

ВІДГУК

Офіційного опонента на дисертаційну роботу

Пацагана Тараса Миколайовича

«ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНІ ПЛИНИ: РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ ПІДХОДІВ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ»

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

Дисертаційна робота Пацагана Т.М. присвячена теоретичному вивченню властивостей плинів у просторових обмеженнях. Актуальність такого дослідження мотивується не лише науковим інтересом, але й практичним значенням, оскільки широке коло технологічних процесів, в яких задіяні плини, протікають в пористих середовищах. Зокрема, пористі матеріали відіграють значну роль в хімічних процесах, очистці газів та рідин, мікрофлюїдиці, при розробці багатофункціональних матеріалів, виробництві фільтрів, сенсорів, оптоелектронних пристроїв, акумуляторних батарей та паливних комірок, в біологічних системах, тощо. При цьому в якості плинів можуть виступати як прості рідини, так і складні макромолекулярні сполуки, колоїди і рідкі кристали, іонні рідини та електроліти. Тому, вміння теоретичного прогнозування тих чи інших властивостей якнайширшого спектру плинів, є надзвичайно важливою проблемою.

В представленій теоретичній роботі здобувач поставив собі за мету дослідити рівноважні властивості низки модельних плинів в просторових обмеженнях типу неупорядковане пористе середовище (матриця) та щілиноподібна пора. При чому, в неупорядкованому середовищі досліджувалася фазова поведінку плинів, а в щілиноподібній порі – структурні властивості. Серед досліджуваних плинів – прості рідини, асоціативні колоїдні системи, іонні рідини, нематогенні плини та огрублені моделі плинів в складних системах органічних сполук. Для цього здобувач застосовує сучасні методи статистичної фізики в теорії рідин та розвиває їх.

У своєму дослідженні здобувач вміло поєднує різні теоретичні методи та підходи до вирішення поставлених задач. Водночас він валідує свої результати, порівнюючи їх із даними комп'ютерного моделювання, які він також виконував в рамках свого дослідження. Це особливо гарно продемонстровано при розробці теорії масштабної частинки для твердокулькового плину в неупорядкованій матриці, де завдяки комп'ютерному моделюванню видно, що запропонована теорія з високою точністю здатна описувати термодинамічні властивості плинів в таких системах. А при застосуванні теоретико-польового підходу для опису плинів із міжчастинковою взаємодією у вигляді подвійного Юкави, комп'ютерне моделювання дозволило не лише виявити недоліки теорії, але й показати шлях до її покращення. Це стало в пригоді також при описі плинів із осцилюючим потенціалом Юкави та потенціалом типу Майєра-Заупе. Таким чином, завдяки такому комплексному підходу у вирішенні поставлених задач, можна з впевненістю стверджувати про достовірність отриманих результатів та висновків, що були зроблені в даній дисертаційній роботі.

Дисертаційна робота розпочинається із **вступу**, в якому викладено всі пункти відповідно до вимог оформлення дисертації. Зокрема, у вступі висвітлено

актуальність дослідження, чітко сформульовано мету та поставлені перед здобувачем завдання. Вказано на новизну отриманих результатів та їхнє практичне значення.

Перший розділ – це огляд літератури, яка стосується теми дисертації. З цього огляду можна почерпнути інформацію про основні поняття, пов'язані із впливом просторового обмеження на рівноважні властивості плинів, про базові модельні представлення пористих середовищ, теоретичні методи досліджень плинів в порах та про поточний стан досліджень. В огляді пояснюються переваги і недоліки різних методів та обґрунтовується вибір методів дослідження в даній дисертаційній роботі.

В **другому розділі** розвивається теорія масштабної частинки для опису твердокулькового плину в твердокульковій матриці. Ця теорія має суттєву перевагу – вона є повністю аналітичною і дозволяє отримати відповідні вирази для хімічного потенціалу, тиску і стисливості для плину в неупорядкованій матриці. Ця теорія є базою для подальших досліджень. Завдяки порівнянню результатів теорії із даними комп'ютерного моделювання, було запропоновано поступове покращення теорії, що дозволило досягнути для неї дуже хорошої точності. Ця теорія також була узагальнена на випадок складніших пористих середовищ, а саме, на систему твердокулькового плину в матриці твердих опуклих частинок (сфероциліндрів) та в губкоподібній матриці.

Аналітичні вирази, отримані в теорії масштабної частинки для твердокулькових плинів в матриці, можуть бути застосовані для опису системи відліку в рамках розвинення теорії збурень. Так, поєднуючи теорії масштабної частинки із теорією Баркера-Гендерсона, розраховано ізотерми для хімічного потенціалу для плину із міжчастинковою взаємодією типу Леннарда-Джонса в області фазового переходу газ-рідина та отримано відповідні фазові діаграми. А поєднуючи теорію масштабної частинки з термодинамічною теорією збурень Вертхайма, отримано фазові діаграми для асоціативного (сіткоутворюючого) колоїдного плину. Отримані результати дозволили встановити, що для обох плинів зменшення пористості матриці спричинює зниження критичної температури і критичної густини. Водночас область фазового переходу звужується. А збільшення розмірів частинок матриці при фіксованій пористості приводить до зворотнього ефекту.

Третій розділ присвячений розвитку методу колективних змінних, в рамках якого для асиметричної примітивної моделі іонної рідини в об'ємі було отримано вираз для хімічного потенціалу, спряженого до параметра порядку. Запропоноване розвинення дозволило вийти за межі гаусового наближення та врахувати тричастинкові кореляції. Завдяки цьому, вперше було отримано фазові діаграми газ-рідина для примітивної моделі іонного плину із одночасним врахуванням зарядової і розмірної асиметрії катіонів та аніонів.

В **четвертому розділі**, поєднуючи теорію масштабної частинки і метод колективних змінних, розвинуто теорію збурень із використанням реплічного методу для асиметричної примітивної моделі іонної рідини в твердокульковій матриці. Слідуючи схемі, викладеній у попередньому розділі, отримано вираз для хімічного потенціалу іонного плину в матриці в рамках наближення, що враховує тричастинкові кореляції. На основі цього побудовано фазові діаграми газ-рідина та проаналізовано, як змінюються критичні параметри матриці в залежності від її пористості та розмірів частинок. Встановлено, що вплив матриці на іонні рідини такий же, як і на прості плини. Водночас розмірна асиметрія приводить до підсилення цього впливу, а

зарядова асиметрія навпаки – послаблює ефект просторового обмеження і розмірної асиметрії.

Фазову поведінку іонного плинину було досліджено також, поєднуючи теорію масштабної частинки із асоціативним підходом (т.зв. асоціативним середньо-сферичним наближенням). За рахунок кулонівської взаємодії, катіони і аніони здатні утворювати між собою зв'язані пари, тобто – виникає явище асоціації. Асоціативний підхід дозволяє врахувати цей ефект, що дозволяє отримати в цьому наближенні доволі добрий опис фазової поведінки іонного плинину. Відомо, що результати асоціативного середньо-сферичного наближення якісно узгоджуються із комп'ютерним моделюванням для примітивних іонних плиннів із розмірною асиметрією. Узагальнивши цей підхід на випадок іонного плинину в матриці, зауважено таку саму якісну залежність критичних параметрів від розмірної асиметрії іонів, як і в методі колективних змінних.

П'ятий розділ присвячений вивченню декількох моделей плинину в просторовому обмеженні типу щілиноподібної пори, яка сформована двома паралельними твердими стінками. В даній частині роботи досліджуються структурні властивості плинину – парна функція розподілу (в об'ємному випадку) та профіль густини плинину по відношенню до стінки (випадок плинину в порі). В даному розділі розглядаються три моделі плиннів, які описуються наступними потенціалами міжчастинкової взаємодії: подвійний потенціал Юкави, осцилюючий потенціал Юкави та потенціал типу Майєра-Заупе. Використовуючи теоретико-польовий підхід, проведено розрахунки парних кореляційних функцій і профілів густини. Для випадку нематичного плинину типу Майєра-Заупе також було розраховано профіль параметру порядку. Всі результати, отримані із теорії, порівнювалися із даними комп'ютерного моделювання. В рамках теоретико-польового підходу для розрахунку профілів густини використовувалося декілька наближень: лінеаризоване середньо-польове наближення, середньо-польове наближення та наближення, що враховує гаусівські флуктуації. Показано, що в окремих випадках лінеаризоване середньо-польове наближення ненабагато поступається нелінійному середньо-польовому наближенню. Хоча обидва ці наближення помітно програють в точності у порівнянні із наближенням, що враховує флуктуації, яке, в свою чергу, дає доволі добрий кількісний опис у порівнянні із комп'ютерним моделюванням. З іншого боку, лінеаризоване середньо-сферичне наближення приводить до якісно невірної результату при описі профілю параметра порядку у випадку плинину Майєра-Заупе. Для досліджуваних плиннів було також розраховано значення коефіцієнта адсорбції в залежності від температури і густини. Виявлено, що ці залежності можуть мати немонотонний характер. Також, для плинину Майєра-Заупе спостережено сильну немонотонну залежність контактного значення профілю густини в залежності від температури.

В шостому розділі представлено результати комп'ютерного моделювання, яке проводилось для двокомпонентного плинину доброго і поганого розчинника в порі між двома твердими паралельними стінками, функціоналізованими наноструктурованими полімерними щітками. Наноструктурування має вигляд паралельно розташованих періодичних смуг певної ширини. Відстань між смугами дорівнює ширині смуг. Комп'ютерне моделювання проводилося методом дисипативної динаміки.

За рахунок різниці у взаємодії між компонентами та полімером, спостерігалось фазове розшарування. При чому, структурованість поверхонь пори безпосередньо впливала на мезоскопічне структурування утворених фаз. Зауважено, що в залежності від ширини смуг полімерних щіток та відстані між стінками пори мезоструктури суттєво змінюють свою форму. Зокрема, спостерігалися шаруваті структури, колумнарні, змішані і краплеподібні. Встановлено, при яких товщинах смуг і відстанях між стінками пор слід очікувати ту чи іншу мезоструктуру.

Запропонований вище підхід було узагальнено на випадок модельної пористої мембрани. Мембрана представлялася у вигляді полімерної щітки на одній з твердих поверхонь. Круглі пори певного діаметру в мембрані вирізалися випадковим чином. При відсутності доброго розчинника, пори мали найбільший розмір. По мірі введення в систему доброго розчинника пора набрякала, що приводило до зменшення діаметру пор та збільшенню товщини мембрани. Зауважено, що пори закриваються нерівномірно, в залежності від їхнього оточення іншими порами. Це приводить до полідисперсності розмірів пор. Розраховано залежності середнього розміру пор та товщини від кількості доброго розчинника. Отримано добре якісне узгодження результатів комп'ютерного моделювання із експериментальними даними.

Висновки підсумовують викладені в дисертації оригінальні результати.

Дисертаційна робота Пацагана Т.М. є цілісною і завершеною роботою, містить багато корисного і цікавого матеріалу, який має не лише наукову цінність, але й представляє методологічний інтерес. Здобувачем запропоновано декілька нових оригінальних підходів щодо опису плинів в просторових обмеженнях, що дозволило йому в значній мірі перевершити інші аналоги, які існують на сьогодні.

Тим не менше, хотілося б зробити декілька зауважень:

1) Дисертант у своєму дослідженні обмежився виключно рівноважними властивостями плинів. Проте, відомо, що динамічні властивості плинів в просторових обмеженнях також зазнають суттєвих змін. І, хоча, вивчення динамічних властивостей не входить в перелік поставлених перед дисертантом задач, проводячи комп'ютерне моделювання можна було б звернути увагу ще й на такого роду властивості та явища, які при цьому виникають.

2) Процес набрякання полімерної мембрани, в залежності від наповнення її розчинником, є подібним до процесів, що спостерігаються під час набрякання полімерних гелів, які також активно вивчаються дослідниками, в тому числі і методами комп'ютерного моделювання. Про це варто було згадати в огляді літератури і, можливо, провести якісь аналогії, порівняння та інтерпретації отриманих дисертантом результатів із даними комп'ютерного моделювання для полімерних гелів.

3) Зміна структури та густини плину поблизу поверхні пори має значний вплив на розчинність речовин в цьому плинні, а відтак, і на селективність напівпроникних мембран, зокрема, у процесах зворотньо-осмотичного розділення речовин. Хоча дослідження таких процесів виходить за рамки дисертаційної роботи, про це варто було б згадати в огляді літератури та при обговоренні результатів.

4) Розглядаючи іонні плини варто було б зауважити, що наявні моделі не враховують так звані сили зображення, які виникають, якщо діелектрична проникність плину відрізняється від діелектричної проникності матеріалу стінок

пори. Слід зазначити, що згадані вище зауваження не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Результати досліджень даної дисертаційної роботи опубліковані у 22 статтях у фахових реферованих журналах, які індексовані у Scopus і Web of Science (WoS), та в 1 розділі монографії. У авторефераті висвітлено всі основні положення та висновки дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Пацагана Тараса Миколайовича «Просторово обмежені плинні: розвиток теоретичних підходів та комп'ютерне моделювання», виконана за спеціальністю 01.04.24-фізика колоїдних систем, повністю відповідає всім вимогам МОН України щодо докторських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24-фізика колоїдних систем.

Офіційний опонент:

доктор фіз.-мат. наук,
старший науковий співробітник,
завідувач відділу макрокінетики
природних дисперсних систем
Інституту біоколоїдної хімії
ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України

Ковальчук В.І.

Підпис докт. фіз.-мат. наук В.І. Ковальчука завіряю.
Вчений секретар Інституту біоколоїдної
хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України,
кандидат хімічних наук



О.Ю. Войтенко