

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу **Шаповала Дмитра Юрійовича**

на тему: **«Кооперативні явища, скейлінг та утворення структур у моделях реакційно-дифузійних процесів»,**

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії

в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія»

Однією із цікавих та актуальних задач у фізиці конденсованого стану є опис колективних ефектів у багаточастинкових системах. Особливої уваги заслуговують реакційно-дифузійні процеси та створення відповідних моделей для їх опису. За допомогою розроблених моделей можна дослідити багато явищ: не лише кінетику хімічних реакцій, а й динамку популяцій в екології, поширення епідемій, обмін думками в соціології або аналіз фондового ринку в економіці тощо. Також надзвичайно актуальною задачею є вивчення нерівноважних фазових переходів у фізиці конденсованого стану, фізичній хімії, біології.

Через конкуренцію дифузійного поширення та локальної реактивності у кінетиці вищезгаданих реакційно-дифузійних процесів виділяють два режими: реакційно-обмежений та дифузійно-обмежений. Ці два режими на великих часах характеризуються різними степеневими залежностями, що описують часову зміну реагентів. Характерні часові масштаби кінетики у реакційно-обмеженому режимі визначаються швидкостями реакцій, а флуктуації не відіграють великої ролі, тому він може бути проаналізований в рамках середньо-польового наближення. Натомість у дифузійно-обмеженому режимі часові масштаби кінетики задаються швидкістю перескоків або коефіцієнтом дифузії, а на кінетику впливають локальні флуктуації концентрації реагуючих речовин. Тому поведінка системи в такому режимі відрізняється від передбачуваного розв'язку середньо-польових рівнянь у термінах макроскопічного закону діючих мас. Більш того, кінетика дифузійно-обмежених процесів є чутливою до особливостей дифузійного процесу, який може бути аномальним, якщо середовище є неоднорідним, фрактальним або мати низьку вимірність. Тому актуальним є дослідження дифузійно-обмежених систем та розвиток методів для опису усього різноманіття процесів у флуктуаційно-домінуючому режимі. Саме тому *метою дисертаційної роботи* є вивчення впливу локальних флуктуацій концентрації реагуючих речовин та їх транспортних властивостей у таких реакційно-дифузійних системах.

У першій частині дисертаційної роботи приділено увагу кінетиці двох реакційно-дифузійних систем. У **другому розділі** здобувач розглядає односортний коагуляційно-дифузійний процес між частинками, що можуть дифундувати на гратці з можливістю коагуляції при зустрічі двох реагентів. У такій задачі досліджується перехід між дифузійно-

та реакційно-обмеженим колективними режимами у коагуляційно-дифузійному процесі зі стохастичним скиданням. Підхід стохастичного скидання є хорошим інструментом для аналізу стаціонарної поведінки системи у новому нерівноважному стані. Оскільки дифузійно-обмежений процес є характерним для одновимірних систем, а реакційно-обмежений характерний для багатовимірних, задача була розглянута на нескінченно вимірній ґратці Бете. Зокрема, керуючи кількістю найближчих сусідів, можна перетворити ґратку Бете у одновимірний ланцюжок. На цей випадок за допомогою наближення бен-Аврагама-Глассера було поширено метод порожніх інтервалів, в результаті якого були розраховані перехідні скейлінгові функції та ефективні критичні показники. Цікаво відзначити, що на відміну від середньо-польових очікувань, поведінка моделі на ґратці Бете характеризується логарифмічними поправками. Це передбачає, що коагуляційно-дифузійний процес на ґратці Бете має поведінку систем при їх верхній критичній вимірності, а не систем з нескінченною просторовою вимірністю. Така особливість не спостерігалась у попередніх дослідженнях.

У **третьому розділі** здобувач цікавиться двосортною системою у задачі про виживання частинок-мішеней у середовищі з рухомими пастками, що можуть коагулювати або взаємно анігілювати, а дифузія частинок моделюється польотами. До такої нерівноважної задачі застосовується формалізм теоретико-польової ренормалізаційної групи з використанням методів теорії збурень. Зокрема, він дозволяє вийти за межі менш точних наближень та коректніше описати поведінку реакційно-дифузійної системи на великих часах у флуктуаційно-домінуючому режимі. Використовуючи теоретико-польову ренормалізаційну групу показано, що отримані результати подібні до випадку короткосяжних дифузійних перескоків, а саме: і густина, і кореляційна функція «густина-густина» характеризуються універсальними показниками. Подібну картину можна бачити, наприклад, для критичної поведінки систем із далекосяжними взаємодіями. У одновимірному випадку також був проведений комп'ютерний експеримент для порівняння з аналітичними розрахунками. Числові оцінки показника загасання густини частинок-мішеней підтверджують аналітичні прогнози та добре співвідносяться кількісно.

Друга частина дисертаційної роботи присвячена аналізу впливу структурного безладу на скейлінгову поведінку рівноважної системи. Зокрема, здобувач цікавиться рівноважними моделями статистичної механіки – так званими реактивними ґратковими газами. Ці моделі описують хімічні реакції, які відбуваються кожного разу, коли будь-які дві частинки (одного або різних сортів) зустрічаються у певній області каталітичного субстрату, а в інших випадках залишаються хімічно неактивними. Велика частина досліджень, у яких використовувався статистико-механічний підхід до моделювання таких реакцій, розглядає каталітичний субстрат із гомогенними властивостями, і тільки в декількох роботах піднімалось питання

про те, як просторова неоднорідність каталізатора впливає на поведінку системи. Відтак, *іншою метою дисертаційної роботи* є дослідження впливу неоднорідних властивостей каталізатора на рівноважну поведінку утворених адсорбатів.

Зокрема, у **четвертому розділі** досліджено рівноважні властивості двокомпонентних адсорбатів при реакціях, які відбуваються у гетерогенних системах: на одновимірних каталітичних ланцюжках та деревовидних ґратках Бете та Хушімі. У випадку одновимірних ланцюжків розглянуто два типи каталітичних елементів, а саме: I) модель з випадково розподіленими каталітичними зв'язками та II) модель з випадково розподіленими каталітичними вузлами. У моделі I миттєва реакція між частинками різного сорту відбувається тоді, коли частинки з'являються на сусідніх вузлах, що пов'язані каталітичним зв'язком. Натомість у моделі II миттєва реакція між різносортними частинками відбувається, коли хоча б одна з них знаходиться на каталітичному вузлі. Крім того, розглядається два типи безладу у просторовому розподілі каталітичних елементів: коли безлад є відпаленим та більш складний випадок замороженого безладу. Для обох типів каталітичних елементів та для обох різновидів безладу для моделей I і II були знайдені точні аналітичні розв'язки. Варто зауважити, що у випадку замороженого безладу для обох моделей задачу можна переписати у термінах спін-1 моделі, що дозволяє представити усереднений за безладом тиск як усереднений логарифм сліду нескінченного добутку випадкових матриць.

Далі в цьому ж розділі у випадку двох деревовидних ґраток розглядається модель I з випадковим відпаленим просторовим розподілом каталітичних зв'язків, яка ускладнюється наявністю взаємодії (відштовхувальною, або притягальною) між частинками одного й того ж сорту. Для ґраток Бете та Хушімі у симетричному випадку з рівними хімічними потенціалами частинок обох сортів та однаковою взаємодією частинок одного й того сорту отримано повну фазову діаграму адсорбату, що формується під час каталітично-актованих реакцій. Отримана діаграма досить складна та складається з декількох фаз. Більш того, на ґратці Бете існують дві додаткові фази із структурним впорядкуванням внаслідок розділення ґратки на дві підсистеми. На ґратці Хушімі такі фази відсутні через більш сильні фрустраційні ефекти. Попри певну умовність таких моделей, отримані результати є цікавими та можуть бути основою для подальших досліджень у цьому напрямку.

Дисертаційна робота повністю відповідає вимогам до досліджень такого рівня. Достатньо високий рівень обґрунтованості наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації, їх достовірність забезпечені строгістю та коректністю постановок задач, вибором адекватних моделей для опису досліджуваних систем та ефективністю використаних методів. Особливо слід відзначити виняткову детальність опису «мікроскопіки» тих чи інших елементарних процесів, які відразу знаходять своє підкріплення відповідними базисними

рівняннями. Висновки по роботі є чіткими, логічними та впливають із теоретичних даних і результатів комп'ютерного моделювання, отриманих автором. Результати досліджень були апробовані на багатьох всеукраїнських і міжнародних конференціях та опубліковані у рецензованих фахових виданнях з високими імпаکت-факторами.

Виявлені недоліки та зауваження до роботи

— Попри свою цілісність та логічний виклад, оглядова частина є дещо переобтяжена інформацією, для опанування якої слід звертатись до відповідних оригінальних частин роботи. З одного боку, це підживлює певну інтригу та зацікавлює потенційного читача, з іншого – певною мірою ускладнює його ознайомлення з дисертацією.

— На мою думку, означення наближення Смолуховського (НС) дано не достатньо чітко. Тим більше, що в науковій літературі є й інші визначення НС, пов'язані, зокрема, з термалізацією адчастинок та можливістю опису кінетики адсорбату вже не на мові рівнянь Кляйна-Крамерса, а у формалізмі значно простіших рівнянь реакційно-дифузійного типу. Вартувало більш детально звернути на це увагу, щоб у читача склався правильний погляд на фізику процесів, які можна описувати в рамках НС, означеного в авторській інтерпретації.

— У продовження попереднього зауваження. У роботі перескоки частинок між різними вузлами моделюється у вигляді розподілу Леві. З іншого боку, контролюючий параметр σ мав би визначатись природою взаємодії «субстрат-адсорбат», зокрема – висотою потенціального бар'єру, коефіцієнтом «тертя» між адчастиною та поверхнею, частотою осциляцій ад-частинки в околі дна потенціальної ями тощо. Цікаво було б дослідити взаємозв'язок між параметром Леві та вищезгаданими величинами, в т.ч. і з залученням відповідної наукової літератури для порівняльного аналізу, що могло б надати додаткової привабливості дисертаційній роботі у контексті практичного застосування отриманих результатів.

— У третьому розділі здобувач отримав часові асимптотики густини та кореляційної функції. У багатьох задачах нерівноважної статистичної фізики швидкість загасання як середніх значень, так і часових кореляційних функцій, побудованих на цих же динамічних змінних, є переважно однаковою. Цікаво було б подумати над питанням, які процеси можуть сприяти тому, що вищезгадані асимптотики вирівнюється або навпаки стають цілком різними.

Незважаючи на зроблені зауваження, слід відзначити, що вони не зменшують наукової цінності роботи та достовірності отриманих результатів. Деякі з них можна вважати рекомендаціями щодо можливих подальших досліджень; інші стосуються ефективності представлення результатів у розрізі їх сприйняття читачами. Усі чотири згаданих пункти жодною мірою не зменшують цілком позитивне враження від дисертаційної роботи.

Підсумовуючи, слід сказати, що дисертаційна робота Д. Ю. Шаповала є актуальною, за науковою новизною, сукупністю отриманих даних та повнотою викладу в публікаціях вона

відповідає усім вимогам нормативних документів Міністерства освіти і науки України та Кабінету Міністрів України щодо дисертацій, поданих на здобуття ступеня доктора філософії, а автор дисертації ШАПОВАЛ Дмитро Юрійович **заслуговує** присудження йому наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Рецензент:

старший науковий співробітник
Інституту фізики конденсованих систем НАН України
к.ф.-м.н.

_____ В. В. Ігнатюк

Підпис
к.ф.-м.н. В. В. Ігнатюка засвідчую:
Вчений секретар
Інституту фізики конденсованих систем НАН України
к.ф.-м.н.

_____ І. С. Бзовська