

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу ШМОТОЛОХИ Володимира Ігоровича

«Вплив пористих середовищ на термодинамічні властивості та фазову поведінку анізотропних плинів»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем

Задачі, пов'язані з анізотропними плинами, останнім часом викликають все більший інтерес широкого кола науковців. Хоча сам цей термін є до певної міри незвичним, але об'єкти, які фактично є їх окремими випадками, добре відомі. Це і класичні анізотропні рідини – рідкі кристали (мезофази), і певні структури в біологічних тканинах, і численні колоїдні системи з анізотропними частинками, від вуглецевих нанотрубок до органоглин. До цього часу всі вони досліджувались окремо, в межах підходів і методів різних наукових напрямків. Відчувалась гостра необхідність побудови теорії, яка давала б загальний опис анізотропних плинів, починаючи з найпростіших молекулярних моделей систем з анізотропними частинками, а наступним кроком повинен був бути розгляд таких систем в умовах пористого середовища, бо саме такі умови є характерними для багатьох практичних застосувань. Саме цьому і присвячена дисертація В.І.Шмотолохи, в якій зроблено успішну спробу дати опис термодинамічних властивостей анізотропних плинів в об'ємі та неупорядкованому пористому середовищі на основі відносно простих молекулярних моделей. Тому тема роботи є вельми актуальною. Важливість таких досліджень є безсумнівною як з точки зору загальних питань фізики колоїдних систем, фізики рідин та молекулярної фізики, так і для практичних застосувань в плані вироблення фізико-теоретичного підґрунтя для низки колоїдно-хімічних та біофізичних досліджень. Не викликає сумніву також і відповідність дисертації спеціальності 01.04.14 – фізика колоїдних систем.

У вступній частині дисертації (анотація, вступ) дисертант чітко сформулював актуальність, мету і задачі роботи та дав короткий, але конкретний і змістовний виклад основних результатів, новизни та наукового і практичного значення роботи.

У першому розділі дано детальний і ґрунтовний аналіз сучасного стану теоретичних досліджень термодинамічних властивостей і фазових станів анізотропних плинів та їх особливостей в умовах можливих просторових обмежень. Розглянуто плинні в неупорядкованих пористих середовищах, проаналізовано можливості застосування методу масштабної частинки для опису плинів в умовах просторових обмежень, а також шляхи узагальнення рівняння Ван дер Ваальса для випадку наявності пористого середовища. Особливий інтерес викликає аналіз анізотропних плинів, типовими представниками яких є широко використовувані на практиці рідкі кристали (РК). Тут треба відзначити глибоке розуміння здобувачем тонких особливостей і взаємозв'язку двох основних напрямків побудови молекулярних теорій РК - на основі моделей Онзагера і Майєра-Заупе. Приділено увагу також впливу граничних умов, обмежувальних поверхонь, зокрема, в умовах пористої структури. Певним недоліком є те, що проведений аналіз літератури не завершується формулюванням задач роботи, які б впливали з нього.

Другий розділ дисертації присвячено розгляду ізотропних плинів у пористих середовищах. В основі лежить ідея застосування для цих умов теорії масштабної частинки. Вважається, що плин утворено твердими опуклими частинками, що описуються параметрами об'єму, площі поверхні та кривизни. Відповідно, пориста структура як система ділянок (порожнин?), вільних від частинок плинину, описується сукупністю масштабних частинок, «вставлених» в об'єм плинину. Далі записуються вирази для хімічного потенціалу, форма яких модифікується для умов пористого середовища з урахуванням кількісних параметрів пористості. Далі розвинутий формалізм використовується для опису плинину твердих опуклих частинок в матриці твердих опуклих частинок (які, зокрема, можуть перекриватися). Отримані вирази для геометричної і термодинамічної пористості дають змогу визначити хімічний потенціал твердих опуклих частинок в матриці подібної структури. Важливим результатом є можливість вже на цьому етапі врахувати несферичність частинок. Природним наступним кроком було врахування притягальних взаємодій між частинками. Це дозволяє, застосовуючи потенціал Ленарда-Джонса з певним радіусом обрізання, описати фазові діаграми в розглянутій моделі плинину у твердосферному випадковому пористому середовищі.

Основним змістом третього розділу був розгляд плинів, утворених твердими сфероциліндрами (тобто модельними частинками, які дозволяють досить адекватно імітувати велику кількість реальних анізотропних плинів) у неупорядкованих пористих середовищах. В цьому випадку можна знехтувати кривизною і обмежитись двома масштабними параметрами, якими і характеризується масштабна частинка у таких умовах. Визначено області співіснування нематичної та ізотропної фаз твердосферного

плину в твердосферній матриці для різних параметрів моделі. Обговорена можливість корекції результатів методами Карнагана-Старлінга та Парсонса-Лі. Проведено аналіз результатів теоретичних розрахунків впливу невпорядкованих пористих середовищ на властивості плинів у порівнянні з відповідними даними комп'ютерного моделювання.

Особливу увагу викликає четвертий розділ, в якому проведено узагальнення підходу на основі рівняння Ван дер Ваальса для опису рівноваги між ізотропною і нематичною фазами анізотропних плинів у невпорядкованих пористих середовищах. Аналогічно ситуації з ідеальними і реальними газами, такий підхід міг би описати різницю між «ідеальним» (описуваним, наприклад, теорією Майєра-Заупе) і «реальним» рідким кристалом. В цілому за наявності пористої матриці фазові діаграми зміщуються в бік нижчих температур та менших густин, аналогічно поведінці для простих плинів. Віднайдено область співвідношень між діаметром і довжиною сфероциліндрів, де вплив пористого середовища є найбільш відчутним, аж до якісної зміни фазової поведінки. Визначено внесок анізотропної притягальної взаємодії, який виникає лише при ненульових значеннях параметру орієнтаційного порядку. Далі дисертант розглядає подальші можливості покращення теорії, зокрема, шляхом врахування орієнтаційної залежності виключеного об'єму в «притягальній» частині потенціалу міжмолекулярної взаємодії. Показано, що посилення анізотропної притягальної взаємодії зміщує криві співіснування на фазових діаграмах в область більш високих температур (що вповні узгоджується зі стандартними теоріями типу Майєра-Заупе). Цікавим моментом роботи є співставлення отриманих результатів з наявними експериментальними даними для розчинів поліпептидів. Утворення рідкокристалічних фаз в таких системах було відомо давно, але вперше цю систему було розглянуто з точки зору теорії анізотропних плинів в просторово обмежених середовищах. В цьому конкретному випадку пористе середовище зсуває фазову діаграму в область менших густин і нижчих температур. Конкуренція між притягальною частиною взаємодії та виключенням об'ємом макромолекул призводить до існування двох нематичних фаз, які відрізняються кількісними параметрами впорядкування. Можна сказати, що в роботі запропоновано певний теоретичний апарат для інтерпретації проявів надмолекулярної організації поліпептидних розчинів та інших біологічних систем у пористих середовищах.

Характеризуючи роботу в цілому, треба відзначити оригінальність підходу автора, який зумів творчо поєднати методи і підходи з різних напрямків для адекватного опису анізотропних плинів у пористих середовищах. Отримані результати добре узгоджуються з класичними уявленнями фізики рідких кристалів, а також з існуючими теоретичними описами колоїдних дисперсій анізотропних частинок. Це дозволяє вважати результати

роботи цілком обґрунтованими, надійними і достовірними. Матеріал дисертації чітко і логічно викладений державною мовою, істотних зауважень до оформлення немає.

Не викликає сумнівів також і наукова новизна роботи. Низку важливих результатів було отримано вперше – починаючи з самого принципу застосування теорії масштабної частинки до розвинутого автором теоретичного опису анізотропних плинів у просторово обмежених середовищах. Основною новою ідеєю є розгляд двох підсистем – плин, утвореному анізометричними частинками, який описується стандартними методами статистичної фізики, і матриці, яка складається з нерухомих заморожених частинок, позбавлених будь-яких обертальних та трансляційних ступенів свободи, і моделює реальну пористу структуру. При цьому спочатку розраховувалася вільна енергія плин у зовнішньому полі матриці, а потім ця вільна енергія усереднювалася по всіх конфігураціях матричних частинок (тут, як певне зауваження, можна відзначити – якимось дивно, що наведене вище формулювання відсутнє в тексті роботи в явному вигляді). Пріоритет автора чітко засвідчено в 7 публікаціях у фахових виданнях, що входять до Scopus та Web of Science. Результати роботи пройшли успішну апробацію на представницьких наукових конференціях, де вони завжди викликали значний інтерес колег і здобули високу оцінку наукової спільноти.

Певна річ, що така цікава і змістовна робота також викликає деякі питання і дає привід для певних зауважень.

1. Формулювання «наукової новизни» складається із занадто великої кількості (аж 10) окремих пунктів. Хоча до кожного з них окремо заперечень немає, бажано було б викласти новизну роботи більш стисло і чітко, уникаючи незагальноприйнятих виразів типу «фазове співіснування ізотропно-нематичного фазового переходу».

2. В літературному огляді чомусь відсутні посилання на відомі роботи О.В.Ярошука, який проводив багато досліджень рідкокристалічних систем в аеросилах та в інших просторово обмежених умовах.

3. Із викладу на стор.44 може скластися враження, що є два типи рідкокристалічного впорядкування, пов'язаних з відштовхуванням за Онзагером та притяганням за Майером-Заупе. Реально завжди є внески від обох складових, і розподіл рідких кристалів на такі типи навряд чи має фізичний зміст.

4. Виклад розділу 4 починається з посилань на роботи [9,10], які виявляються власними статтями автора. Подібні посилання зустрічаються і в інших місцях роботи.

Мабуть, більш логічно було б посилатися на попередні розділи дисертації з відповідними номерами наведених там формул.

5. Не зовсім зрозуміло, чому при аналізі термодинамічних властивостей анізотропних плинів основну увагу приділено хімічному потенціалу, тоді як параметр орієнтаційного порядку (який, з одного боку, мінімізує вільну енергію, а з іншого - фактично визначає анізотропію фізичних властивостей анізотропних систем) згадується лише побіжно.

6. Також кілька дрібних зауважень. Посилання [74] дано чомусь на пізніший виклад, а не на оригінальну статтю Планера. Є певні мовні огріхи (на стор.27 бачимо «так як» замість «оскільки», і на тій же сторінці – «нематичне смектичне впорядкування»).

Ці зауваження, безумовно, не є істотними і не знижують загальну високу оцінку роботи.

Дисертація В.І.Шмотолохи виконана на високому науковому рівні, низку важливих результатів отримано вперше, сформульовані висновки є повною мірою обґрунтованими. Внесок цієї роботи в розвиток науки є значним як з точки зору фундаментальних питань фізики колоїдних систем, молекулярної фізики та фізики рідких кристалів, так і для потенційних практичних застосувань – зокрема, для характеристизації біологічних макромолекулярних систем, оптимізації складу дисперсій наночастинок в рідких кристалах і полімерах, реалізації нових ефектів в рідкокристалічних системах з просторовими обмеженнями тощо. Результати роботи можуть бути використані в низці наукових установ як фундаментального, так і практичного профілю (Інститут теоретичної фізики НАН України, м.Київ; Інститут біологічної хімії НАН України, м. Київ; Інститут фізики НАН України, м.Київ; Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м.Харків тощо).

Практичне значення дисертації полягає, зокрема, в тому, що отримані результати складають теоретичне підґрунтя для створення нових функціональних матеріалів на основі анізотропних плинів як для технічних, так і для медико-біологічних застосувань.

Дисертація Шмотолохи В.І. «Вплив пористих середовищ на термодинамічні властивості та фазову поведінку анізотропних плинів», подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук, повністю відповідає паспорту спеціальності 01.04.24 – фізика колоїдних систем. Вона є завершеною самостійною науково-дослідною роботою, в якій вперше отримані нові науково обґрунтовані результати, які в сукупності вирішують конкретну важливу і актуальну задачу сучасної

фізики колоїдних систем – розвиток теоретичних методів для опису термодинамічних властивостей анізотропних просторово обмежених плинів.

Автореферат адекватно відображає зміст дисертації. Ознак плагіату не виявлено. Дисертація повністю задовольняє вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор – Шмотолоха Володимир Ігорович – безумовно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем.

Офіційний опонент
доктор фізико-математичних наук,
професор,
провідний науковий співробітник
відділу наноструктурних матеріалів
Інституту сцинтиляційних
матеріалів НАН України

Л. М. Лисецький

Підпис Л. М. Лисецького засвідчую:

Учений секретар ІСМА НАН України
К.Т.Н.



 Ю. М. Дацько