

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Гвоздь Марти Валентинівні
«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 Фізики колоїдних систем (104 - Фізика та
астрономія).

Актуальність роботи

Представлена робота присвячена дослідженню фазової поведінки іонних розчинів з явним врахуванням анізотропного розчинника в об'ємі та в невпорядкованому пористому середовищі. На даний час, у багатьох роботах, пов'язаних з примітивними моделями іонних розчинів нехтується структура частинок розчинника. Зокрема, для дослідження фазової поведінки «рідина – рідина» в іонних плинах з кулонівською взаємодією в теоретичних підходах і в методах комп'ютерного моделювання у більшості випадків використовується обмежена примітивна модель (RPM), яка представляється однаковою кількістю позитивно і негативно заряджених твердих сфер однакового діаметра і валентності, що знаходяться у безструктурному діелектричному середовищі. Таким чином, полярний характер розчинника задається континуальним фоном з діелектричною сприйнятливістю розчинника (RPM-HS модель). Вплив пористого середовища на фазову поведінку іонних розчинів з явним врахуванням розчинника досі не вивчався навіть в рамках RPM-HS моделі. Однак, наявність пористого середовища може суттєво міняти властивості іонних розчинів і їх фазову поведінку. Як в об'ємному випадку, так і при наявності пористого середовища, до сьогодні не розглянуто вплив несферичності молекул розчинника на фазову поведінку іонних розчинів. Тому тематика даної дисертаційної роботи безумовно є актуальною з огляду на те, що особливості фазових перетворень в іонних розчинах, адсорбованих в нанопористі середовища викликають значний інтерес як з фундаментальної, так і з практичної точки зору.

Основні наукові положення, висновки і рекомендації, що сформульовані у дисертації, ступінь їх обґрунтованості і достовірності

В даній дисертаційній роботі іонний плин визначається моделлю RPM і явно враховується нейтральний анізотропний розчинник. Пористе середовище представлене замороженою матрицею випадково розміщених твердих сфер. Для опису фазової поведінки такої системи в роботі поєднано два теоретичних підходи: теорію масштабної частинки (SPT) для опису

системи відліку із врахуванням взаємодій твердого кору і асоціативне середньосферичне наближення (AMSA) для опису кулонівських взаємодій між іонами.

Головною метою даної дисертаційної роботи було дослідження фазової поведінки іонних плинів в анізотропних розчинниках в об'ємі та у пористому середовищі. При теоретичному розгляді застосовуються узагальнені сучасні методи теорії рідкого стану (зокрема теорії масштабної частинки, середньосферичного та асоціативного середньосферичного наближень).

Основні наукові положення і найбільш вагомі результати роботи включають отримання нелінійного інтегрального рівняння для унарної орієнтаційної функції розподілу. На основі цього рівняння проведено біфуракційний аналіз і досліджено ізотропно-нематичний фазовий перехід (в об'ємному випадку, і в пористому середовищі). Дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу за умов термодинамічної рівноваги дозволили виявити тенденцію до розшарування. Крім того, шляхом узагальнення і поєднання теорії масштабної частинки та асоціативного середньосферичного наближення запропоновано ефективний спосіб опису фазової поведінки іонного RPM плину з явним врахуванням анізотропного розчинника. Дуже цікавими є оригінальні результати по впливу несферичності молекул розчинника на фазову поведінку. Перелічені питання розглянуті автором в досить глибокій мірі, а отримані результати мають як теоретичний, так і практичний інтереси.

Висновки, які сформульовані в дисертаційній роботі, містять нові наукові положення з тематики роботи.

У першому і другому висновках відзначено, що в бінарній суміші твердих сфер і твердих сферацикліндрів відбувається ізотропно-нематичний фазовий перехід, і при високих концентраціях твердосферних частинок у співіснуючих фазах спостерігається явища типу розшарування. Збільшення ступеня упаковки пористої матриці спричиняє вплив на співіснування ізотропної і нематичної фаз.

У третьому і четвертому висновках вказано, що в іонному RPM плині з явним врахуванням анізотропного розчинника спостерігалися фазове співіснування типу “рідина-рідина”, а також ізотропно-нематичний фазовий перехід. Врахування асоціативних міжіонних ефектів у рамках наближення AMSA дозволило виявити вплив несферичності молекул розчинника на фазову поведінку “рідина рідина”.

У п'ятому і шостому висновках показано, що збагачена розчинником фаза може бути як в ізотропному, так і в нематичному станах, і відзначено, що збільшення тиску в системі іонного RPM плину і анізотропного

розвинника призводить до зміщення області фазового співіснування в сторону більших густин і вищих температур.

У сьому і восьму висновках відзначено вплив пористого середовища на орієнтаційне впорядкування молекул розчинника у збагаченій розчинником, ступінь дисоціації іонів і спарювання іонів.

Достовірність результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень забезпечено використанням сучасних методів теорії рідкого стану, зокрема теорії масштабної частинки, середньосферичного наближення та асоціативного середньосферичного наближення, застосування адекватних теоретичних моделей.

Практична значимість роботи

Отримані в роботі результати можуть бути використані для прогнозування поведінки іонні плинів в невпорядкованих пористих середовищах. Такі системи представляють новий клас гібридних матеріалів "іоногелів", що знаходять широке застосування при виробництві різноматініх сенсорів і датчиків, акумуляторів, паливних елементів, суперконденсаторів, сонячних батарей, світловипромінювальних пристрій, тощо. Отримані фундаментальні результати щодо впливу ефектів просторового обмеження на структурну поведінку іонних плів може мати велике значення для розширення сфер застосування колоїдних матеріалів, та загального розвитку матеріалознавства, фізичної хімії та хімічної інженерії.

Повнота викладення наукових положень, висновків та рекомендацій в опублікованих працях

Основні положення дисертації опубліковано в 10-ти наукових працях, з них: 3 статті в авторитетних міжнародних наукових журналах, 1 препринт, і 6 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України (зокрема згідно Наказу №1220 від 23.09.2019, пункт 2, підпункт 2) щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Зміст автореферату є ідентичним до змісту дисертації і достатньо повно відображає основні положення дослідження.

Структура роботи

Дисертаційна робота виконана у відділі теорії м'якої речовини Інституту фізики конденсованих систем Національної академії наук України. Рукопис складається зі вступу, розділу з оглядом літератури, трьох оригінальних розділів, висновків, списку використаних джерел та 4 додатків. Роботу викладено на 120 сторінках (разом з літературою та додатками 143 сторінки).

Список використаних джерел містить 170 найменувань. Результати роботи проілюстровано на 23 рисунках.

В авторефераті до дисертації сформульовано актуальність теми дисертації; зв'язок з науковими програмами, планами та темами; мету і задачі дослідження; об'єкт, предмет та методи дослідження; наукову новизну та практичне значення отриманих результатів; особистий внесок здобувача; апробацію результатів дисертації та структуру [i](#) обсяг роботи.

У вступній частині дисертації обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету та задачі дослідження, показано наукову новизну результатів, наведено інформацію про апробацію роботи та особистий внесок здобувача.

У першому розділі наводиться короткий огляд літератури з проблеми поведінки плинів в невпорядкованих пористих середовищах, розвитку теорії масштабної частинки, поведінки іонних плинів та застосування методів середньосферичного наближення для опису їх властивостей, а також анізотропних плинів.

У другому розділі викладено результати вивчення ізотропно-нематичного фазового переходу і розшарування в бінарних сумішах твердих сфер і сферацикліндрів. Дано розгляд поведінки цієї суміші в об'ємних системах при використанні теорії масштабної частинки і виконано порівняння з даними комп'ютерного моделювання. Виконано аналіз поведінки таких систем в невпорядкованому пористому середовищі. В рамках термодинамічного підходу при високих концентраціях HS частинок виявлено тенденцію до розшарування у співіснуючих фазах, яка характеризується виникненням нематичної фази, збагаченої сферацикліндричними частинками та ізотропної фази, збагаченої сферичними частинками.

У третьому розділі наведено результати досліджень фазової поведінки «рідина – рідина» іонного плюну з явним врахуванням анізотропного розчинника в об'ємі. Вплив несферичності молекул розчинника на фазову поведінку «рідина – рідина» враховується шляхом розгляду «еквівалентної» суміші, в якій сферацикліндричні частинки розчинника замінені сферичними частинками такого ж об'єму. Показано, що несферичність молекул розчинника може суттєво міняти фазову діаграму іонного плюну завдяки доданку від закону діючих мас, що визначається контактним значенням бінарної функції розподілу іонів. Це є результатом врахування асоціативних міжіонних ефектів у рамках асоціативного середньосферичного наближення (на відміну від середньосферичного наближення).

У четвертому розділі наведено результати досліджень фазової поведінки «рідина – рідина» іонного плюну з явним врахуванням анізотропного

розділі 1) наведено досить грунтовний огляд по стану проблеми. Але дуже бажаним було б обговорення в кінці цього розділу основних невирішених проблем і формульовання основних завдань дисертації. Оглядова частина також частково дублюється в вступних частинах наступних оригінальних розділів.

2) У дисертаційній роботі розглянуто іонний плин представлений електро-нейтральною бінарною сумішшю позитивно і негативно заряджених твердих сфер однакового діаметру. Чи є можливість узагальнення даних результатів полідисперсні системи з частинками різного розміру? Чи є можливість розгляду узагальнення даних результатів на двохвимірні системи (це цікаво для розгляду адсорбційних шарів).

3) Порівняння з даними комп'ютерного моделювання наводиться лише у розділі 2. Чи є аналогічні розрахунки щодо даних представлених у розділах 3 та 4?

4) Технічні зауваження щодо оформлення: Сторінка 30, після формули (1.3) в першому рядку зайва буква «і» після слова «середовищі», Сторінка 33, рядок 5: зайве слово «можна», Сторінка 33, рядок 15: слово «алу» (малося на увазі «але»), Сторінка 48, рядок перед формулою (2.12): «нормованатаким» (пропущено пробіл), Сторінка 90, рядки 1-2: «частинки» (має бути «частинками»), Сторінка 96, підрозділ 3.3, рядок 5: непронумеровані рівняння, на які дається потім посилання, Сторінка 112, рядок 1 після формули (4.24): загублено номер рівнянь.

5) У висновках бажано наводити більш конкретні дані відносно довгих сферициліндрів (?), яке аспектне відношення) менших концентрацій (?), більших коефіцієнтах упаковки матриці (?)

Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційного дослідження

Загальна оцінка дисертаційної роботи

Зазначені зауваження не знижують якість роботи. В цілому робота виконана на високому рівні і значно поглиблює сучасний рівень знань в області фізики колоїдних систем. Результати роботи у повному обсязі викладені у 4 наукових публікаціях, а також у 6 тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях. Представлені здобувачем результати є новими та оригінальними, а сформульовані у дисертації висновки – науково обґрунтованими.

Вважаю, що за ступенем актуальності проблеми, новизни та практичної значущості отриманих результатів, обґрунтованості висновків, а також особистого внеску здобувачки дисертаційна робота «Фазова поведінка іонних розчинів в об'ємі та в пористому середовищі: Примітивна модель з явним врахуванням розчинника» повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. у редакції від 23.07.2020 р., а її авторка, Гвоздь Марта Валентинівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 Фізики колоїдних систем (104 - Фізика та астрономія).

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач лабораторії фізичної хімії дисперсних мінералів
Інституту біоколоїдної хімії
імені Ф.Д. Овчаренка НАН України

М.Ч. Лебовка

М.І. Лебовка

Власноручний підпис професора Лебовки М.І. підтверджую

кандидат хімічних наук, учений секретар*
Інституту біоколоїдної хімії
імені Ф.Д. Овчаренка НАН України
кандидат хімічних наук



О.Ю. Войтенко

20 жовтня 2020 р.