



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ АКАДЕМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ —
НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР НАНОТЕХНОЛОГИЙ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

ул. Хлопина, 8, корп. 3, С.-Петербург, 194021
Телефон (факс): (812) 448-69-80 доб. 5740
<http://www.spbau.ru>
ОКПО 59503334, ОГРН 1027802511879
ИНН/КПП 7804161723/780401001

В диссертационный совет:
Д.212.232.24, Санкт-Петербургского
государственного университета

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Бабинцева Ильи Александровича на тему “ Исследование кинетики мицеллообразования и релаксации сферических и цилиндрических мицелл на основе уравнения Беккера-Дёринга ”, представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 - теоретическая физика

Описание процессов образования мицелл поверхностно активных веществ (ПАВ) является важной задачей физики конденсированного состояния. Наиболее важной для практики задачей, по-видимому, является использование ПАВ в качестве моющих средств. Так же похожие задачи возникают при описании процессов формирования биологических мембран, мицеллярного катализа и солубилизации. Исследования процессов образования мицелл представляют собой интерес с точки зрения описания одновременного сосуществования трех различных агрегативных состояний: мономеров, сферических и цилиндрических мицелл. Таким образом, исследование процессов формирования мицелл является **актуальной задачей**, как с практической, так и с фундаментальной точек зрения.

Несмотря на многочисленные аналитические исследования различных научных групп по изучению процессов мицеллообразования, диссертанту удалось получить **ряд новых результатов**. Отметим наиболее значимые из них. В исследовании было показано, что наличие широкого спектра размеров цилиндрических мицелл приводит к существенному увеличению времени

быстрой релаксации по сравнению со случаем сферических мицелл. Так же было показано, 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.

Достоверность полученных результатов обеспечена хорошей согласованностью представленных в работе результатов с аналитическими результатами и использованием многократно апробированных методов вычислительной и математической физики.

Результаты диссертации существенно расширяют теоретические представления о процессах мицеллообразования и релаксации, происходящих в мицеллярных растворах, и могут быть использованы при расчете конкретных мицеллярных систем, что подтверждает **практическую значимость работы**.

По содержанию работы имеются **следующие замечания**:

1) В тексте диссертации не обсуждается сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Все сравнения делаются с аналитическими работами, все результаты представлены в безразмерных переменных. В работе не упоминаются другие системы, которые можно описать похожими уравнениями. Не понятен выбор начального возмущения для исследования процессов мицеллярной релаксации (2.10) $A_n(0) \equiv 1 + 16 \sin\left(\frac{\pi(n-1)}{N-1}\right)$. Совершенно не ясно как такое состояние можно создать в системе.

2) Результат 3 сформулирован шире, чем следует. Фактически в работе проведено сравнение двух моделей, с постоянными значениями коэффициентов присоединения и возрастающими коэффициентами присоединения. Соответствующие формулы приведены на странице 8 автореферата. Однако не ясно, будет ли третий результат работы верен, если коэффициенты присоединения убывают.

При этом в формулах (1.1) – (1.16) предполагается существование максимального размера мицеллы (агрегата), то есть при числах агрегации, больших какого-то значения N , коэффициент присоединения обращается в

ноль, и следовательно, коэффициенты присоединения в какой-то области параметров убывают.

3) На странице 23 в описании методики расчётов сделаны два странных утверждения: "... собственные вектора образуют ортогональный базис для любого вектора $u(t)$..." и "... метод Эйлера был выбран ..., поскольку обладает высокой скоростью вычислений..."

По оформлению диссертации имеются следующие замечания:

а) Стр. 9 . "... c_n – концентрация n –меров...", но "число всех возможных сочетаний мономер – мономер $c_1(c_1-1)/2$ "

б) Стр. 9 в формуле (1.3) у концентрации $c_n(t)$ указан аргумент, а у такой же концентрации c_{n+1} нет.

в) на рис 3.9 и 3.13 легенда накладывается на графики.

Диссертационная работа общим объёмом 110 страниц состоит из введения, четырех содержательных глав, заключения, где сформулированы основные научные результаты, и списка литературы из 59 наименований. Автором опубликовано 3 статьи по теме диссертации. Во введении сформулирована цель исследования и положения, дан обзор литературы по теме.

В первой главе описаны кинетические уравнения, модельные выражения для работы агрегации и коэффициентов присоединения для всех типов, рассматриваемых в работе систем. В частности для систем только со сферическими мицеллами использовалась распространенная капельная модель сферической мицеллы и диффузионные коэффициенты присоединения мономера к агрегату. В работе предполагается, что, если встреча произошла, то произошло и слияние. В случае цилиндрической мицеллы для работы агрегации использовано линейное приближение, которое тем лучше, чем больше мономеров содержит мицелла. Для коэффициентов присоединения использована формула, отражающая известные асимптотики для больших и малых чисел агрегации. В конце главы проведена линеаризация уравнений Беккера-Деринга.

Во второй главе автором исследована динамика мицеллярных систем со сферическими мицеллами. Получен полный спектр характерных времен и мод

релаксации, который позволил выявить ряд особенностей процесса релаксации, недоступный для аналитической теории. В частности аналитическая теория предсказывает вырождение собственного значения и скачкообразный переход моды релаксации с одной аналитической моды на другую. Прямой численный расчет показал, что вырождение отсутствует, а переход происходит непрерывным образом. Показано хорошее согласие результатов линейной аналитической теории с результатами прямого численного счета в области концентраций, ниже критической. Также было проведено сравнение характерных времен быстрой и медленной релаксаций при разных моделях коэффициентов присоединения мономера к агрегату. Далее были численно решены нелинейные уравнения Беккера-Деринга, и получены концентрации агрегатов, 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.

В третьей главе используется подход, развитый в предыдущей главе, к исследованию мицеллярных систем с цилиндрическими мицеллами. Было показано, что для полидисперсных систем, в частности цилиндрических мицелл, время быстрой релаксации сильно возрастает. Так же в этой главе была продемонстрирована немонотонная зависимость концентрации мономеров при сильном начальном возмущении равновесного состояния.

В четвертой главе исследуются кинетические и равновесные свойства мицеллярных систем с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Отличительной особенностью таких систем является возможность агрегативного равновесия мицелл обоих видов. В результате проведения численного решения нелинейных уравнений Беккера-Деринга 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. 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.

Содержание диссертации соответствует выбранной специальности. Автореферат и опубликованные работы правильно и достаточно полно отражают содержание диссертации. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, ее основные результаты опубликованы в рецензируемых журналах и доложены на международных конференциях. Приведенные замечания не отражаются на высокой оценке работы в целом.

Таким образом, диссертация полностью удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02, а её автор Бабинцев Илья Александрович заслуживает присуждения искомой степени.

Официальный оппонент
Ведущий научный сотрудник
Лаборатории физики наноструктур
Академического университета
к.ф.-м.н.

Н. В. Сибирев

Подпись официального оппонента заверяю
проректор Академического университета,
чл.-корр. РАН,



А. Е. Жуков