

ВІДГУК

офіційного опонента

доктора фізико-математичних наук,
професора Марковича Богдана Михайловича
на дисертаційну роботу

Яремчука Дмитра Любомировича

«Моделювання функціональних полімерних матеріалів із магнето- та оптично- активними частинками та їх відгуку на зовнішні поля»,

подану на здобуття ступеня доктора філософії
зі спеціальності 104 – фізика та астрономія

Дослідження мікроструктурних особливостей функціональних матеріалів, та їх впливу на характер відгуку цих матеріалів на зовнішні стимули, є актуальним напрямом досліджень з огляду як на широкий спектр практичних застосувань у технології та медицині, так і на значну кількість публікацій за цією тематикою останнім часом. Слід зауважити, що переважна більшість публікацій за цією тематикою присвячена експериментальним дослідженням. З іншого боку, комп'ютерне моделювання спроможне суттєво прискорити розробку нових функціональних матеріалів шляхом встановлення найсуттєвіших механізмів, що лежать в основі їх відгуку на зовнішні стимули, та їх оптимізації. Проте, комп'ютерне моделювання наштовхується на значні труднощі через необхідність опису значних просторових і часових масштабів, які характерні для більшості таких явищ. Тому більшість наявних на даний момент робіт у цьому напрямку фокусуються або на хімічно-детальному описі невеликих фрагментів таких матеріалів, або на вивчення їх структури на суттєво огрубленому рівні. Слід зазначити, що досліджень, які спрямовані на моделювання саме процесу відгуку функціональних матеріалів на зовнішні стимули практично немає. Дисертація Дмитра Яремчука «Моделювання функціональних полімерних матеріалів із магнето- та оптично- активними частинками та їх відгуку на зовнішні поля» акцентує увагу саме на цьому аспекті. В дисертації побудовано моделі та досліджено такі матеріали як: магнеточутливі еластомери; азобензеновмісні рідкокристалічні полімерні щітки; наночастинки, функціоналізовані полімерними лігандами; термочутливі полімерні щітки на основі полі(Н-ізопропілакриламід). З метою вивчення їх відгуку, відповідно, на: магнітне поле, опромінення та температуру застосовані як аналітичні підходи, так і комп'ютерне моделювання за допомогою методів молекулярної та дисипативної динаміки. У кожному конкретному випадку дисертант виділяє характерні особливості функціонального матеріалу, на основі чого будує його модель із мінімально необхідним рівнем деталізації, та спрямовує основну увагу на пошук умов оптимального

відгуку матеріалу на відповідний зовнішній стимул. Отже, акцент в роботі зроблено на універсальні, фізичні аспекти поведінки систем заданого типу, що робить отримані висновки застосовними для ширшого класу конкретних хімічних сполук.

Загалом, дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел (на 266 позицій); її обсяг становить 167 сторінок, з яких основний текст — 128 сторінок. У кінці роботи наведено додатки з деталями обчислень, що не увійшли до основного тексту дисертації. Така структура є логічною та вповні відображає зміст викладеного матеріалу.

У **вступі** автор обґрунтовує актуальність теми дослідження, формулює його мету і задачі, підкреслює наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Зокрема актуальність аргументується попитом на функціональні ефективні матеріали, з одного боку, та складністю їх опису, з іншого.

У **першому** розділі представлено огляд літератури, в якому спочатку подано контекст дослідження функціональних матеріалів та підкласу стимулочутливих матеріалів. Далі розглянуто стан розроблення конкретних задач пов'язаних із магнеточутливими еластомерами, зокрема переваги і недоліки їх опису, враховуючи тільки дипольні взаємодії. Також подано стан проблеми опису рідкокристалічних щіток, що реагують на електромагнітне випромінювання. Попри наявність суттєвого експериментального інтересу до керуючих поверхонь різного типу та до їх практичних застосувань, рідкокристалічні полімерні щітки з бічною архітектурою методами комп'ютерного моделювання до цього не досліджувалися. Розділ завершується оглядом наявних методів комп'ютерних симуляцій та їх областей застосування для вивчення систем із термочутливим полімером полі(Н-ізопропілакриламід).

Другий розділ є першим оригінальним, в якому подано теоретичне дослідження ефекту неоднорідного намагнічення мікронних магнітних частинок, поміщених у полімерну матрицю, на явище магнетострикції магнеточутливого еластомеру та на умови, за яких такі частинки здатні утворювати колоноподібні структури. Проаналізовані різні потенціали міжчастинкової взаємодії та показано, що утворення колоноподібних структур можна пояснити ефектом взаємного намагнічування магнітних диполів. Попри це, для опису магнетострикції магнеточутливого еластомеру використано складніший потенціал взаємодії, що враховує більшу кількість членів розкладу за оберненою відстанню між частинками. Шляхом мінімізації густини енергії зразка, отриманої у наближенні парних взаємодій, досліджується деформація еластомера. У границі макроскопічного зразка отримано вираз для розмагнічувального фактора, що співпадає із розмагнічувальним фактором у теорії суцільного середовища. Розглянута низка випадків із регулярним просторовим розподілом частинок, зокрема коли вони помі-

щені у вузли кристалічної ґратки різної симетрії. Для цих випадків отримана залежність фактору магнетострикції від об'ємної частки частинок в еластомері, це ефект, який не спостерігається для моделі точкових диполів.

У **третьому** розділі розглянуто рідкокристалічні щітки з фоточутливими хромофорами у бічних групах. За допомогою комп'ютерного моделювання методом огрубленої молекулярної динаміки встановлені умови формування у такій щітці планарної фази хромофорів із одновісною симетрією, яка може використовуватися як керуюча поверхня для пре-орієнтації низькомолекулярних рідких кристалів в об'ємі рідкокристалічної комірки. Показано, що така фаза формується і характеризується стабільністю з часом лише в певній області густин та температур і потребує короткочасної дії зовнішнього впорядковуючого поля. Також досліджено адсорбцію на такій полімерній щітці наночастинок, які декоровані рідкокристалічними лігандами. Отримано умови для густини щітки, за якої спостерігається максимальна адсорбція наночастинок, існування такої густини пояснено стеричними ефектами та конкуренцією адсорбції із самозв'язуванням ланцюжків щітки між собою.

Четвертий розділ присвячено дослідженню щітки із властивостями полімеру полі(Н-ізопропілакриламід) за допомогою комп'ютерних симуляцій з використанням методу дисипативної динаміки. Спочатку продемонстровано здатність такого підходу коректно описувати властивості окремого ланцюжка. Для цього досліджено скейлінг радіуса ґірації, відстані між кінцями ланцюжка, профілю густини мономерів для температур вище (310 К) та нижче (298 К) нижньої критичної температури розчинності, яку демонструє полі(Н-ізопропілакриламід) у воді. Ці результати дозволили розглянути випадок щітки, де ланцюжки прикріплені до дна комірки. Продемонстровано, що зміна висоти щітки є близькою до максимальної при зміні температури між двома режимами, якщо густина щітки є близькою до певного характерного значення, при цьому поверхня щітки є однорідною, а радіус ґірації, асферичність, дескриптор форми та деякі інші величини для індивідуальних ланцюжків змінюються максимально. На завершення розділу, характерна густина, для якої очікується оптимізація функціональної поверхні щітки проаналізована в контексті сольватаційних оболонок і пояснена в межах формалізму Александра і де Жена.

Основні результати роботи викладені у загальних **висновках**, які є логічними і адекватно виражають отримані наукові результати.

Отже, у дисертації Дмитра Яремчука вирішено поставлені наукові задачі, пов'язані з описом модельних функціональних матеріалів, власне магнеточутливих еластомерів, рідкокристалічних щіток, термочутливих щіток на основі полі(Н-ізопропілакриламиду), та їх відгуку на зовнішні поля. Обґрунтованість наукових результатів засвідчується як використанням апробованих аналітичних

підходів, так і добре відомих методів комп'ютерного моделювання, таких як молекулярна та дисипативна динаміка. Додатковою верифікацією отриманих результатів є їх внутрішнє узгодження між собою та відповідність отриманих фізичних висновків експериментальним результатам, відомих з наявної літератури.

Результати роботи опубліковано у чотирьох статтях у наукових журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science (Mathematical Modeling and Computing (Q3), Condensed Matter Physics (Q3), Journal of Magnetism and Magnetic Materials (Q2), Liquid Crystals (Q2)), двох препринтах опублікованих на сервері arXiv, а також у трьох тезах доповідей.

Хотів би звернути увагу на наступні зауваження до дисертаційної роботи:

1. Виклад матеріалу ведеться від першої особи множини («ми», «нами» тощо). З огляду на те, що автором дисертаційної роботи є здобувач Яремчук Д. Л., варто викладати матеріал від першої особи однини або без особово («отримано», «розв'язано» тощо).
2. Для посилань на формули використовується скорочення «Рів.», що є формальним перекладом з англійської мови «Eq.», і не завжди правильно відображає той факт, що справді формула є рівнянням. Доречніше писати «рівняння» там, де є рівняння, а у решті випадків — формула, співвідношення, вираз і т.д. або просто вказувати номер формули у круглих дужках.
3. У формулах (2.23) та (Б.5) для позначення обернених гіперболічних функцій використовується префікс «Arc». Такі позначення іноді трапляються в літературі, проте, «arc» (від «arcus» — дуга) пишуть для обернених тригонометричних функцій, а для обернених гіперболічних функцій — «ar» (від «area» — площа).
4. У другому розділі розглядаються ґраткові просторові розподіли магнітних частинок у полімерній матриці й отримано низку тонких ефектів, пов'язаних із особливостями їх симетрії. Наскільки реалістична експериментальна реалізація таких розподілів, і чи не будуть флюктуації в положенні частинок мати співмірний ефект з особливостями симетрії ґраток?
5. У розділі три проведено комп'ютерні симуляції для функціональних матеріалів, які містять як полімерну компоненту, так і наночастинки. Було би логічно виконати схожі дослідження для магнеточутливих еластомерів у першому розділі.
6. Яка природа розглянутих у третьому розділі наночастинок (металеві, органічні, колоїди тощо), чи впливатиме їх природа на отримані результати з їх адсорбції на полімерній щітці?

Проте зазначені зауваження у жодному разі не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи, високу якість і цінність отриманих наукових результатів. Дисертаційна робота 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 №44 від 12 січня 2022 року та з внесеними змінами згідно з постановою Кабінету Міністрів України №341 від 21 березня 2022 року, а сам дисертант, Яремчук Дмитро Любомирович, заслуговує на присудження йому ступеня доктора філософії зі спеціальності 104 — фізика та астрономія.

Офіційний опонент:

завідувач кафедри прикладної математики
Інституту прикладної математики
та фундаментальних наук
Національного університету
«Львівська політехніка»,
доктор фізико-математичних наук,
професор

Богдан МАРКОВИЧ