

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Пацагана Тараса Миколайовича**
«ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНІ ПЛИНИ: РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ
ПІДХОДІВ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ», подану на здобуття
наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю
01.04.24 – фізика колоїдних систем

Вплив просторового обмеження на властивості рідин та на інші об'єкти м'якої речовини привертає надзвичайну увагу дослідників вже впродовж багатьох років. Актуальність даної проблематики зумовлюється прикладним значенням таких систем, зокрема, в галузях, в яких використовуються процеси гетерогенного каталізу, адсорбції, фільтрації, доставки ліків тощо. Такі процеси передбачають, що плини (флюїди) перебувають в просторових обмеженнях у вигляді пористих матеріалів або ж знаходяться на контакті із поверхнею. Стрімкий розвиток нанотехнологій дає можливість виготовлення нових матеріалів із заданими характеристиками. В залежності від цих характеристик, властивості плинину можуть зазнавати суттєвих змін. Також можуть спостерігатися явища, які не мали місця у відсутності пористого середовища. У зв'язку з цим, виникає необхідність розуміння механізмів, що спричиняють ці явища, та передбачення властивостей в таких системах. З огляду на це, виникає доцільність використання теоретичних підходів, що здатні описувати плини в різного роду пористих матеріалах.

На сьогодні, відомо декілька основних теоретичних методів та підходів в теорії рідин, які активно застосовуються для вивчення властивостей плиннів в просторових обмеженнях різного типу. В основному, вони базуються на методі функціоналу густини, теорії інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке та теорії масштабної інваріантності для просторово обмежених систем (finite-size scaling theory). Розглядаються плини біля стінки, між двома стінками, в одній циліндричній або сферичній порі, в системах впорядкованих та невпорядкованих пор (пористі матриці). Також береться до уваги різна взаємодія плинину і з матеріалом, що формує пори, наприклад – притягальна або асоціативна взаємодія. Стінки пор можуть бути м'якими, напівпроникними, геометрично неоднорідними, фізично структурованими та хімічно гетерогенними. Для нематичних плиннів враховується взаємодія типу анкорінгу біля поверхні. Проте, теорії, які при цьому використовуються, є чисельними. Більше того, не зважаючи на значні зусилля в напрямку вивчення плиннів у просторових обмеженнях за допомогою цих теорій, багато питань залишаються

відкритими, або ж вони не були вивчені взагалі. Особливо, це стосується дослідження фазової поведінки іонних плинів в неупорядкованому пористому середовищі.

Результати, представлені в дисертаційній роботі, охоплюють широке коло об'єктів м'якої речовини, від найпростіших моделей твердих сфер до мезоскопічних моделей високомолекулярних систем. Значна увага в роботі приділена вивченню іонних плинів в неупорядкованих пористих середовищах, а власне, фазовій поведінці в таких системах. Для цього, запропоновано ряд методів та розвинень теорій. Їхнє застосування дозволило отримати багато цікавих результатів, що проливають світло на низку аспектів пов'язаних із впливом просторових обмежень на фазові переходи в плинах. Зокрема показано, як змінюються значення критичних параметрів плин у залежності від пористості матриці та розміру частинок матриці. Такі дослідження були проведені для простих, асоціативних та іонних плинів. У випадку просторових обмежень у вигляді твердих стінок показано зміну структурних властивостей плинів в залежності від температур. Також досліджено утворення мезоскопічних структур за рахунок явища мікрофазного розшарування в одно- і дво- компонентному плинні, що знаходиться між стінками, які наноструктуровані полімерними шітками.

Дисертація Пацагана Т.М. складається із вступу, шести розділів та додатку, який містить список публікацій здобувача. Структура, зміст, рисунки та таблиці, умовні скорочення та список використаних джерел дозволяє легко зорієнтуватися у викладеному матеріалі.

Вступ містить всі необхідні пункти згідно правил оформлення дисертації.

В **першому розділі** представлено огляд літератури, яка присвячена вивченню рівноважних властивостей плинів в просторових обмеженнях. У цьому розділі дисертант вводить основні поняття про просторові обмеження, які описують пористі середовища матеріалів. Зосереджується увага на двох базових моделях пористого середовища: неупорядковане пористе середовище (матриця) та модель однієї щілиноподібної пори. Саме в них досліджується плин в даній дисертаційній роботі, і саме в цьому контексті, робиться огляд основних методів, що використовуються для опису різноманітних просторово обмежених плинів. При цьому основний акцент робиться на вивчення фазової поведінки плинів в неупорядкованій матриці та структурних властивостей в щілиноподібній порі.

Другий розділ присвячений розробці, удосконаленню та застосуванню теорії масштабної частинки для твердокулькових плинів в неупорядкованій матриці твердих частинок, простір між якими формує пористе середовище. Дисертантом запропоновано повністю аналітичний підхід до опису термодинамічних властивостей

плину в матриці. Слід відзначити, що це перший аналітичний результат для таких систем. Крім того, в цьому розділі можна прослідкувати еволюцію розвитку теорії, починаючи з її першого формулювання, далі її послідовне покращення. потім розвинення на складніші моделі пористих середовищ, а в кінці – застосування цієї теорії до опису плинів із притягальною та асоціативною взаємодією. Таким чином, показано, що розроблена теорія масштабної частинки для твердокулькових плинів в матриці може знаходити широке застосування для опису різного роду плинів. Серед них, також іонні плин, про які мова йде в одному із наступних розділів.

Перед тим, як перейти до вивчення іонних плинів в матриці, виникла необхідність у вдосконаленні одного із існуючих методів, який дисертант застосовує у своїй роботі, а саме – методу колективних змінних. Адже опис іонних плинів в об'ємному випадку також представляє серйозні труднощі. Особливо це стосується асиметричної примітивної моделі іонних рідин, для якої не всі методи придатні передбачати її фазову поведінку навіть на якісному рівні. Зокрема, донедавна не було теорії, яка б одночасно могла б коректно відтворювати значення критичної температури та густини в залежності від співвідношення розмірів та зарядів протилежно заряджених іонів.

У третьому розділі застосовується статистична теорія, що використовує метод колективних змінних. В рамках цього підходу, на основі точного функціонального представлення великої статистичної суми, сформульовано теорію збурень для асиметричної примітивної моделі іонного плин. Також, використовується метод визначення хімічного потенціалу, спряженого до параметра порядку, який дозволяє враховувати кореляції порядків вищих ніж гаусовий. Завдяки запропонованому розвиненню та врахуванню кумулянтів третього та четвертого порядку вдалося отримати значення критичної температури в залежності від розмірної і зарядової асиметрії, які якісно узгоджуються із даними комп'ютерного моделювання.

Слід зауважити, що, не зважаючи на добре якісне узгодження результатів методу колективних змінних із комп'ютерним моделюванням, все ще залишається проблема кількісного опису. Зокрема, це стосується значень критичної густини. Альтернативою методу КЗ, є метод, що використовується в рамках теорії асоціативних рідин – так зване асоціативне середньо-сферичне наближення. Воно дає змогу краще наблизитися до тих значень критичних параметрів, які дає комп'ютерне моделювання. Проте, цей підхід є напівчисельним, та містить неоднозначність, пов'язану із довільним вибором константи асоціації; яка в різних формулюваннях приводить до суттєво різних значень критичних параметрів. Найкраще співпадіння зауважено, коли константа асоціації береться у формулюванні Олоссена і Стелла.

Детальніше про асоціативний підхід мова йде в наступному четвертому розділі, де розглядається випадок асиметричної примітивної моделі іонного плинину в матриці. А в даному розділі ілюструється його застосування для об'ємного випадку обмеженої примітивної моделі іонного плинину (однакові розміри і валентності), проте із явним врахуванням присутності нейтрального розчинника в системі, який представляється у вигляді твердих кульок такого ж розміру, що і іони. Для такої двокомпонентної системи отримано фазові діаграми в координатах температура-густина та температура-концентрація при фіксованих значеннях тиску.

Крім асоціативного середньо-сферичного наближення, для порівняння, використано також наближення хаотичних і середньо-сферичне наближення. Зауважено, що результати отримані для суміші обмеженої примітивної моделі та нейтрального розчинника, отримані в різних наближеннях, якісно узгоджуються між собою. Хоча, виключенням могло би бути наближення хаотичних фаз, в якому отримано криві співіснування, що відповідають фазовому переходу з нижньою критичною точкою. Проте, було показано, що спостережена нижня критична точка є нестійкою. З метою порівняння результатів теорії в асоціативному середньо-сферичному наближенні із комп'ютерним моделюванням, побудовано криві співіснування в координатах тиск-густина та тиск-концентрація при фіксованій температурі. Представлений графік, отриманий із теорії, вказує не лише на добре якісне узгодження із комп'ютерним моделюванням, але й дає доволі непоганий кількісний результат.

Четвертий розділ присвячений вивченню фазової поведінки іонних плиннів у неупорядкованому пористому середовищі. Для цього застосовується поєднання теорії масштабної частинки, що була розроблена в другому розділі, та методу колективних змінних, який був розвинутий у третьому розділі для опису асиметричної примітивної моделі іонних рідин. Щоб отримати вирази термодинамічних величин для досліджуваної моделі використовується метод реплік. Тобто спочатку записується велика статистична сума для $2s+1$ -компонентної системи, подібно до того, як це було в свій час запропоновано Гівеном та Стелом в рамках методу інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке. Потім в реплічній границі відбувався перехід до системи, яка нас безпосередньо цікавить. Подальші викладки подібні до тих, що наведені в попередньому розділі, за виключенням того, що в якості системи відліку взято тверді кульки в твердокульковій матриці, опис якої забезпечувався теорією масштабної частинки. Остаточні аналітичні вирази для хімічного потенціалу дають змогу побудувати фазову діаграму для досліджуваної системи за допомогою побудови Максвела. Отримані результати показали, що розмірна асиметрія іонів приводить до

підсилення ефектів просторового обмеження. Тобто, в такому випадку, критична температура і густина стрімкіше понижуються із зменшенням пористості ніж, коли розміри протилежно заряджених іонів є однаковими. З іншого боку, зарядова асиметрія іонів послаблює цей ефект.

Ефект розмірної асиметрії розглядався також за допомогою асоціативного підходу, який був розвинутий в даній роботі на випадок присутності неупорядкованої матриці. Отримані чисельні результати якісно узгоджуються із розрахунками, що були виконані методом колективних змінних.

У п'ятому розділі автор переходить до вивчення структурних властивостей плинів біля твердої стінки або між двома твердими стінками. При цьому, розглядається три якісно різні моделі плинину. Спільною рисою цих моделей є м'яке відштовхування міжчастинкової взаємодії, яке поєднується із різними типами хвоста парного потенціалу у вигляді: простого притягання подібного до потенціалу Леннарда-Джонса; осцилюючий хвіст, який починається із притягальної ями; орієнтаційно-залежна взаємодія типу потенціалу Майєра-Заупе. Ці три парні взаємодії описуються двома потенціалами Юкави із відповідними модифікаціями. Теорія, здатна описувати плинину із подвійним потенціалом Юкави була розроблена раніше на базі теоретико-польового підходу. Даний підхід дозволяє отримувати парні кореляційні функції юкавівського плинину та профіль густини біля твердої стінки. У випадку орієнтаційно-залежної взаємодії є можливість отримання профілю параметра порядку плинину в залежності від відстані до стінки. В дисертаційній роботі проведено розрахунки на базі даного підходу та удосконалено його опис в гаусовому наближенні. Також проведено комп'ютерне моделювання для досліджуваних моделей та показано добре узгодження отриманих результатів. Спостережено, що для зазначених модельних плиннів може виникати немонотонна залежність контактного значення профілю густини від температури. Пораховані коефіцієнти адсорбції також, за певних умов, проявляють немонотонність в залежності від температури. Зауважено, що це явище, в значній мірі, пов'язано із м'якістю відштовхувальної частини потенціалу взаємодії.

Шостий розділ присвячений комп'ютерному моделюванню мезоскопічних просторових розподілів двокомпонентного плинину в щілиноподібній порі, стінки якої функціоналізовані полімерними щітками. При чому, в першій частині розглядається випадок наноструктурованих щіток, які формують на стінках пори періодичні смуги. А в другій частині – функціоналізованою є лише одна стінка, яка утворює пористу мембрану. Для цієї частини дослідження використовувався метод дисипативної динаміки.

Вважається, що одна із компонент плинину є добрим розчинником по відношенню до полімерної щітки, а друга – поганим розчинником. В такому випадку спостерігається явище мікрофазного розшарування. Присутність структурованих функціоналізованих стінок позначається на структурі утворених фаз розчинника. В даному розділі прослідковано, як відстань між смугами полімерних щіток та відстань між стінками пори може видозмінювати ці фазові структури.

У випадку пористої мембрани було досліджено процес її набрякання в залежності від кількості доброго розчинника в системі. Показано, що набрякання мембрани спричинює зменшення розміру пор, демонструючи при цьому механізм регулювання розмірів пор мембрани розчинником. Отримані залежності розміру пор та товщини мембрани якісно узгоджуються із експериментальними даними.

На завершення, автором сформульовано загальні **висновки**, які належно відображають суть і важливість отриманих результатів, представлених у даній дисертаційній роботі.

Виходячи із вище сказаного, можна вважати, що дисертація Пацагана Т.М. є цілісним і завершеним науковим дослідженням. Матеріал дисертації добре викладений і містить багато цікавих результатів.

Проте, варто відмітити деякі **зауваження**:

- 1) Розвиток теорії масштабної частинки, який був виконаний автором, дозволив досягнути високої точності опису термодинамічних властивостей твердокулькового плинину в твердокульковій матриці. Для цього було запропоновано ряд наближень, і відмічено найкращі з них (SPT2b2*, SPT2b3*). Проте, у випадку використання теорії масштабної частинки в якості системи відліку, чомусь використовувалися гірші наближення (SPT2b, SPT2b1). Не зрозуміло, чому автор нехтує кращими наближеннями, а віддає перевагу гіршим.
- 2) В четвертому розділі, присвяченому дослідженню впливу неупорядкованої матриці на фазову поведінку асиметричної примітивної моделі іонної рідини відсутнє будь-яке порівняння із даними комп'ютерного моделювання. У зв'язку з цим важко судити на скільки добрими є результати теорії.
- 3) Однією із важливих характеристик пористих середовищ – це його адсорбційна здатність. Зазвичай вона пов'язана із притягальною взаємодією між плинном і стінками пор. Проте, в даній дисертаційній роботі здобувач повністю нехтує будь-якою такою взаємодією, обмежуючись лише твердим відштовхуванням між частинками плинину та матеріалом, що формує пори.

4) В оглядовій частині дисертації не приділено достатньої уваги результатам застосування теорії масштабної інваріантності для просторово обмежених систем.

Слід зазначити, що згадані вище зауваження не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Представлена робота виконана на високому науковому рівні і має значне фундаментальне та методологічне значення. Результати досліджень даної дисертаційної роботи опубліковані у 22 статтях у фахових реферованих журналах, які індексовані у Scopus і Web of Science (WoS), та в 1 розділі монографії (посилання [12] у списку літератури дисертації). Автореферат дисертації повністю відображає її зміст.

Вважаю, що дисертаційна робота «Просторово обмежені плинні: розвиток теоретичних підходів та комп'ютерне моделювання» повністю відповідає всім вимогам до докторських дисертацій згідно «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор - Пацаган Тарас Миколайович - заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем.

Офіційний опонент:

член-кореспондент НАН України,
доктор фіз.-мат. наук, професор
завідувач кафедри медичної і
біологічної фізики та інформатики,
Національний медичний університет
імені О.О. Богомольця

Чалий О.В.

