

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гвоздь Марти Валентинівни «Фазова поведінка іонних розчинів в об'ємі та в пористому середовищі: Примітивна модель з явним врахуванням розчинника», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем.

Дисертаційна робота Гвоздь Марти Валентинівни стосується дослідження фазової поведінки іонних розчинів з явним врахуванням анізотропного розчинника в об'ємі та в неупорядкованому пористому середовищі. Задачі, розглянуті в рамках даної роботи є *актуальними*, оскільки особливості фазових перетворень в іонних розчинах, адсорбованих в нанопористі середовища є цікавими з практичної і з наукової точки зору. Зовсім небагато робіт, де здійснено спроби явно врахувати розчинник. У розглядуваних раніше примітивних моделях іонних розчинів нехтується структурою частинок розчинника. Переважно розглядається найпростіша модель, у якій RPM доповнена нейтральними твердими сферами, а полярний характер розчинника задається континуальним фоном з діелектричною сприйнятливістю розчинника (RPM-NS модель).

Фазова поведінка іонних плинів з кулонівською взаємодією вивчається з використанням обмеженої примітивної моделі RPM, що являє собою бінарну електронейтральну суміш позитивно і негативно заряджених твердих сфер однакового розміру і валентності, які поміщені у безструктурне діелектричне середовище. Теоретичні підходи, які стосуються цих досліджень, на даний час розвинені в рамках середньосферичного наближення (MSA), асоціативного середньосферичного наближення (AMSA) і методу колективних змінних.

Досі немає досліджень, які демонструють вплив неупорядкованого пористого середовища на фазову поведінку іонних розчинів з явним врахуванням розчинника, навіть з використанням RPM-NS моделі. Пористе середовище змінює фазову поведінку властивості іонних розчинів. Задача, яка стосується впливу несферичності частинок розчинника на фазову поведінку іонних розчинів в об'ємі і в неупорядкованому середовищі також досі не розглядалася. Це все є предметом дослідження даної роботи.

У роботі Гвоздь М. В. іонний плин задається обмеженою примітивною моделлю RPM, явно враховується нейтральний анізотропний розчинник, який моделюється твердими сфероциліндрами. Неупорядковане пористе середовище

моделюється замороженою матрицею випадково розкиданих твердих сфер. Опис фазової поведінки даної системи ґрунтується на поєднанні двох теоретичних підходів: теорії масштабної частинки (SPT) і асоціативного середньосферичного наближення (AMSA).

Мета дисертаційної роботи – дослідити фазову поведінку іонних плинів в анізотропних розчинниках в об'ємі і в невопрядкованому пористому середовищі на основі узагальнення та сучасних методів теорії рідкого стану, а саме теорії масштабної частинки, середньосферичного наближення та асоціативного середньосферичного наближення.

Вагомими науковими результатами роботи є знаходження точних аналітичних виразів для термодинамічних функцій системи (рівняння стану, вільна енергія Гельмгольца, хімічні потенціали); отримання нелінійного інтегрального рівняння для унарної орієнтаційної функції розподілу, на основі якого проведено біфуркаційний аналіз і досліджено ізотропно-нематичний фазовий перехід. Досліджено ізотропно-нематичний фазовий перехід з умов термодинамічної рівноваги і показано тенденцію до розшарування. На основі узагальнення і поєднання теорії масштабної частинки та асоціативного середньосферичного наближення дисертанткою запропоновано ефективний спосіб опису фазової поведінки іонного RPM плину з явним врахуванням анізотропного розчинника в об'ємі і в пористій матриці. При цьому вивчено вплив несферичності молекул розчинника на фазову поведінку досліджуваної системи шляхом розгляду еквівалентної суміші, де сфероциліндричні частинки розчинника замінено сферичними такого самого об'єму.

Дисертаційна робота виконана у відділі теорії м'якої речовини Інституту фізики конденсованих систем Національної академії наук України. Рукопис містить вступ, оглядом літератури, три оригінальні розділи, висновки, список використаних джерел та додатки. Матеріал викладено на 120 сторінках (разом з літературою і додатками 143 сторінки). Перелік використаних джерел містить 170 найменувань. Результати досліджень продемонстровані на 23 рисунках.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету та перелічено задачі дослідження, показано наукову новизну результатів, наведено інформацію про апробацію роботи та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** міститься огляд літератури, в якому описано попередні дослідження фазової поведінки плинів у пористих середовищах та обговорено методи опису їх властивостей. Описано розвиток теорії масштабної частинки

для опису плинів в неупорядкованих пористих середовищах. У розділі розглянуто роботи, які стосуються досліджень іонних плинів і детальніше – про використані в роботі методи їх опису: середньосферичне та асоціативне середньосферичне наближення. Наприкінці розділу коротко описано попередні дослідження фазової поведінки анізотропних плинів.

Другий розділ присвячений дослідженню фазової поведінки системи відліку, що представлена бінарною сумішшю твердих сфер і твердих сфероциліндрів в об'ємі і в неупорядкованому пористому середовищі. Знайдено точні аналітичні вирази для термодинамічних властивостей системи (рівняння стану, вільна енергія Гельмгольца, хімічні потенціали). Фазову поведінку системи досліджено в рамках двох теоретичних підходів: біфуркаційного аналізу нелінійного інтегрального рівняння для унарної орієнтаційної функції розподілу і термодинамічного підходу – з умов фазової рівноваги. При високих концентраціях сферичних частинок виявлено тенденцію до розшарування у співіснуючих фазах. Це проявляється формуванням ізотропної фази, насиченої сферичними частинками і нематичної фази, в якій переважають сфероциліндричні частинки.

Третій розділ стосується дослідження фазової поведінки «рідина – рідина» в іонному плинні з явним врахуванням анізотропного розчинника в об'ємі. Вивчено ефект впливу несферичності молекул розчинника на фазову поведінку в системі з використанням «еквівалентної» суміші, де сфероциліндричні частинки розчинника замінено сферичними частинками такого ж об'єму. Виявлено, що збагачена розчинником фаза може бути як в ізотропному, так і в нематичному стані, а ізотропно-нематичний фазовий перехід сприяє розширенню області співіснування. Показано, що завдяки врахуванню асоціативних міжіонних ефектів у рамках асоціативного середньосферичного наближення, на відміну від середньосферичного наближення, анізотропність молекул розчинника помітно змінює фазову діаграму іонного плинну. Це пов'язано із доданком від закону діючих мас, який залежить від контактного значення бінарної функції розподілу іонів.

У **четвертому розділі** досліджено вплив неупорядкованого пористого середовища на фазову поведінку «рідина – рідина» іонного плинну з явним врахуванням анізотропного розчинника. Як збільшення тиску, так і збільшення упаковки пористої матриці призводять до пониження ступеня дисоціації іонів та звуження області фазового співіснування. Виявлено, що іони можуть

асоціювати більшою мірою у збагаченій розчинником фазі. Показано, що невпорядковане пористе середовище зсуває область співіснування в сторону менших густин і вищих температур, при цьому сприяє орієнтаційному впорядкуванню молекул розчинника у збагаченій розчинником фазі.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає в тому, що на сьогоднішній день іонні плинні, поміщені в невпорядковані пористі середовища, широко застосовується у виробництві сонячних батарей, датчиків, акумуляторів, паливних елементів, суперконденсаторів. Запропонований в роботі формалізм можна поширити на опис фазової поведінки і дослідження впливу фазових переходів на ємність подвійного шару.

Достовірність результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків забезпечено використанням сучасних методів теорії рідкого стану, а саме теорії масштабної частинки, середньосферичного та асоціативного середньосферичного наближень.

Результати дисертаційної роботи Гвоздь М. В. опубліковані в 10 наукових публікаціях, серед них 3 – в міжнародних наукових журналах, 1 – у препринті, 6 – у матеріалах та тезах наукових конференцій. Обсяг та кількість друкованих робіт відповідають вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Автореферат дисертаційної роботи повністю відображає зміст її основних положень та ідей.

Разом з тим до дисертаційної роботи Гвоздь М. В. є ряд **зауважень**.

- 1) При розгляді поведінки йонних плиннів в пористому середовищі варто було б дослідити поверхонь пор (наявність сил зображення, адсорбційні явища, тощо). Вплив сил зображення приводить до зміни лише аналітичної форми потенціалу взаємодії (формула (4.1)), однак може привести до якісної зміни отриманих результатів, поданих в четвертому розділі роботи.
- 2) Не завжди коректним є твердження, що неспівпадіння отриманих в роботі результатів з результатами комп'ютерних симуляцій пов'язане зі статистичною похибкою комп'ютерного експерименту, а не з неточністю вибраної для дослідження моделей плинну.
- 3) Хотілось би бачити порівняння властивостей іонної системи в одній ізольованій порі з властивостями в пористому середовищі.

- 4) Розгляд фазової поведінки обмежений специфічним випадком? коли розміри частинок матриці співпадають з розмірами сфероциліндрів. Цікаво було б дослідити вплив відношення цих розмірів на фазову поведінку.
- 5) Є в роботі та в авторефераті ряд неточностей, а саме:
- а) в авторефераті (ст. 6, формула (1) – не дано означення функції $f(\Omega_1)$);
 - б) відсутність ряду посилань (ст. 96, підрозділ 3.3; ст. 111, формула (4.24)).

Вказані недоліки однак не впливають на новизну і коректність отриманих в дисертаційній роботі результатів.

Вважаю, що дисертаційна робота повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567, із змінами, внесеними згідно із Постановами КМ № 40 від 12.01.2017, що висуваються до дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем, а її автор Гвоздь Марта Валентинівна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Завідувач кафедри прикладної математики
Національного університету
«Львівська політехніка»,
д.ф.-м.н., професор

П. П. Костробій

Підпис професора П. П. Костробія засвідчую:
Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка» к.т.н., доцент



Р. М. Брилинський