

До разової спеціалізованої вченої ради ДФ
35.156.010
Інституту фізики конденсованих систем
імені І.Р. Юхновського НАН України
м. Львів, вул. Свенціцького, 1

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Кукаркіна Назара Борисовича

**«Вплив форми і розмірів частинок на структурні та адсорбційні властивості
модельних плинів»**

подану на здобуття ступеня доктора філософії

за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія (10 – Природничі науки)

Дисертаційну роботу Кукаркіна Назара Борисовича присвячено з'ясуванню ролі геометричних чинників у формуванні локальної структури плинів та адсорбованих шарів. Для цього розглянуто рівноважні системи твердих частинок в об'ємній фазі, у невпорядкованому пористому середовищі та на структурованих адгезивних поверхнях. Актуальність роботи зумовлена тим, що моделі твердих частинок дають змогу виокремити геометричні та ентропійні ефекти, пов'язані з формою частинок і виключеним об'ємом. Такі моделі також використовуються як системи відліку в теоретичному описі складних рідин, зокрема в термодинамічній теорії збурень Вертгайма. Точність відтворення структурних характеристик системи відліку, насамперед контактних значень функцій розподілу, має суттєве значення для опису асоціативних взаємодій. Окремий інтерес становить встановлення закономірностей впливу геометрії адгезивних поверхонь на ефективність і селективність адсорбції.

Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, трьох розділів з оригінальними результатами досліджень, висновків, списку використаних джерел і двох додатків. Основна частина викладена на 90 сторінках, повний обсяг роботи становить 115 сторінок. Дисертація містить 34 рисунки та одну таблицю, список використаних джерел налічує 107 найменувань. У додатках наведено список публікацій здобувача та відомості про апробацію результатів.

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми, визначено мету та завдання роботи, наведено методи дослідження, сформульовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Зазначено особистий внесок здобувача, подано відомості про публікації та апробацію результатів, а також стисло охарактеризовано зміст дисертації.

У **Розділі 1** представлено огляд теоретичних підходів і результатів досліджень плинів твердих несферичних частинок. Розглянуто теорію масштабної частинки та її узагальнення на пористі середовища, термодинамічну теорію збурень і багатогустинний формалізм Вертгайма для ланцюгових молекул, а також дослідження адсорбції частинок на структурованих адгезивних поверхнях. Огляд

дозволяє окреслити невирішені питання та обґрунтувати вибір завдань дисертаційної роботи.

У **Розділі 2** методом Монте-Карло досліджено структурні властивості еквімолярних бінарних сумішей сферичних мономерів із димерами, жорсткими та гнучкими тримерами, спаяними ланцюгами і сфероциліндрами. Розглянуто об'ємну фазу та плин у неупорядкованому поровому просторі, який утворюється між твердими сферами. Встановлено вплив форми, сегментної будови та гнучкості несферичних частинок на радіальні функції розподілу і їхні контактні значення. Показано, що наявність пористої матриці підсилює локальні структурні кореляції, зберігаючи характерні особливості, зумовлені геометрією частинок. Важливим результатом цього розділу є розмежування термодинамічної подібності та структурних відмінностей моделей димерів і сфероциліндрів. Підбір довжини сфероциліндра за умовою рівності виключених об'ємів забезпечує близькість хімічних потенціалів відповідних однокомпонентних плинів, проте не відтворює локальної структури сумішей цих частинок із мономерами. Цей результат має значення для вибору системи відліку у теоретичному описі асоціативних плинів, у яких визначальну роль відіграють контакти між окремими ділянками молекул.

У **Розділі 3** досліджено фізичні причини відмінностей між контактними значеннями радіальних функцій розподілу сегмент-мономер для гнучких і жорстких тримерів. Проведено перевірку аналітичних виразів, отриманих у полімерному наближенні Перкуса-Євіка (РРҮ), та встановлено межі їх застосовності. Показано, що це наближення добре описує контактні значення для жорстких тримерів, коли визначальним є вплив найближчих сегментів, тоді як урахування несуміжних сегментів потребує вдосконалення такого підходу. В границі нескінченного розведення автором запропоновано розрахунок контактного значення через частку поверхні сегмента, доступну для контакту з мономером, з урахуванням блокування іншими сегментами тримера. Для гнучких тримерів застосовано усереднення за кутом згину. На основі цього побудовано вдосконалене наближення РРҮ1, результати якого дуже добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання в області малих густин. Підхід також дозволяє врахувати вплив несуміжних сегментів у жорстких тримерах. Наукову цінність цього результату вбачаю в його прозорій геометричній інтерпретації, яка пояснює відмінності контактних значень через доступність поверхні сегментів і взаємне перекриття областей стеричного блокування. Зокрема, встановлено, чому гнучкість може зменшувати контактні значення для крайніх сегментів і збільшувати їх для центрального. Отримані результати можуть бути використані для уточнення опису систем відліку в теорії асоціативних ланцюгових плинів.

У **Розділі 4** наведено результати дослідження рівноважної адсорбції твердих дископодібних частинок на поверхнях, структурованих круглими адгезивними доменами з упорядкованим або випадковим розташуванням. Енергія взаємодії частинки з поверхнею задається пропорційною площі її перекриття з доменами.

Методом Монте-Карло у великому канонічному ансамблі розраховано ізотерми адсорбції. Для аналізу просторової структури однокомпонентного адсорбованого шару додатково проведено моделювання в канонічному ансамблі за фіксованого покриття поверхні частинками. Показано, що адсорбційні властивості визначаються не лише сумарною площею адгезивного покриття, а й розмірами та просторовим розподілом доменів. Малі домени створюють наближено однорідне поле притягання, домени, співмірні з частинками, сприяють локалізованій адсорбції, а більші домени можуть одночасно утримувати декілька частинок. Аналіз радіальних функцій розподілу та координатних чисел доповнює фізичне пояснення встановлених особливостей адсорбційних ізотерм. Модель узагальнено на бінарну суміш частинок однакового діаметра, які відрізняються лише енергією притягання до доменів. Для однакових хімічних потенціалів компонентів розраховано ізотерми та коефіцієнт селективності адсорбції. Встановлено, що вплив геометрії поверхні на склад адсорбованого шару є найпомітнішим за низьких і середніх хімічних потенціалів. Великі домени забезпечують високу селективність за малих хімічних потенціалів, тоді як домени, співмірні з частинками, забезпечують високу селективність за середніх значень хімічного потенціалу. Зі зростанням заповнення поверхні відмінності між дослідженими варіантами її структурування послаблюються внаслідок посилення стеричних обмежень. Ці результати окреслюють можливості керування селективністю адсорбції шляхом модифікації геометричних характеристик поверхні. Цікаво було б дослідити адсорбцію гнучких ланцюгових частинок подібно до того, як це було зроблено в Розділі 2 для об'ємних плинів, але це може стати предметом подальших досліджень.

У **Висновках** чітко та послідовно узагальнено основні результати дисертаційної роботи. Сформульовані висновки обґрунтовані проведеними дослідженнями, відповідають поставленим завданням і відображають наукову новизну отриманих результатів.

Під час аналізу дисертаційної роботи порушень академічної доброчесності не виявлено. Використані ідеї, результати та матеріали інших авторів супроводжуються належними посиланнями на відповідні джерела, а особистий внесок здобувача в роботах, виконаних у співавторстві, чітко визначено.

Запитання, коментарі та зауваження щодо дисертаційної роботи:

1. У розділі 2 досліджено структурні властивості плинів коротких сфероциліндрів у невпорядкованій твердосферній матриці. Просторове обмеження, створене матрицею, може сприяти локальному орієнтаційному впорядкуванню частинок у приповерхневому шарі плину навіть за відсутності макроскопічного нематичного порядку. Чи можна очікувати такого ефекту в досліджених системах і як він міг би залежати від пористості матриці та співвідношення розмірів матричних частинок і сфероциліндрів?

2. Цікавим результатом розділу 3 є різноспрямований вплив гнучкості тримера на контактні значення для крайніх і центрального сегментів. Наведені геометричні ілюстрації було б доцільно доповнити порівняльною схемою, яка безпосередньо пояснювала б зменшення доступної для контакту поверхні крайніх сегментів та її збільшення для центрального сегмента при згинанні тримера.
3. У дисертації зазначено перспективність використання отриманих контактних значень для уточнення системи відліку в термодинамічній теорії збурень Вертгайма. Водночас було б бажано конкретизувати, для яких типів асоціативних систем урахування відмінностей між контактними значеннями крайніх і центральних сегментів може мати найбільше значення.
4. У розділі 4 енергія взаємодії частинки з адгезивним доменом задається пропорційною площі їхнього перекриття. Було б корисно докладніше обговорити фізичний зміст коефіцієнта пропорційності та можливості його зіставлення з характеристиками реальних адгезивних поверхонь. Які експериментальні системи автор вважає найбільш придатними для перевірки встановлених закономірностей?
5. Окремі позначення та терміни потребують уточнення та уніфікації. Зокрема, на с. 35 величину L названо довжиною сфероциліндра, хоча далі вона використовується як відстань між центрами його сферичних шапок; доцільно чітко розрізнити довжину циліндричної частини та повну довжину частинки. Декілька разів у дисертації застосовується вираз «тверді частинки складної форми». «Складна форма» - це відносне поняття. Точніше було б писати «частинки несферичної форми». Також, коли йдеться про вплив розмірів частинок, краще було б уточнювати, що мова йде про відносні, а не абсолютні розміри. Це зауваження стосується головним чином Вступу, оскільки для сторонньої людини це може здаватися неочевидним, однак це не стосується основного тексту, де ця обставина є цілком очевидною, і назви дисертації.
6. У тексті трапляються поодинокі друкарські та редакційні неточності: на рис.2.9 та 2.12 жорсткі тримери позначені як P1 замість P2, а гнучкі тримери - як P2 замість PF; на с.66 вказано, що різниця між контактними значеннями α_{BM} для гнучких і жорстких тримерів зникає при $\sigma_A \rightarrow 0$, де обидва випадки наближаються до однакового значення $\alpha_{BM} = 1.0$, в той час як правильним є значення $\alpha_{BM} = 0.75$; на с.67 вказано, що відбувається зменшення α_{AM} та збільшення α_{BM} зі зростанням σ_B , а різниця між ними зменшується при великих σ_B , наближаючись до граничних значень 0.5 та 1.0 – насправді до граничних значень 0.5 та 1.0 наближаються самі значення α_{AM} та α_{BM} , а не їх різниця. На с. 91 приведені кількості вузлів квадратної ґратки для розташування доменів $N_d = N \times N$, де $N = 90, 60$ та 30 – здається замість 90 мало б бути 120.

Наведені зауваження та запитання мають рекомендаційний і дискусійний характер, стосуються переважно повноти викладу, оформлення та перспектив розвитку

досліджень. Вони не ставлять під сумнів достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків і не знижують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи.

Висновок щодо відповідності дисертації нормам

Основні результати дисертації опубліковано у 3 статтях у міжнародних фахових виданнях, що входять до наукометричних баз Scopus та Web of Science (Mathematical Modeling and Computing Q4, Journal of Physical Studies Q4, Condensed Matter Physics Q4), а також у препринті Інституту фізики конденсованих систем НАН України та у 3 тезах доповідей на всеукраїнських і міжнародних наукових конференціях. Одержані здобувачем результати є новими й оригінальними, а сформульовані у роботі висновки – науково обґрунтованими та достовірними.

Вважаю, що дисертаційна робота Кукаркіна Назара Борисовича «Вплив форми і розмірів частинок на структурні та адсорбційні властивості модельних плинів» за актуальністю теми, науковою новизною, теоретичним і практичним значенням одержаних результатів та обґрунтованістю висновків, з урахуванням особистого внеску здобувача, відповідає вимогам Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 (зі змінами), а її автор, Кукаркін Назар Борисович, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» в галузі знань 10 «Природничі науки».

Офіційний опонент:

Володимир КОВАЛЬЧУК

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,
завідувач відділу макрокінетики природних дисперсних систем
Інституту біоколоїдної хімії імені Ф.Д. Овчаренка НАН України