Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0421U100623

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 26-03-2021

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Калюжний Остап Юрійович

2. Kalyuzhnyi Ostap Yu.

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: кандидат наук

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 01.04.24

Назва наукової спеціальності: Фізика колоїдних систем

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 24-03-2021

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05540014

Місцезнаходження: вул. Свєнціцького, буд. 1, м. Львів, Львівська обл., 79011, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 35.156.01

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05540014

Місцезнаходження: вул. Свєнціцького, буд. 1, м. Львів, Львівська обл., 79011, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05540014

Місцезнаходження: вул. Свєнціцького, буд. 1, м. Львів, Львівська обл., 79011, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 29.17.31 , 31.15.03 , 31.15.37

Тема дисертації:

1. Універсальні характеристики форми мезоскопічного полімерного ланцюга, полімерної зірки та їх агрегатів

2. Universal shape properties of a mesoscopic polymer chain, polymer star and their aggregates

Реферат/анотація:

1. Дисертація присвячена дослідженню універсальних характеристик форми полімерів різної топології методом дисипативної динаміки. У якості першого кроку запропонованого дослідження було проведено аналіз характеристик форми мезоскопічної континуальної моделі лінійного полімерного ланцюга у доброму розчиннику. Було показано, що відповідні ефективні середні розміри та характеристики форми мезоскопічного полімерного ланцюга у доброму розчиннику виходять на скейлінговий та універсальний режим поведінки при довжині N≥10. Окрім того був проведений аналіз розподілів імовірності для віддалі між кінцями ланцюга та для радіусу гірації. У першому випадку була відтворена відома аналітична асимптотика де Жена — де Клуазо, а у другому були запропоновані аналітичні вирази, які грунтуються на добре відомій формі Люл'єра та узагальненій версії подвійної форми Гауса для симетричного розподілу. В подальшому розвинуті та апробовані методи були використані для дослідження властивостей форми більш складної

топології: зіркоподібні полімери різної функціональності. Зокрема було досліджено вплив якості розчинника на форму полімера. Було досліджено п'ять різних версій моделі зіркових полімерів: одна модель гомогенної полімерної зірки та чотири версії моделей для гетерогенної зірки. Використовуючи методи дисипативної динаміки був проведений аналіз впливу якості розчинника на характеристики форми огрублених моделей гомогенних та гетерогенних зіркових полімерів. Ми спостерігали наявність цікавого ефекту, який полягав у тому, що при зміні властивості розчинника, асферичність гомогенної зірки досягає свого максимального значення у околі □-точки розчинника. Цей ефект пояснюється конкуренцією між ентальпійним та ентропійним вкладами у вільну енергію системи. Ми провели аналіз набору параметрів, які дозволяють характеризувати вплив ефектів локального скупчення гілок зіркового полімеру з f гілками на особливості просторового розгортання однієї гілки. Для цього ми розглянули характеристики, які є специфічними для індивідуальної гілки зіркового полімеру, такі, як середня віддаль між центром та кінцем, середнє значення квадрату радіусу гірації та асферичності індивідуальної гілки у зірці. Для того, щоб провести безпосереднє порівняння властивостей індивідуальної гілки з властивостями вільного лінійного полімеру з такою ж самою молекулярною вагою були введені відповідні універсальні співвідношення pe(f), pg(f) та pa(f). Наші результати, які були отримані за допомогою методів дисипативної динаміки, перебувають у добрій згоді з результатами, які були отримані з використанням методів симуляції Монте Карло та молекулярної динаміки. Отримані результати показують, що методи дисипативної динаміки коректно описують ефекти виключеного об'єму у випадку густої зірки з відносно великою кількістю гілок. І наостанок, було досліджено вплив молекулярної архітектури амфіфільних зіркових полімерів на форму агрегатів, які вони формують у водоподібному розчиннику. При цьому як розчинник, так і розчинені полімери розглядалися на огрубленому рівні моделювання, використовуючи методи дисипативної динаміки. Було розглянуто чотири молекулярні архітектури: (а) чотири не зв'язаних лінійні диблочні ланцюги, (б) асиметричні міктоармові полімери, (в) диблочні зіркові полімери 1 (гідрофільні частини напрямлені назовні) і (г) диблочні зіркові полімери 2 (гідрофільні частини є по сусідству з центральним мономером). У всіх випадках розглядалися макромолекули однакового складу та молекулярної ваги. Агрегація розпочиналася із густо впакованих набору із Na молекул, які були розчинені у водоподібному розчиннику. У всіх випадках, при збільшенні агрегаційного числа спостерігалося однакова послідовність форм, а саме: сферичні міцели, асферичні міцели і сферичні везикули. Виявилося, що положення “фазових границь” між ними залежить від деталей архітектури макромолекул. Для випадків (а)-(в) трансформація між сферичною та асферичною міцелами відбувалася поступово. Проте перехід від асферичної міцели до сферичної везікули відбувався у раптово. У випадку (б), асферична міцела є менш стабільною і перехід до везікули відбувається при менших значеннях агрегаційного числа. Випадок (г) характеризується поступовим переходом між усіма формами. Гістограми, які були отримані для розподілів імовірності дескриптора форми, є відносно вузькі для сферичних міцел та сферичної везікули. Проте вони стають ширшими при в околі переходу міцела-везікула, що показує, що можливе існування форм у широких межах.

2. In this work shape characteristics for the polymer macromolecules of different architecture are investigated via dissipative particle dynamic. As a first step in our study we consider shape characteristics of the mesoscopic continuous (off-lattice) model of a linear polymer chain in a good solvent. In order to test the universality properties of the model. We have shown that effective average size and shape characteristics of the mesoscopic polymer chain in a good solvent show universal and scaling type of behavior for the chain length N≥10. Besides that the analysis of the probability distributions for the end-to-end distance and for the radius of gyration was carried out. In the former case known des Cloiseaux-de Gennes analytical asymptotics have been reproduced and in the latter case an analytical expressions, based on the application of the well known Lhuillier form and generalized version of the double Gaussian form for symmetric distribution, have been proposed. Further, the methods developed and tested above have been used to study the shape properties of the polymers of more complicated topology: star-like polymers of different functionality. In particular the effects of the solvent quality on the polymer shape were studied. Five different versions of the star polymer models have been studied: one model homogeneous polymer star and four versions of heterogeneous models. The effects of the solvent quality on the

shape characteristics of the course-grained versions of the models of homogeneous and heterogeneous star polymers, using dissipative particle dynamics, has been analysed. We found an interesting effect that, upon the change of solvent properties, the asphericity of a homogeneous star reaches its maximum value when the solvent is near □-point. The effect is explained by the interplay between the enthalpic and entropic contributions to the free energy. We analyzed the set of properties, which allow to characterize the impact of local crowdedness caused by structure of f-branched star polymer on the peculiarities of spatial extension of single arm. To this end, we consider the characteristics, specific to an individual arm within the star, such as the average center-end distance, the average squared gyration radius and the asphericity of an individual arm within a star. The corresponding universal ratios pe(f), pg(f) and pa(f), are introduced, to compare these values directly with that of a freely suspended linear chain of the same molecular weight. Our results, obtained using dissipative particle dynamics, are in a good agreement with results, generated using Monte Carlo and molecular dynamic simulations. Results obtained show that dissipative particle dynamics describes adequately the excluded volume effect in the case of dense star with a relatively large number of arms. Finally, we have studied the effect of the molecular architecture of amphiphilic star polymers on the shape of aggregates they form in water. Both solute and solvent are considered at a coarse-grained level by means of dissipative particle dynamics simulations. Four molecular architectures have been examined: (a) four disjoint linear diblocks, (b) asymmetric miktoarm polymer, (c) diblock star 1 (hydrophilic parts pointing outwards) and (d) diblock star 2 (hydrophilic parts next to a central bead), all of the same composition and molecular weight. Aggregation is started from a closely packed bunch of Na molecules immersed into water. In the equilibrium state a single aggregate is formed and its shape characteristics are studied at different values of Na. For all cases, the same general sequence of shapes is found with an increase of the aggregation number, namely: spherical micelle, aspherical micelle and a spherical vesicle. The “phase boundaries” between these are found to depend on the details of the molecular architecture. For the case (a)–(c), the transformation between a spherical and aspherical micelle occurs gradually, whereas the transition from an aspherical micelle into a spherical vesicle is in a form of a sharp transition. In the case (b), aspherical micelle is less stable and transition to a vesicle occurs at a lower aggregation number. The case (d) is characterized by gradual transitions between all the shapes. Histograms for the probability distributions of the shape descriptor are relatively narrow for both spherical micelle and spherical vesicle regimes, but become wider next to the micelle-vesicle transition, indicating that a broad range of shapes are possible.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ільницький Ярослав Миколайович

2. Ilnytskyi Jaroslav M.

Кваліфікація: д. ф.-м. н., 01.04.24

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Заіченко Олександр Сергійович

2. Zaichenko Alexander S.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ковальчук Володимир Іванович

2. Kovalchuk Volodymyr I.

Кваліфікація: д. ф.-м. н., 01.04.24

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради Мриглод Ігор Миронович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Мриглод Ігор Миронович

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності Юрченко Т.А.