

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гайдуківської Христини Аркадіївни «Характеристики розміру та форми в статистичному описі полімерних структур», подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика

Актуальність обраної теми дисертації

У дисертаційній роботі Х.А.Гайдуківської застосовано аналітичний опис та чисельне моделювання для дослідження універсальних характеристик складногалужених полімерних структур у сильнорозведених розчинах, зокрема полімерів з петлями або кількома центрами галуження. Основна мета роботи полягає в узагальненні неперервної моделі полімерів для опису складних полімерних структур з кількома центрами галуження у розведених розчинах. Розроблено метод узагальнення статистичної суми для таких структур. У рамках моделі запропоновано алгоритм для точного розрахунку гідродинамічних радіусів, який працює так само ефективно, як алгоритм де Клуазо для радіуса гірації. Показано, що наближення Дугласа-Фріда ефективно оцінює розміри складногалужених полімерів у хорошому розчиннику, включаючи розеткові, пом-пом, гантелькові та сніжинкові, в широкому діапазоні галужень. Результати узгоджуються з даними моделювання Монте-Карло, дисипативної молекулярної динаміки.

Числові значення універсальних розмірних характеристик складногалужених макромолекул, отримані в цій роботі, мають практичне значення і можуть бути використані для опису гідродинамічних та в'язкоеластичних властивостей полімерних розчинів. Результати, отримані для ідеальних полімерних структур, є важливими, оскільки їх можна застосувати для подальшого аналізу властивостей концентрованих полімерних розчинів та розплавів, а також для прогнозування характеристичних масштабів у самоорганізованих матеріалах, що відкриває перспективи для розробки нових матеріалів з заданими властивостями.

Обсяг дисертації становить 265 сторінок, із них основний текст складає 227 сторінок. Дисертація складається із вступу, огляду літератури, шести оригінальних

розділів, висновків, списку використаних джерел, що налічує 212 посилань, а також в ній міститься два додатки.

***Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій,
сформульованих у докторській дисертації, їх новизна***

У вступі дисертація сформульовано актуальність теми, зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами, представлено мету, задачу, об'єкт та предмет дослідження, структуру дисертації, її наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача у переліку робіт, що опубліковані зі співавторами, відомості про апробацію результатів дисертації.

У першому розділі роботи здійснено аналіз наукової літератури, присвяченої вивченню характеристик розміру та форми складних полімерних молекул у сильнорозведених розчинах.

Другий розділ роботи присвячений дослідженню розміру та форми складних полімерних молекул у тета-розчинах, де переважає гауссова статистика. Розглянуто алгоритм для точного розрахунку гідродинамічного радіуса ідеальних полімерів. Для розеткових полімерів результати узгоджуються з чисельним моделюванням. Показано, що замикання ланцюжків у "йоршикових" полімерах та мережах веде до їх компактифікації. Порівняння з методом Вея виявило переваги неперервної моделі для періодичних структур та методу Вея для сильнозв'язних мереж.

У **третьому розділі** проводиться аналіз полімерів з одним центром галуження. Досліджено вплив взаємодій на утворення петель у зіркових полімерах, показавши, що далекосяжні взаємодії зменшують їх кількість. Для розеткових полімерів вивчено розмірні відношення з урахуванням різних взаємодій, виявивши, що далекосяжні взаємодії сприяють набухання полімерного клубка. Наближення Дугласа-Фріда продемонструвало ефективність у прогнозуванні розмірних відношень, що підтверджено порівнянням з даними молекулярної динаміки.

Четвертий розділ дисертації присвячений подальшому дослідженню застосування наближення Дугласа-Фріда до полімерів з двома центрами галуження, а

саме пом-пом та гантелькових полімерів. Проведено порівняльний аналіз аналітичних результатів з даними чисельного моделювання, отриманими методами дисипативної динаміки, Монте-Карло та молекулярної динаміки, що підтверджує високу точність наближення. Досліджено вплив відносної довжини сегмента між центрами галуження (основи) на розмірні характеристики макромолекул. Показано, що при збільшенні довжини сегмента бокові гілки несуттєво впливають на розмір. Аналіз асферичності виявив, що на проміжних довжинах галужені молекули демонструють більшу видовженість порівняно з лінійними полімерами, що узгоджується з експериментальними даними.

У **п'ятому розділі** дисертації досліджуються гіпергалужені полімери, що не містять петель, зокрема "йоршикові" та дендроподібні (сніжинкові) полімери. Для сніжинкових полімерів показано, що при відносно невисоких ступенях галуження результати наближення Дугласа-Фріда добре узгоджуються з даними чисельного моделювання в рамках молекулярної динаміки. Для "йоршикових" полімерів точність наближення залежить від співвідношення довжин гілок та основи. Досліджено вплив ефекту забороненого об'єму на форму сніжинкових полімерів, використовуючи дані молекулярної динаміки та методу Вея. Виявлено, що зростання ступеня галуження в центрі архітектури веде до стрімкого спаду не сферичності, що підсилюється присутністю забороненого об'єму, тоді як зростання ступенів галуження на зовнішній оболонці незначно впливає на не сферичність і є нечутливим до типу розчинника.

Шостий розділ дисертації присвячений дослідженню характерних розмірів структурних елементів полімерів та аналізу впливу архітектури на ці розміри. В рамках неперервної моделі проведено якісну оцінку видовження структурних елементів порівняно з аналогічними ланцюжками (кільцями), що не є частиною архітектури. Кількісна оцінка проведена за допомогою чисельного моделювання різними методами. Результати показали, що наближення Дугласа-Фріда не забезпечує кількісного передбачення, що вказує на важливу роль вищих порядків теорії збурення на локальному рівні.

У **сьомому розділі** дисертації досліджуються складні кополімери. Показано, що в рамках неперервної моделі скейлінгові показники розміру не залежать від

взаємодії між мономерами на різних сегментах полімеру. Кополімер описується трьома характерними масштабами, що відображають властивості окремих блоків та їх кореляції. Результати неперервної моделі порівнюються з даними чисельного моделювання методом Монте-Карло, які підтверджують, що скейлінгові показники розміру не залежать від взаємодії між мономерами різних типів.

Основний текст дисертації завершується загальними **висновками**, що підсумовують основні результати виконаних досліджень. Додаток А містить список праць здобувача, що опубліковані за темою дисертації, а додаток Б апробацію результатів на наукових зустрічах.

*Повнота викладу наукових положень, висновків і рекомендацій,
сформульованих у докторській дисертації у публікаціях зарахованих за темою
дисертації*

Результати роботи було повністю опубліковано в 14 статтях та представлено на 12 конференціях. Всі статті опубліковано в журналах з імпаکت фактором, які індексуються у наукометричних базах Scopus і Web of Science, з них 11 опубліковані у журналах віднесених до першого (Q1) та другого (Q2) кuartилів за класифікацією Scimago Journal & Country Rank. Зокрема статті було опубліковано в “Scientific Reports”, “Journal of Molecular Liquids”, “Physical Review E”, “Journal of Chemical Physics”, “Journal of Physics A”, “Journal of Physics: Condensed Matter”, “Macromolecular Theory and Simulations”. В дисертації повністю відображено особистий внесок здобувача у згаданих публікаціях: слід зауважити, що безпосереднє формулювання ідей та постановок задач, визначення цілей і методів дослідження, повне виконання аналітичних і часткове проведення числових розрахунків, а також написання і підготовка наукових праць до друку були здійснені особисто автором дисертації.

Наукові результати, представлені в дисертації Христини Гайдуківської, мають послідовну та логічну структуру, демонструючи чіткий взаємозв'язок. Реферат дисертації повною мірою передає зміст основних положень, ідей та результатів,

викладених у роботі. Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків забезпечується застосуванням добре відомих моделей які в роботі були розширені на нові випадки застосування. Порушення принципів академічної доброчесності не зафіксовано.

Автором дисертації було отримано низку нових теоретичних результатів, зокрема: запропоновано алгоритм точного аналітичного розрахунку гідродинамічного радіусу для полімерів в розчинах, розширено формалізм статистичної суми в рамках неперервної моделі на випадок складногалужених архітектур, розраховано нерухомі точки для полімерів з n -послідовних блоків, показано, що наближення Дугласа-Фріда надає можливість здійснити кількісну оцінку характерних розмірів широкого класу розгалужених полімерних молекул, а саме: розеткових, пом-пом, гантелькових та сніжинкових, в широкому діапазоні параметрів галуження.

У процесі ознайомлення з дисертацією Христини Гайдуківської виникли деякі запитання й зауваження:

1. Аналітичний метод, використаний в цій роботі, дає виключно статистичний опис полімеру, враховує ефект забороненого об'єму лише наближено без прив'язки до термодинаміки, в той час коли ланжевенова динаміка містить залежність від температури. Чи не містить порівняння між аналітичними методами та молекулярною динамікою систематичної похибки?
2. Попереднє зауваження можна підсилити тим, що статистичне описання навіть при наявності дисипації, можна розглядати Onsager-Machlup методом і отримати відповідну залежність від температури. А такий підхід навіть не згадується.
3. У роботі йде мова про порівняння відношень характерних розмірів, а не самих значень радіуса гірації чи гідродинамічного радіуса. Чи можливо зробити пряме порівняння? Обговорення цього моменту в роботі є недостатнім.

4. На мою думку в роботі недостатньо уваги приділено аргументації впливу вузлів у структурах, що містять кільця чи петлі, та чому вони не розглядаються в роботі.

Згадані вище зауваження жодним чином не впливають на наукову новизну, отримані дисертантом основні положення, висновки, практичне значення результатів дисертації й загальне позитивне враження від роботи. Враховуючи це слід зробити висновок, що дисертація Христини Гайдуківської є завершеною науковою працею, в якій вирішено ряд наукових завдань у теоретичному описі полімерних структур в сильнорозведених розчинах.

Дисертаційна робота написана згідно з усіма вимогами науково-технічної мови та стилю науково-дослідної літератури. Реферат дисертації оформлений належним чином і повною мірою передає основні положення та результати дослідження. Дисертаційне дослідження відповідає паспорту спеціальності 01.04.02 - теоретична фізика.

З огляду отриманих результатів на їх актуальність, достовірність, цінність та наукову новизну, вважаю, що дисертаційна робота «Характеристики розміру та форми в статистичному описі полімерних структур» відповідає усім вимогам, що подані у пунктах 7, 3 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 1197 від 17.11.2021 р. із змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 502 від 19.05.2023 р. та № 507 від 03.05.2024 р., а сам дисертант Гайдуківська Христина Аркадіївна безумовно заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика.

Офіційний опонент
доктор фізико-математичних наук,
професор, академік НАН України,
завідувач відділу Інституту теоретичної
фізики ім. М.М. Боголюбова
Національної академії наук України

Богдан ЛЕВ

