорошее согласие результатов линейной аналитической теории с результатами прямого численного счета было получено и в области концентраций, ниже критической, что расширило область применимости аналитической теории. Также было проведено сравнение характерных времен быстрой и медленной релаксаций при разных моделях коэффициентов присоединения мономера к агрегату, и установлена слабая зависимость результатов от явной зависимости коэффициентов от чисел агрегации. Далее были численно решены нелинейные уравнения Беккера-Деринга, и получены концентрации агрегатов для всех чисел агрегации как функции времени. Это позволило подтвердить правильность предположения аналитической теории об установлении квазиравновесного распределения в конце стадии быстрой релаксации. Также прямой численный расчет концентрации мономеров как функции времени позволил подтвердить правильность нелинейной аналитической теории. Были найдены параметры работы агрегации, при которых аналитическая теория теряет свою применимость.

**В третьей главе** используется подход, развитый в предыдущей главе, к исследованию мицеллярных систем с цилиндрическими мицеллами. Отмечу только новые результаты этой главы. В результате полидисперсности цилиндрических мицелл наблюдается резкое увеличение характерного времени быстрой релаксации. Если для мицеллярных систем со сферическими мицеллами отличие времен быстрой и медленной релаксации составляло шесть порядков величины, то для систем с цилиндрическими мицеллами только два. Еще одним результатом этой главы стал показ возможности немонотонного характера релаксации при сильном начальном возмущении равновесного состояния.

**Четвертая глава** посвящена исследованию кинетических и равновесных свойств мицеллярных систем с одновременно сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Отличительной особенностью таких систем является возможность агрегативного равновесия мицелл обоих видов. Как показано в этой главе, это приводит к появлению новых особенностей процесса релаксации и мицеллообразования. В результате проведения численного решения нелинейных уравнений Беккера-Дёринга было показано, что в конце стадии быстрой релаксации устанавливаются квазиравновесные распределения с разными амплитудами в областях чисел агрегации, соответствующих сферическим и цилиндрическим мицеллам. Появляется новая промежуточная стадия релаксации, в конце которой амплитуды выравниваются по величине и наступает стадия медленной релаксации. Как и в предыдущей главе была показана возможность немонотонного характера процесса релаксации при сильном возмущении равновесного состояния. Несмотря на это нелинейная аналитическая теория хорошо описывает эти процессы. Также показан немонотонный характер процесса мицеллообразования при начальном состоянии мицеллярной системы в виде молекулярного раствора, что ранее не исследовалось аналитическими методами.

**В заключении** приведены основные результаты работы.

К наиболее важным **оригинальным и новым результатам** следует отнести следующие:

- Вычислен спектр соответствующих времен релаксации в широком диапазоне концентраций и проведено сравнение с результатами аналитических теорий. Показано, что область применимости последних шире, чем предполагалось ранее. Установлены ограничения континуального описания кинетики

мицеллообразования.

- Установлено, что в мицеллярной системе со сферическими мицеллами вид полного спектра матрицы коэффициентов линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга малочувствителен к виду коэффициентов присоединения мономеров агрегатами.
- Показано, что наличие широкого спектра размеров цилиндрических мицелл приводит к существенному увеличению времени быстрой релаксации по сравнению со случаем сферических мицелл.
- Подтверждено, что в системах с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами наличие связи между концентрациями сферических и цилиндрических мицелл приводит к появлению дополнительных времен быстрой и медленной релаксации.
- Найдены численные решения уравнений Беккера-Дёринга для случая сильных начальных отклонений от состояния равновесия в системах со сферическими, цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами, описывающие как сам процесс мицеллообразования, так и релаксацию мицеллярных систем. Показано хорошее согласие полученных результатов с результатами аналитических теорий.
- Показано, что существуют начальные условия, приводящие к немонотонному характеру процесса релаксации в системах с цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Объяснены причины этого явления.

Вышесказанное позволяет считать диссертацию завершённой научно-исследовательской работой, которую можно квалифицировать **как решение новой научной задачи.**

**Достоверность** полученных результатов обеспечена хорошей согласованностью представленных в работе результатов с результатами, полученными при помощи других методик.

Результаты диссертации существенно расширяют теоретические представления о процессах релаксации, происходящих в мицеллярных системах, и могут быть использованы при расчете конкретных систем, что свидетельствует о **практической значимости** работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях, семинарах кафедры статистической физики СПбГУ и теоретического отдела ПИЯФ. Содержание диссертационной работы достаточно полно отражено в статьях автора. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации. *Качество оформления работы следует признать хорошим. Диссертация написана хорошим языком, четко и ясно!!*

По содержанию работы имеется **ряд замечаний.**

1. К сожалению, в работе практически отсутствует анализ, а что самое главное, ссылки на работы В.В. Слезова и Ю.П. Шмельцера, выполненные в 1997 - 2001 годах (см. ФТТ 39, 12, 2210 (1997); ФТТ 43, 6, 1101 (1997)) и, посвященные анализу решения уравнения зародышеобразования типа Фоккера-Планка. В этих работах подробно анализируются условия и временные интервалы, при которых возможно отбросить диффузионный член в уравнении Фоккера-Планка.
2. К сожалению, в диссертации, практически отсутствует сравнение результатов, полученных численными и аналитическими методами с экспериментальными данными. Это значительно снижает доказательную базу данной работы.

