

ВІДГУК

офіційного опонента — доктора фізико-математичних наук,
старшого наукового співробітника,
провідного наукового співробітника відділу декаметрової радіоастрономії
Радіоастрономічного інституту
Національної академії наук України
Станиславського Олександра Олександровича
на дисертаційну роботу Шаповала Дмитра Юрійовича
на тему: **“Кооперативні явища, скейлінг та утворення структур у моделях
реакційно-дифузійних процесів”**,
яка подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань
10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія

Дисертаційна робота Д. Ю. Шаповала присвячена дослідженню впливу локальних флуктуацій концентрації реагуючих речовин і транспортних властивостей реагентів на зміну законів скейлінгу у реакційно-дифузійних процесах та впливу неоднорідних властивостей каталізатора на рівноважну поведінку утворених адсорбатів.

Аналіз дисертаційної роботи Д. Ю. Шаповала “Кооперативні явища, скейлінг та утворення структур у моделях реакційно-дифузійних процесів” дозволяє сформулювати наступні висновки щодо актуальності, ступеня обґрунтованості основних наукових положень, достовірності, наукової новизни, практичного значення, а також щодо загальної оцінки дисертаційної роботи.

Актуальність дисертаційної роботи

В кінетиці реакційно-дифузійних процесів можна виділити два кооперативні режими. Реакційно-обмежений чи реакційно-контрольований режим може бути описаний в рамках середньо польового наближення, оскільки на кінетику реакційно-дифузійних процесів у такому випадку особливо не впливають транспортні властивості реагентів та локальні флуктуації концентрації реагуючих речовин. В іншому кооперативному режимі, дифузійно-обмеженому чи дифузійно-контрольованому, на кінетику впливають як транспортні властивості реагентів, так і локальні флуктуації, тому середньо-польовий опис не працює і потрібно розробляти інші методи та підходи. В останні роки для дослідження нерівноважних процесів все більше набувають популярності методи, які застосовуються у рівноважній статистичній фізиці при описі критичних властивостей, а саме методи теоретико-польової ренормалізаційної групи. Тому розвиток таких методів для опису реакційно-дифузійних процесів є актуальною задачею, оскільки вони дозволяють вийти за межі більш грубих наближень та коректніше описати поведінку реакційно-дифузійної системи на великих часах у флуктуаційно-домінуючому режимі. У роботі здобувач як раз і розвинув методи теоретико-польової ренормалізаційної групи для двосортної реакційно-дифузійної задачі у випадку аномального дифузійного поширення реагуючих речовин (наприклад, для польотів Леві), яке може виникати завдяки складній структурі організації середовища. Отримані аналітичні результати були підтверджені за допомогою комп'ютерного експерименту.

Крім цього Д. Ю. Шаповал досліджував зміну скейлінгу при переході між дифузійно-обмеженим та реакційно-обмеженим кооперативними режимами у реакційно-дифузійних системах. З цією метою здобувач проаналізував зміни законів скейлінгу шляхом порівняння універсальної поведінки односортного коагуляційно-дифузійного процесу зі стохастичним скиданням на одновимірному ланцюжку та гратці Бете. Особливістю цього дослідження є використання до такої нерівноважної системи доволі таки новітньої концепції — стохастичного скидання. Такий інструмент є корисним, наприклад, для регулювання завершення стохастичних процесів та динамічних систем. Додатково об'єктом дослідження є

система багатьох взаємодіючих частинок, натомість у більшості робіт по стохастичному скиданню досліджується або одна частинка, або не взаємодіюча система багатьох агентів.

Іншою проблематикою, якою цікавився Д. Ю. Шаповал у дисертаційній роботі, є дослідження рівноважних властивостей певного класу реакцій, які можуть протікати лише в присутності деякого каталізатора. Варто зазначити, що багато цікавих фізико-хімічних процесів, що становлять інтерес для хімічної промисловості, залежать від таких реакцій. Так присутність каталізатора забезпечує альтернативну послідовність елементарних кроків для досягнення бажаної хімічної реакції. З однієї сторони існує достатня велика кількість досліджень особливостей такого класу реакцій, зокрема як природа того чи іншого каталітичного субстрату сприяє реакціям між хімічно неактивними агентами, а також досліджені різні аспекти динаміки адсорбованої фази та появу різних колективних ефектів. Однак рівноважні властивості таких реакцій досі залишаються менш вивченими, а розуміння стану рівноваги є досить обмеженим. Зокрема лише в декількох роботах розглядається питання про те, як просторова неоднорідність каталізатора впливає на рівноважні властивості утвореного адсорбату. Здобувач у дисертаційній роботі досліджує вплив неоднорідних властивостей каталізатора на рівноважну поведінку утворених адсорбатів, що формуються в процесі такого класу реакцій, розглядаючи одновимірний та багатовимірний (ґратки Бете та Фушімі) випадки. Неоднорідна структура каталітичної підкладки моделюється двома способами: множиною рухомих або заморожених випадково розподілених каталітичних вузлів чи зв'язків між вузлами. Таким чином, отримані у дисертаційній роботі результати (точні аналітичні вирази та точні фазові діаграми) можна сприймати не тільки у академічному плані, а й у прикладному.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до планів робіт в рамках держбюджетних тем НАН України та в рамках окремого міжнародного проекту.

Обґрунтованість та достовірність одержаних результатів у дисертаційній роботі насамперед забезпечуються коректністю постановок задач. Здобувач у своїх дослідженнях використовував сучасні теоретичні методи та добре зарекомендований математичний апарат такі як метод порожніх інтервалів, теоретико-польова ренормалізаційна група з використанням методів теорії збурень, а також методи рекурентних співвідношень та ефективні чисельні методи. Результати досліджень були апробовані на всеукраїнських і міжнародних конференціях та опубліковані у рецензованих високореєтингових фахових виданнях, які індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science.

Новизна отриманих в дисертаційній роботі результатів

Всі результати, які представлені в дисертаційній роботі є новими та оригінальними. Серед **найбільш вагомих результатів** можна виділити наступні:

- i. за допомогою методу порожніх інтервалів в рамках наближення бен-Аврагама-Глассера здійснено аналітичний опис переходу між дифузійно-обмеженим та реактивно-обмеженим кооперативними режимами у реакційно-дифузійній системі та отриманий точний розв'язок односортної коагуляційно-дифузійної моделі зі стохастичним скиданням; також отримані перехідні скейлінгові функції та ефективні критичні показники.
- ii. у рамках підходу теоретико-польової ренормалізаційної групи отримані показники часового загасання густини та кореляційної функції густина-густина частинок-мішеней у реакційно-дифузійній системі з пастками, що можуть як коагулювати, так і взаємно анігілювати, а дифузія частинок є аномальною, типу польотів Леві; проведено порівняння аналітичних розрахунків з результати комп'ютерним експериментом у одновимірному випадку, зокрема отримані показники загасання густини частинок-мішеней добре узгоджуються з аналітичними передбаченнями;
- iii. отримані точні аналітичні результати для тиску, густини частинок та стисливості

двосортного адсорбату, що формується в процесі каталітично-активованих реакцій на ланцюжках з каталітичними елементами (каталітичні зв'язки та вузли), які розподілені випадково за різними сценаріями (відпалений та заморожений безлади); проведено порівняння рівноважних властивостей адсорбату у випадках як каталітичних зв'язків та вузлів, так і у випадках відпаленого та замороженого безладів;

- iv. отримані точні фазові діаграми для рівноважних фаз адсорбату, що формується в процесі двокомпонентних каталітично-активованих реакцій на структурно неоднорідній каталітичній підкладці, що моделюється псевдогратками Бете та Фушімі з випадково розміщеними за сценарієм відпаленого безладу каталітичними зв'язками та зі взаємодією між частинками одного й того ж сорту.

Практичне значення отриманих результатів дисертаційної роботи

Отримані в дисертаційній роботі результати сприяють глибшому розумінню кооперативної поведінки у реакційно-дифузійних системах. До цього належить вплив флуктуаційних ефектів у низьких вимірах, а також особливості аномального дифузійного поширення у складних нерівноважних системах, зокрема якщо середовище є неоднорідним чи фрактальним.

Більш того, отримані аналітичні та чисельні результати розширюють розуміння рівноважних властивостей такого класу реакцій як каталітично-активовані, які протікають лише в присутності каталізатора. Хоча такі реакції широко поширені в хімічній промисловості, однак менше уваги приділено випадку просторової неоднорідності каталітичної підкладки. В роботі відводиться значна увага цьому питанню, зокрема моделюванню неоднорідності за різними сценаріями та розгляду гратки різної вимірності.

Публікація та апробація результатів дисертаційної роботи

Результати наукових досліджень, які отримані у дисертаційній роботі, опубліковані у 4 статтях у високо-рейтингових фахових наукових виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science. Апробація результатів відбувалась на всеукраїнських та міжнародних конференціях, що засвідчуються 11 тезами доповідей. Дисертаційна робота відповідає вимогам академічної доброчесності.

Оформлення дисертаційної роботи

Дисертаційна робота написана грамотно з послідовним та чітко окремленим викладом матеріалу і має логічну структуру. Це забезпечує доступність сприйняття результатів дисертації. Робота відповідає чинним вимогам щодо оформлення дисертаційних робіт для отримання ступеня доктора філософії.

Короткий зміст дисертаційної роботи та її аналіз

Дисертаційна робота Д. Ю. Шаповала загальним обсягом 223 сторінки складається з анотації, вступу, розділу з оглядом літератури та 3 розділів основної частини, у яких викладені результати досліджень дисертанта, а також із загальних висновків, списку використаних джерел та додатків.

В **Анотації** до дисертаційної роботи Д. Ю. Шаповал висвітлив основні задачі, яким присвячена дисертація та огляд наукових результатів дослідження. Анотація завершується списком публікацій здобувача, що увійшли в дисертаційну роботу та їх апробація.

У **Вступі** обґрунтовано актуальність дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами, сформульовано мету та завдання, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, наведено особистий внесок

здобувача, а також короткий опис дисертаційної роботи.

У **Першому розділі** проведено огляд літератури за тематикою дисертаційної роботи. У загальних рисах обговорені особливості реакційно-дифузійних процесів та окреслено їх вужчий клас, що є предметом дослідження дисертаційної роботи. Обговорюється асимптотична поведінка реакційно-дифузійних систем, а також особливості дифузійного руху, на який може вплинути складна структура систем чи стохастичне скидання. Розглянуто основні методи дослідження флуктуаційно-домінуючого реакційно-дифузійного процесу. Також частина розділу присвячена огляду моделей статистичної фізики, за допомогою яких можна описати рівноважні властивості адсорбату, що формується у процесі каталітично-активованих реакцій.

Другий розділ присвячений дослідженню зміни скейлінгу при переході між дифузійно-обмеженим та реакційно-обмеженим кооперативними режимами у реакційно-дифузійних системах. Перехід між двома кооперативними режимами аналізується шляхом порівняння універсальної поведінки коагуляційно-дифузійного процесу на великих часах на одновимірному ланцюжку та ґратці Бете. Вивчається стаціонарний стан при додаванні стохастичного скидання до конфігурації нескорельованих частинок. У цьому стаціонарному стані знайдено логарифмічні поправки до скейлінгу, а також розраховуються перехідні скейлінгові функції та ефективні критичні показники. Розділ завершується висновками.

На відміну від односортного випадку у попередньому розділі **Третій розділ** присвячений дослідженню двосортної задачі. Досліджується виживання частинок-мішеней у середовищі з рухомими пастками, що можуть коагулювати або взаємно анігілюють. Аномальна дифузія частинок обидвох сортів забезпечується далекосяжними стрибками типу польотів Леві. До такої нерівноважної задачі здобувач застосовує добре відомий у рівноважній статистичній фізиці формалізм теоретико-польової ренормалізаційної групи. Розраховано показники загасання густини частинок-мішеней та кореляційної функції густина-густина нижче критичної вимірності. Також у цьому розділі проведені чисельне моделювання на одновимірному ланцюжку, результати яких підтверджують аналітичні передбачення. Розділ завершується висновками.

Четвертий розділ присвячений дослідженню термодинамічних властивостей адсорбатів, що утворюються в ході двосортних каталітично-активованих реакцій та проаналізовано вплив просторової неоднорідності каталізатора на рівноважні властивості утвореного адсорбату. Розділ складається з двох частин, що відокремлюють одновимірний та багатовимірний (деревовидні псевдоґратки Бете та Фушімі) випадки. У випадку одновимірних ланцюжків структурна неоднорідність каталізатора моделюється або випадково вибраними зв'язками на ґратці, або випадково вибраними вузлами ґратки, які розміщені за сценарієм або відпаленого, або замороженого безладів. Для обох типів каталітичних елементів та обох типів безладу розраховуються тиск адсорбату та його термодинамічні похідні точно. Також у цьому розділі отримані точні фазові діаграми у випадку псевдоґраток Бете та Фушімі з каталітичними зв'язками, що розміщені випадково за сценарієм відпаленого безладу та взаємодіючими частинками одного й того ж сорту. Показано, що фазова діаграма досить складна та містить декілька фаз. Більш того на ґратці Бете показано існування двох додаткових термодинамічних фаз, які відсутні у випадку ґратки Фушімі через більш сильні фрустраційні ефекти. Розділ завершується висновками.

Дисертаційна робота завершується **Основними положеннями дисертації**, у яких сформульовані основні наукові результати роботи, **Списком використаних джерел** та **Додатками**, які зокрема містять деталі деяких громіздких виведень та обчислень.

Зауваження

Позитивно оцінюючи дисертаційну роботу Д. Ю. Шаповала, однак хочу виділити наступні зауваження та коментарі до його дисертаційної роботи:

- В оглядовій праці Еванса, Маджумдара та Шера, про яку також згадує здобувач в

оглядовій частині є багато інформації про те, які можуть бути стохастичні процеси та стохастичні скидання. Наприклад, стохастичне скидання може бути пуассонівським процесом чи процес може бути з часовими інтервалами степеневого розподілу. І коли ми беремо ось такі процеси стохастичного скидання змінюється вигляд нерівноважного стаціонарного стану. Про такі речі було б добре згадати в оглядовій частині дисертаційної роботи.

- У частині дисертаційної роботи, що присвячена каталітично-активованим реакціям, зокрема в оглядовій частині, було б добре приділити більше уваги реальним системам та експериментальним спостереженням чи хоча б їх реалізації. Це допомогло б розширити майбутнє застосування цих досліджень.
- Також читаючи четвертий розділ, склалось враження, що значну частину можна було б винести в додатки, хоча це необов'язково.

Однак, вищезгадані зауваження не є принциповими та не впливають на її загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи здобувача.

Висновки

Дисертаційна робота Д. Ю. Шаповала є закінченою науковою роботою, в якій проведені дослідження впливу локальних флуктуацій концентрації реагуючих речовин та транспортних властивостей реагентів на зміну законів скейлінгу у реакційно-дифузійних процесах, а також впливу неоднорідних властивостей каталізатора на рівноважну поведінку утворених адсорбатів.

Таким чином, дисертаційна робота Д. Ю. Шаповала “Кооперативні явища, скейлінг та утворення структур у моделях реакційно-дифузійних процесів” за своєю актуальністю, науковою новизною, сукупністю отриманих результатів та повнотою їх викладу в публікаціях відповідає вимогам “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №44 від 12 січня 2022 року №44 зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України №341 від 21 березня 2022 року, а також “Вимогам до оформлення дисертації”, затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України №40 від 12 січня 2017 року, а автор дисертації Дмитро Юрійович ШАПОВАЛІ заслуговує присудження йому ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія.

Офіційний опонент —
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
провідний науковий співробітник
відділу декаметрової радіоастрономії
Радіоастрономічного інституту НАН України

_____ О. О. Станиславський

Підпис доктора фіз.-мат. наук,
с.н.с. О. О. Станиславського засвідчую
Учений секретар
Радіоастрономічного інституту НАН України
к.ф.-м.н.

_____ Ю. В. Антоненко