

ВІДГУК

рецензента на дисертацію

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»

в галузі знань 10 «Природничі науки»

Ключовим питанням досліджень теорії м'якої речовини, зокрема плинів, є побудова якісної математичної моделі. Для складних плинів, представлених зокрема молекулярними рідинами, центральним завданням є з'ясувати які деталі внутрішньої будови та геометрії частинок є важливими а які ні, які параметри необхідно враховувати для правильного опису властивостей системи а якими можна знехтувати. Успіх підходів на основі теорії збурень залежить від того наскільки вдало вибрано так звану систему відліку, тобто допоміжну математичну модель, яка дозволяє спростити теоретичні розрахунки. Основними вимогами до системи відліку є те, що вона повинна бути достатньо складною, щоб правильно відтворити геометрію досліджуваної системи але й достатньо простою для того, щоб для неї можна було отримати якісні теоретичні розв'язки, зокрема методами комп'ютерного моделювання. Історично, системи відліку на основі твердих сфер є одними з найбільш поширених. Завдяки своїй простоті але й одночасно здатності описати скінчений об'єм частинки, теорії збурень розвинуті на основі твердих сфер є досить успішними, наприклад, в описі складних асоціативних рідин в рамках моделей плямистих частинок (patchy particles). Нажаль поширення цієї моделі на молекулярні багаточасткові системи зіштовхується з низкою викликів. По-перше, аналітичні розрахунки в цьому випадку стають набагато складнішими. А по-друге розрахунок ключових радіальних функцій розподілу методами комп'ютерного моделювання є теж складним і, у великій мірі, відсутній.

Дисертація Назара Борисовича Кукаркіна робить важливий внесок у вирішення цієї проблеми. Предметом досліджень є складні плини що складаються з несферичних частинок. Отримано низку нових результатів, наприклад спостереження, що контактні значення дуже чутливі до форми молекули і істотно відрізняються для димерів і структурно подібних до них сфероциліндрів, які не тільки поглиблюють наші знання про статистичні властивості складних плинів але також слугують важливим інструментом для

подальших досліджень більш складних систем. Метод Монте-Карло використано для порівняння моделей, перевірки аналітичних наближень та з'ясування причин розбіжностей між ними. Проте також отримано багато нових аналітичних результатів, зокрема для покращення формалізму на основі рівнянь Перкуса-Євіка.

Інша частина дослідження ставить за мету встановити умови, за яких адсорбція частинок на неоднорідній адгезивній поверхні відбувається інтенсивніше, а також як впливає розмір адгезивних ділянок та їх поверхневий розподіл на селективну адсорбцію в двокомпонентних системах. Дослідження проводилося за допомогою методу комп'ютерного Монте-Карло у великому канонічному ансамблі і описувало рівноважні адсорбційні процеси. Висвітлено роль структури адгезивних доменів на прикладі селективності зв'язування лігандів з різною енергією зв'язування з поверхнею. Показано, що селективність може змінюватися в діапазоні від 10 до 1 в залежності від параметрів системи, при чому максимум спостерігається для співвідношення розміру адгезивних частинок і лігандів 1:2. Дане спостереження полегшує пошук поверхонь, які можуть сортувати ліганди найбільш ефективно.

Структура і зміст дисертації

Робота містить анотації, вступ, чотири розділи, висновки, список використаних джерел і два додатки. Із чотирьох розділів перший є оглядовим, а наступні три представляють результати власних досліджень здобувача. Повний обсяг дисертації становить 115 сторінок, основної частини – 90 сторінок. Наведено 34 рисунки та одну таблицю; бібліографія налічує 107 найменувань.

У вступі визначено предмет дослідження, його мету та завдання, обґрунтовано вибір методів. Окремо викладено положення наукової новизни, значення результатів та внесок здобувача у спільні публікації. Наведено відомості про апробацію роботи.

Перший розділ створює теоретичну основу для подальшого порівняння моделей. Автор розглядає теорію масштабної частинки, підходи до опису плинів у пористих матрицях, а також теорію збурень і багатогустинний формалізм Вертгайма. Обговорення контактних значень для ланцюгових молекул підводить до завдань третього розділу. Огляд праць з адсорбції на неоднорідних поверхнях обґрунтовує вибір моделі, дослідженої в четвертому розділі.

У другому розділі порівняно еквімолярні суміші мономерів із димерами, жорсткими та гнучкими тримерами, спаяними ланцюгами і сфероциліндрами. Такий набір моделей дозволяє простежити вплив сегментної будови, форми та гнучкості частинок на структурні властивості системи. Радіальні функції розподілу та відповідні контактні значення розраховано як для об'ємних сумішей, так і в твердосферній неупорядкованій матриці пористого середовища. Виявлені відмінності між моделями зберігаються в пористому середовищі, де відповідні структурні особливості стають виразнішими. На окрему увагу заслуговує порівняння димерів зі сфероциліндрами, розміри яких підібрано за умовою рівності виключених об'ємів. Для відповідних однокомпонентних плинів одержано близькі значення хімічного потенціалу в дослідженій області густин. Водночас у сумішах із мономерами ці моделі мають різні радіальні функції розподілу. Отже, узгодження певної термодинамічної характеристики ще не визначає точності опису контактних значень між частинками. Цей результат дає корисний орієнтир для вибору спрощених молекулярних моделей.

У третьому розділі детально перевірено полімерне наближення Перкуса-Євіка (РРҮ) для контактних значень у сумішах мономерів і тримерів. Порівняння з моделюванням проведено для різних співвідношень розмірів частинок і різної гнучкості тримера. Автор пов'язує відхилення від РРҮ з неповним урахуванням стеричного блокування, зокрема впливу несуміжного сегмента на можливість контакту з мономером. Для усунення цього обмеження використано геометричний розрахунок частки контактної поверхні навколо сегмента, доступної центру мономера. У границі нескінченного розведення ця частка визначає відповідне контактне значення радіальної функції розподілу. Для гнучких тримерів виконано усереднення за дозволеними конформаціями. Врахування цього результату в наближенні РРҮ1 поліпшує узгодження з чисельними даними за малих густин. Запропонований аналітичний підхід дозволив розглянути випадки різних розмірів сегментів тримерів і мономера. В тому числі отримано контактні значення для граничних випадків, коли окремі сегменти тримера або мономера є нескінченного розміру.

Четвертий розділ присвячено моделюванню адсорбції на плоскій поверхні з круглими адгезивними доменами. Частинки представлені твердими дисками, а їхня енергія взаємодії з поверхнею пропорційна площі перекриття з доменами. Варіювання діаметра доменів за сталої частки адгезивної площі дозволяє дослідити, як поверхневий розподіл та розмір доменів притягання впливає на заповнення поверхні частинками. Для

впорядкованого та випадкового розміщення доменів методом Монте-Карло у великому канонічному ансамблі отримано ізотерми адсорбції. Проведено аналіз структурних властивостей адсорбованого шару. У випадку двокомпонентної системи діаметри частинок було взято однаковими, а енергії притягання їх до доменів різними. Такий вибір моделі дозволяє дослідити конкуренцію компонент за сприятливі положення на поверхні без додаткового впливу різниці у їхніх розмірах. Отримані залежності дозволяють з'ясувати, як геометрія структурування поверхні визначає особливості адсорбції частинок на ній.

Обґрунтованість висновків підтримується порівнянням аналітичних розрахунків із даними Монте-Карло, розглядом граничного випадку малих густин та фізичним поясненням виявлених залежностей. Підсумкові положення дисертації впливають із результатів, викладених у її розділах.

За темою роботи опубліковано сім наукових праць: три статті в журналах *Mathematical Modeling and Computing*, *Journal of Physical Studies* та *Condensed Matter Physics*, один препринт і три тези доповідей. Основні результати дисертації висвітлено в цих публікаціях та представлено на наукових конференціях.

Запитання та зауваження

Під час розгляду роботи в мене виникли такі запитання:

- 1) Всюди в дисертації використовуються еквімолярні суміші. Чому? Ви думаєте що внесок концентрації незначний і не вплине на висновки?
- 2) На рис 2.5(b) показано хім потенціал різних систем в присутності матриці. Чи приведені результати отримані для одної реалізації матриці? Чи може це усереднені дані за багатьма конфігураціями?

В мене також є наступні зауваження до оформлення:

- 1) Недостатньо висвітлено питання того які фізичні системи і процеси/явища в яких вони беруть участь можуть бути розглянуті в рамках запропонованих моделей. Добре було б побачити конкретні приклади, наприклад електроліти, над-критичні розчинники, розчини білків etc. Такий список дозволить краще зрозуміти актуальність поставленої задачі а також визначити її місце в подальших дослідженнях.

2) В розділі 1.1 перелічується велике число непроникних об'єктів – сфероциліндрів, полімерних ланцюгів твердих кульок etc, які було досліджено в минулому. Думаю було б корисно представити цю інформацію у формі малюнка чи графа, з відповідними посиланнями, щоб було краще зрозуміло що вже відомо а що ще належить дослідити.

3) Ст 28, речення “”Звідси випливає, що точність ТРТ1 критично залежить від точності контактного значення радіальної функції розподілу системи відліку як функції густини.” Я не впевнений що згоден з цим твердженням. Точність ТРТ1 наближення залежить в першу чергу від того як вибрано систему відліку і яким є член збурення. Для невдало вибраної системи відліку неважливо наскільки точно ми порахуємо її контактні значення. Результат все рівно буде незадовільним.

4) Два терміни “сплавлені” та “спаяні” використовуються для того щоб позначити одне й те саме поняття. Це створює непотрібну плутанину

5) Ст 40, речення “Зменшення пористості ϕ призводить до зростання значень $\beta\mu^{ex}$ ”. Пористість позначається символом ϕ_0 а не ϕ .

Наведені запитання стосуються переважно докладнішого пояснення окремих результатів, відтворюваності описаних процедур та перспектив застосування запропонованого підходу. Редакційні зауваження мають локальний характер. Вони не впливають на позитивну оцінку виконаного дослідження та його основних висновків.

Загальний висновок

Дисертація Кукаркіна Назара Борисовича «Вплив форми і розмірів частинок на структурні та адсорбційні властивості модельних плинів» є завершеним науковим дослідженням, яке містить нові наукові результати щодо ролі будови частинок та просторових обмежень у формуванні властивостей модельних систем. Автор продемонстрував уміння виконувати комп'ютерне моделювання, аналізувати його результати та використовувати їх для розвитку аналітичного опису. Поставлені в роботі завдання розв'язано, а отримані висновки мають належне наукове обґрунтування.

За змістом, науковою новизною та рівнем виконаних досліджень 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 від 12 січня 2022 року № 44 (зі змінами). Вважаю, що Кукаркін Назар Борисович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» в галузі знань 10 «Природничі науки».

Рецензент:

провідний науковий співробітник відділу комп'ютерного
моделювання багаточастинкових систем Інституту фізики конденсованих
систем імені І. Р. Юхновського НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник



А. Б. Баумкетнер