

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета о диссертации **Ерошкина Юрия Андреевича** на тему: «**Развитие термодинамических и кинетических моделей для мицеллярных систем**», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.3. Теоретическая физика.

Диссертация Ерошкина Юрия Андреевича посвящена разработке новой кинетической теории быстрой релаксации сферических и цилиндрических мицелл. В качестве объекта исследования выбраны растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и диблок-сополимеров, в которых образуются агрегаты сферической и цилиндрической формы. Выяснение кинетики процессов образования и полиморфных превращений мицеллярных агрегатов является одной из актуальных фундаментальных задач теоретической физики и физической химии растворов. Этим определяется **актуальность представленной диссертационной работы**, в которой анализируются спектры времен релаксации мицеллярных систем, предлагаются методы теоретического расчета времен быстрой релаксации.

Диссертационная работа изложена на 110 страницах на русском языке и на 113 страницах на английском языке и включает 5 глав и 2 приложения. **В первой главе** кинетика мицелообразования обсуждается в рамках ступенчатой кинетической модели Беккера-Дёринга, рассматриваются ключевые элементы этой модели – работа образования агрегата и коэффициенты присоединения и различные способы описания этих величин для сферических и цилиндрических мицелл. **Вторая глава** посвящена численному решению линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга. На основании получаемого спектра времен релаксации и анализа соответствующих собственных векторов автор выделяет режимы сверхбыстрой, быстрой и медленной релаксации. Расчеты с использованием обсужденных в первой главе моделей коэффициентов присоединения и работы агрегации проиллюстрированы для сферических и цилиндрических мицелл. Для различных времен релаксации, соответствующих выделенным режимам, демонстрируется поведение собственных векторов как функции числа агрегации. Результаты

подтверждают возможность разделения физически значимых времен релаксации, как для сферических, так и для цилиндрических мицелл. **Третья и четвертая главы** посвящены аналитическим расчетам спектра времен быстрой релаксации для сферических и цилиндрических мицелл, соответственно. **В главе 3** линеаризованные уравнения Беккера-Дёринга переписываются в дифференциальной форме, выводится уравнение для определения собственных значений, отвечающих временам быстрой релаксации, которое названо в диссертации основным уравнением быстрой релаксации. Это уравнение используется для вычисления времен релаксации сферических мицелл в сочетании с тремя различными моделями агрегации. При этом в рамках теории возмущений второго порядка учтено отклонение зависимости работы агрегации от числа агрегации вблизи дна потенциальной ямы от квадратичной, а также поправки, связанные с представлением исходных конечно-разностных уравнений Беккера-Дёринга в дифференциальной форме. Результаты аналитических расчетов наибольшего времени быстрой релаксации сопоставлены с численным решением, проанализирован вклад вычисленных поправок в зависимости от степени мицеллизации для различных моделей работы агрегации сферических мицелл. **В четвертой главе** для цилиндрических мицелл излагается метод аналитического решения линеаризованного дифференциального уравнения Беккера-Дёринга, записанного в форме уравнения Фоккера-Планка. Метод применен для расчетов наибольших времен быстрой релаксации с использованием двух моделей коэффициентов присоединения – линейной и нелинейной относительно числа агрегации. Для широкого диапазона концентрации мономерных молекул ПАВ продемонстрировано хорошее согласие с результатами численного решения линеаризованных конечно-разностных уравнений Беккера-Дёринга. В конце главы автор возвращается к выведенному в главе 3 основному уравнению быстрой релаксации. Вводя представление о потенциале эффективного поля (однозначно определяемого зависимостями работы агрегации и коэффициента присоединения от числа агрегации), автор сводит проблему к известной задаче о движении

квантовой частицы переменной массы в этом поле. Получены изящные аналитические решения, описывающие быструю релаксацию цилиндрических мицелл в терминах функций Эйри. Даны поправки теории возмущений к основному решению; аналитические результаты сопоставлены с численным решением для наиболее длинных времен релаксации и продемонстрировано хорошее согласие для широкого диапазона концентраций ПАВ. **Пятая глава** посвящена дальнейшему развитию метода эффективного потенциала. Сформулирован общий метод решения основного уравнения быстрой релаксации, который не требует гармонической аппроксимации работы агрегации вблизи минимума и применим как к сферическим, так и к цилиндрическим агрегатам. Продemonстрирована работоспособность метода, совпадение получаемых времен быстрой релаксации со спектром матрицы конечно-разностной модели Беккера-Дёринга.

Научная новизна диссертации Ерошкина Ю.А. определяется тем, что ней предложена новая кинетическая теория быстрой релаксации мицеллярных растворов. На основании численного решения конечно-разностных кинетических уравнений Беккера-Дёринга **автором установлено**, что спектре релаксации мицеллярного раствора можно выделить режимы сверхбыстрой, быстрой и медленной релаксации. На основе проведенного анализа моделей свободной энергии агрегации **предложен новый вариант** модели, описывающий плавный переход от сферических к цилиндрическим агрегатам. Для цилиндрических мицелл **разработана новая нелинейная модель** коэффициентов присоединения. **Предложены новые аналитические методы** определения спектров времен быстрой релаксации сферических и цилиндрических мицелл, основанные на представлении в форме дифференциальных уравнений линеаризованной конечно-разностной модели Беккера-Дёринга. **Выведено новое уравнение** для определения собственных значений, отвечающих временам быстрой релаксации. Для определения времен релаксации агрегатов произвольной формы **разработан новый изящный метод** псевдопотенциала.

Практическая ценность диссертационной работы определяется возможностью использования теории для прогноза времен быстрой релаксации для различных моделей агрегатов и обусловлена широким применением мицеллярных растворов в технологических процессах пищевой промышленности, нефтедобычи, косметики, биомедицины и других приложениях, где кинетика образования агрегатов играет важную роль.

Достоверность представленных результатов и обоснованность сделанных выводов не вызывают сомнений.

К безусловным достоинствам диссертации следует отнести ее четкую логическую структуру. Текст написан ясно, хорошим языком, приводятся стройные выводы и доказательства получаемых соотношений, причем наиболее утомительные технические детали вынесены в приложения.

Тем не менее, имеется ряд **вопросов и замечаний**.

1. База разработанной автором теории - кинетическая модель Беккера-Дёринга, кратко представленная в первой главе диссертации. Желательно было бы обсудить в более широком плане ограничения возможностей этой модели при описании кинетики мицеллярных систем, в частности, следствия пренебрежения слиянием и делением агрегатов, происходящим в растворах достаточно длинных цилиндрических мицелл, и обоснованность подхода для моделирования быстрой релаксации. Излишне сжато сформулирован и ряд модельных допущений, вводимых автором диссертации – отсутствие детального объяснения их физического смысла и возможных последствий затрудняет чтение текста. Например: “Предполагая, что коэффициенты испускания не зависят от концентрации мономеров...” - непонятно основание предположения, ведь химический потенциал мономеров в объеме раствора существенно зависит от их концентрации.
2. Поскольку в диссертации ни для какой модели не приводится весь найденный спектр собственных значений, а только его части (и часть собственных

векторов), возникает вопрос насколько однозначно разделение исследуемых автором разных режимов релаксации.

3. Имело бы смысл уделить большее внимание сопоставлению используемых параметров моделей и полученных теоретических результатов с имеющимися для мицеллярных растворов обширными данными эксперимента и молекулярно-динамического моделирования. Так, в частности, уравнения 1.15-1.19, 1.24 несколько произвольно задают параметры модели, связанные с различными вкладами в работу образования агрегата. В тексте диссертации отсутствует сопоставление значений этих параметров с имеющимися в литературе независимыми оценками (гидрофобного вклада – по растворимости углеводов, электростатического – из решений уравнения Пуассона-Больцмана для двойного электрического слоя и т.д.). Отсутствуют сопоставления с экспериментальными ККМ, порогами перехода сфера-цилиндр, коэффициентами диффузии ПАВ в мицеллах и др. Несколько странным представляется и выбор максимальных чисел агрегации при численном решении линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга. Для цилиндрических агрегатов авторам «...приходится выбирать $N \sim 5000$. В сферическом случае рост заметно быстрее, и достаточно выбирать $N \sim 200$ ». Упаковать 200 молекул в сферу без полости в центре навряд ли возможно для подавляющего большинства ПАВ; характерные числа агрегации сферических мицелл лежат в интервале 30-100. В то же время, для цилиндрических мицелл в работе всюду использованы заниженные оценки верхних границ, - эксперимент показывает, что длина червеобразных мицелл может достигать (например, для бетаинов) микрометровых масштабов, а числа агрегации $10^6 - 10^7$.
4. Используемый авторами критерий ККМ – «мицеллы составляют 10% от общего количества ПАВ в растворе» - отличается от наиболее распространенного в литературе (мицеллы составляют 50% от общего количества ПАВ), что никак не прокомментировано в работе.

5. В списке литературы 75% ссылок представляет работы одной научной школы, несмотря на имеющуюся весьма обширную литературу, посвященную как экспериментальным исследованиям и компьютерному моделированию, так и развитию теоретических моделей мицеллярных растворов.
6. В тексте диссертации имеется ряд опечаток и стилистических огрехов. Так, ссылка на одну и ту же статью появляется в списке литературы под разными номерами (36 и 47), а в ссылке под номером 15 неверно указано имя первого соавтора. Нередко автор прибегает к использованию профессионального жаргона: «уравнение на вектор», «уравнения на собственные значения», «собственные вектора» (вместо «векторы»), «закон сохранения числа мицелл» (см., например, стр 49). Использован целый ряд неудачных выражений, в частности, «Количественный численный анализ», «для более следующих времён» и проч.

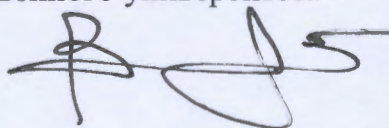
Указанные замечания не снижают высокой оценки рассматриваемой работы. Диссертация Ерошкина Юрия Андреевича на тему: «Развитие термодинамических и кинетических моделей для мицеллярных систем» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Ерошкин Юрий Андреевич заслуживает присуждения ученой степени по специальности 1.3.3. Теоретическая физика. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

д.х.н, профессор, профессор кафедры физической химии

Санкт-Петербургского государственного университета

Викторов Алексей Исмаилович



23.11.2022