

Відгук офіційного опонента

на дисертаційну роботу пана Гвоздя Тараса Валентиновича

«Статистико - механічний опис фазової поведінки полідисперсних колоїдних

і полімерних систем в об'ємі та у пористому середовищі»,

подану на здобуття ступеня кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем.

За час існування людство добре усвідомило, що додавання якоїсь речовини у рідину є непередбачуваним, але дуже ефективним шляхом пошуку нових ефектів і матеріалів. Такі системи, отримані за допомогою змішування, і є колоїдами. В наш час технології виробництва рідинних розчинників і розчинних речовин, а відтак незліченних колоїдних систем досягли таких темпів і можливостей, що засадничо ми майже повернулись в ті часи, коли домінував чисто емпіричний пошук чогось нового. Отже, щоб передбачати результати та спрямовувати досліди у бажане річище, потрібна наукова думка. Головне, що треба знати про даний колоїд, це яких фаз у ньому можна очікувати і за яких параметрів, таких як температура та композиція розчинюваних речовин. Хтось скаже, що сучасні комп'ютери дають змогу симулювати будь-які колоїди *ab initio*, але насправді чисто *ab initio* підхід є так само емпіричним, бо сам потребує ідеї при виборі задачі. Таку ідею дає застосування до колоїдних систем статистичної фізики, яка саме й дозволяє порахувати фазові діаграми колоїдних сумішей. Цьому актуальному напрямку статистичної фізики, що є невід'ємною складовою сучасної науки і технології колоїдів, присвячена дисертаційна робота пана Гвоздя.

Зрозуміло, що що більше компонент у колоїді, то він складніше, то більше можливих фаз може існувати і то важче їх передбачити. Коли число компонент скінченне, то, завдячуючи Гіббсовому правилу фаз, ми принаймні знаємо, скільки тих фаз може бути. Але реальні колоїди насправді полідисперсні, кількість компонент у них незліченна, і правило Гіббса застосовувати не

можна. Роботу пана Гвоздя присвячено цьому дуже складному і ще мало дослідженому випадкові, коли замість композиції певної кількості компонент задано функцію розподілу розчинюваної речовини за неперервним параметром. З попередніх досліджень відомо, що що ширший цей розподіл, то більше можливих фаз виникає, але через обмеження слабкою полідисперсністю загальна картина не є відомою. До того ж, оскільки розрахунки виконують різними наближеними методами (точні неможливі!), поставало питання якою мірою деталі отриманих фазових діаграм залежать від даного наближення.

Метою роботи Пана Гвоздя було встановити фазові діаграми в області більшої полідисперсності в об'ємних системах, а також вперше дослідити поведінку полідисперсної системи в пористому середовищі. Для досягнення мети в роботі застосовано кілька методів сучасної теорії рідинного стану, зокрема термодинамічні теорії збурень для асоціативного центрального потенціалу, Баркера-Хендерсона та Вертхайма, високотемпературне, середньосферичне та наближення масштабної частинки, а також інтегральні рівняння. Більшість результатів отримано кількома методами, що дало змогу як порівняти їхню точність, так і переконатись у відсутності артефактів, пов'язаних з особливістю методу. Усі досліджувані моделі полідисперсності побудовано таким чином, аби застосовним був метод обрізаної вільної енергії.

Робота починається з досліджування не полідисперсної, а значно простішої бінарної системи, але тут теж отримано нові результати. Раніше було відомо, що замкнена фазова діаграма в бінарній суміші твердих сфер може мати місце за орієнтаційно залежного притягання. В роботі продемонстровано, що це може мати місце й за сферичносиметричного притягання. Також виявлено, що, за достатньо сильного (липкого) притягання може бути новий тип фазової діаграми, де лінія змішування не перетинає бінодаль газ-рідина.

Далі досліджено моделі твердих сфер з додадковою взаємодією типу Морзе або Юкави за значної полідисперсності. В останній моделі знайдено криві хмари і відповідної тіні, які мають замкнуті і досить-таки екзотичні форми округлих та витягнутих острівців. Береги цих острівців перетинаються у двох критичних точках. За збільшення полідисперсії ці острівці меншають, критичні точки зливаються і, нарешті, зникають, бо хмара не перетинає тінь. Саме тоді, на думку дисертанта, з'являється третя співіснуюча фаза.

Нарешті, схожі результати отримано в моделях полідисперсних систем Юкавових твердих сфер і твердосферних липких ланцюжків у

невпорядкованому пористому сердовищі, яке представлено сферичними хаотично розташованими виключеннями. Таке дослідження проведено вперше. В цьому розділі для парної кореляційної функції твердих сфер в пористому сердовищі запропоновано аналітичну форму, яка є узагальненням результату, що його раніше отримали Головка, Патсаган, Каложний та Каммінгс. Тут теж за достатньо великої полідисперсності з'являється друга критична точка. Знайдено, що збільшення густини виключеного об'єму матриці підсилює цей ефект і сприяє появі трифазного співіснування.

Результати дисертації пана Гвоздя є дуже цікавими, значною мірою новими, виконаними на сучасном рівні статистичної теорії рідин і надрукованими в добре відомих міжнародних журналах. Дисертант продемонстрував високий рівень кваліфікації і безумовно досяг рівня кандидата фізико-математичних наук. Нижче я подаю свої зауваги, що мають характер наукової дискусії і не впливають на мою впевнену високу оцінку дисертації.

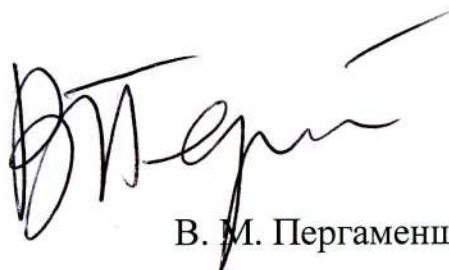
1. На фазових діаграмах прийнято позначати фази, які існують в кожному сегменті. Це не зроблено повною мірою на рисунках фазових діаграм, що значно уповільнює розуміння результатів.
2. У бінарній системі є липка взаємодія, що приводить до виникнення димерів. Тоді в системі є три компоненти і у фазовій рівновазі мусить бути, зокрема, рівновага димерної компоненти. Незрозуміло, яка роль димерів у бінарній системі.
3. В тексті роботи бракує якісних пояснень. Наприклад, чому полідисперсність змінює фазову діаграму саме таким чином; чому збільшення густини матриці приводить до третьої фази; чому липка взаємодія приводить до того, що лінія змішування не перетинає бінодаль, тощо. Я вважаю, що такі пояснення існують і є потрібними для розуміння фізики.
4. Появу трифазності пов'язано зі зникненням критичних точок. Як це обґрунтувати і наскільки це загальне і однозначне твердження? Чи не може бути третьої фази, коли ще є дві критичні точки? А коли з'явиться четверта фаза?

Сподіваюсь, що пан Гвоздь або знає відповіді на мої, можливо наївні, можливо занадто важкі питання, або колись знайде їх. Бажаю йому успіхів в подальшій роботі в області статистичної фізики.

Автореферат дисертаційної роботи повністю відображає зміст її основних положень та ідей. Дисертаційна робота є оригінальним дослідженням і відповідає усім вимогам до кандидатських дисертацій, щодо "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету

Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор Гвоздь Тарас Валентинович заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем.

Офіційний опонент
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
провідний науковий співробітник
відділу теоретичної фізики
Інституту фізики НАН України



В. М. Пергаменщик

Підпис В. М. Пергаменщика засвідчую
Вчений секретар
Інституту фізики НАН України
кандидат фізико-математичних наук



В. С. Манжара