

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)

Молекулярні плини і колоїдні системи характеризуються різноманітністю локальних структур, формування яких залежить від геометрії частинок і доступного простору, в якому вони знаходяться. Видовжена форма, сегментна будова та здатність молекул змінювати конформацію позначаються на характері найближчого оточення навіть за відсутності притягальних взаємодій. У пористому середовищі до цих чинників додаються обмеження, зумовлені розмірами та конфігурацією пор. З'ясування ролі кожного з них необхідне для розуміння структурних властивостей таких систем. Важливу інформацію про них дають радіальні функції розподілу. Положення та форма їхніх максимумів характеризують найбільш імовірні міжчастинкові відстані. Для частинок складної будови додатковий інтерес становлять розподіли сусідів навколо окремих сегментів. Комп'ютерне моделювання дозволяє розрізнити ці внески та встановити їхнє фізичне походження. Використання моделей твердих частинок дозволяє виокремити ентропійні ефекти, зумовлені виключенням об'ємом, та з'ясувати роль форми й розмірів частинок у формуванні локальної структури плину.

Інший аспект пов'язаний з адсорбцією твердих частинок на поверхнях структурованих адгезивними ділянками. Від розмірів і розташування цих ділянок залежать умови притягання частинок до поверхні, заповнення поверхні частинками та склад утвореного адсорбованого шару у випадку бінарної суміші частинок. Встановлення відповідних закономірностей становить інтерес з точки зору розробки покриттів поверхні із заданими адсорбційними властивостями.

У дисертації Кукаркіна Назара Борисовича досліджено вище згадані питання шляхом моделювання плинів несферичних частинок та адсорбції твердих дисків на структурованих поверхнях. Обрана тематика є актуальною, оскільки стосується фізичних механізмів формування структури в об'ємі, пористому середовищі та в поверхневих шарах.

Дисертація складається із анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури та двох додатків.

У вступі обґрунтовано вибір теми, сформульовано мету та завдання, зазначено методи дослідження, новизну та важливість отриманих результатів. Подано також відомості про особистий внесок здобувача, публікації та апробацію роботи.

Перший розділ містить огляд досліджень моделей неферичних частинок в об'ємі і у невпорядкованому пористому середовищі, розглядає питання теоретичного розрахунку контактних значень радіальних функцій розподілу ланцюгових молекул та обговорює публікації по адсорбції частинок на неоднорідних поверхнях. Розглянуто наявні підходи до цих задач і визначено питання, які потребують вивчення. Зміст огляду відповідає напряму виконаних досліджень.

У другому розділі наведено результати комп'ютерного моделювання Монте-Карло для сумішей мономерів із частинками різної геометрії. Дослідження зосереджено на моделях димерів, жорстких і гнучких тримерів, спаяних ланцюгових частинок та сфероциліндрів. Порівняння радіальних функцій розподілу для цих систем дозволяє простежити зміни найближчого оточення при переході від ланцюгових частинок тангенціально з'єднаних сегментів до спаяних ланцюгів і сфероциліндрів. Додатково досліджено вплив гнучкості тримерів у порівнянні з прямими жорсткими тримерами. Вивчення згаданих вище моделей плин у твердосферній матриці пористого середовища дозволило встановити вплив виключеного об'єму нерухомих перешкод на парні кореляції частинок плин. Зауважено, що присутність матриці підсилює структурні особливості різних моделей частинок та збільшує контактні значення радіальних функцій розподілу. Водночас якісні відмінності між частинками різної форми зберігаються.

Третій розділ присвячено детальному аналізу контактних значень радіальної функції розподілу між мономерами та сегментами гнучких і жорстких тримерів. Результати моделювання порівнювались з полімерним наближенням Перкуса-Євіка для різних співвідношень розмірів мономерів і сегментів тримерів. З'ясовано умови, за яких критично необхідно враховувати вплив несуміжних сегментів ланцюгових частинок. На прикладі суміші мономерів і тримерів автор пояснює відмінності контактних значень через доступність поверхні окремих сегментів для контакту з мономером. При згинанні тримера сусідні та несуміжні сегменти частково перекривають мономеру доступ до цієї поверхні. Оскільки таке обмеження залежить від положення сегмента в ланцюзі, згинання по-різному позначається на контактних значеннях для крайніх і центрального сегментів. Цей підхід дає фізичне тлумачення отриманих контактних значень і дозволяє уточнити їхній кількісний опис. Для цього запропоновано вдосконалене наближення полімерного Перкуса-Євіка, яке показало набагато краще узгодження з комп'ютерним моделюванням Монте-Карло у низькогустинній області досліджуваних сумішей і є точним в границі безмежного розведення.

У четвертому розділі досліджено адсорбцію твердих дисків на поверхнях із круглими адгезивними доменами. В рамках запропонованої моделі енергія притягання залежить від площі контакту частинки з доменами. Ізотерми адсорбції частинок розраховано методом Монте-Карло у великому канонічному ансамблі, а

структуру утвореного шару додатково вивчено за фіксованого покриття поверхні. У цьому розділі проводиться комплексний аналіз ізотерм адсорбції, конфігурацій частинок, радіальних функцій розподілу та координатних чисел. Він дозволяє пояснити, чому зміна розмірів доменів впливає на заповнення поверхні навіть за сталої сумарної площі адгезивного покриття. Залежно від геометричних параметрів виникають різні умови локалізації частинок: від слабкої просторової неоднорідності в околі доменів до переважного розміщення однієї або кількох частинок біля кожного з них. Для бінарної суміші розглянуто частинки однакового діаметра, які відрізняються лише силою притягання до доменів. Показано, як геометрія структурування поверхні адгезивними ділянками впливає на співвідношення компонентів адсорбованого шару частинок. Для різних розмірів адгезивних доменів досліджено селективність адсорбції в залежності від хімічного потенціалу та заповнення поверхні частинок.

У висновках наведено основні результати виконаних досліджень. Вони узгоджуються зі змістом розділів і відповідають поставленим завданням. Робота поєднує кількісний аналіз структурних характеристик із поясненням їхнього фізичного походження та містить результати, корисні для подальшого вивчення плинів несферичних частинок і адсорбованих шарів.

За темою дисертації опубліковано три статті в журналах *Mathematical Modeling and Computing*, *Journal of Physical Studies* та *Condensed Matter Physics*, один препринт і три тези доповідей. Всі згадані журнали індексуються Scopus і належать до категорії А. Опубліковані результати повністю відображають зміст дисертації.

Дискусійні положення й зауваження

Під час ознайомлення з дисертацією виникли такі запитання та зауваження.

- 1) У другому розділі вплив пористого середовища досліджено для матриці з твердих сфер певного діаметра. Яких змін локальної структури плину можна очікувати при зміні розміру частинок матриці за сталої пористості? Зокрема, чи однаково позначиться зменшення характерного розміру пор на найближчому оточенні жорстких і гнучких тримерів, зважаючи на здатність останніх змінювати конформацію?
- 2) У третьому розділі гнучкий тример розглянуто як абсолютно гнучкий ланцюг із рівномірним розподілом кутів згину, тобто без урахування жорсткості зв'язків і коливальних ступенів вільності. Було б корисно прокоментувати, як скінчення жорсткості зв'язку та нерівномірний розподіл дозволених конфігурацій вплинули б на контактні значення.
- 3) На с. 65 в третьому розділі зазначено можливість подальшого вдосконалення полімерного наближення Перкуса-Євіка (РРҮ1) шляхом коригування другого доданка рівняння (3.7), важливого для опису контактних значень за вищих упаковок. Бажано було б конкретизувати, які фізичні чинники доцільно врахувати при такому коригуванні та які способи його здійснення автор вважає перспективними.

4) В останньому абзаці, в третьому розділі, на с. 69 було б доцільно чіткіше розмежувати обговорення результатів для гнучких і жорстких тримерів. Зокрема, слід уточнити, до якого типу тримерів належить твердження про відтворення чисельних результатів наближенням РРУ1, та узгодити його з позначеннями кривих на рис. 3.10а. Варто також звірити позначення змінного діаметра в цьому абзаці, оскільки згадка про діапазон σ_v супроводжується поясненням впливу сегмента С.

5) У четвертому розділі, підрозділ 4.3.2, адсорбцію бінарної суміші досліджено за двох значень покриття поверхні доменами: $\sigma_d=0.349$ і 0.503 . Чим зумовлений вибір саме цих значень? Яких змін у заповненні поверхні та селективності адсорбції можна очікувати при переході до меншого або більшого покриття, зокрема до $\sigma_d=0.256$ чи 0.785 , розглянутих для однокомпонентної системи?

6) У четвертому розділі ізотерми адсорбції наведено як залежності від хімічного потенціалу. Для співставлення з експериментальними даними було б корисно пояснити, як цей параметр пов'язати з концентрацією частинок в об'ємній фазі, що перебуває в рівновазі з адсорбованим шаром. Які додаткові припущення потрібні для подання отриманих ізотерм як залежностей від цієї концентрації?

Зазначені питання стосуються фізичного тлумачення результатів і можливого продовження досліджень, а редакційні зауваження – точності їх викладу. Вони не змінюють позитивної оцінки наукового рівня дисертації та обґрунтованості її висновків.

Вважаю, що дисертація Кукаркіна Назара Борисовича «Вплив форми і розмірів частинок на структурні та адсорбційні властивості модельних плинів» є цілісною і завершеною науковою працею, виконаною на високому науковому рівні, отримані результати є достовірними, а висновки обґрунтованими. 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 від 12 січня 2022 року № 44 (зі змінами). Кукаркін Назар Борисович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» в галузі знань 10 «Природничі науки».

Офіційний опонент:

МУДРИЙ Степан Іванович

доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри фізики металів
Львівського національного університету
імені Івана Франка