

Голові
Разової спеціалізованої вченої ради
Інституту біоколоїдної хімії
імені Ф.Д.Овчаренка НАН України,
доктору хімічних наук
ПАНЬКО Андрію Валентиновичу

ВІДГУК
офіційного опонента
члена-кореспондента НАН України
доктора хімічних наук, професора
заступника директора з наукової роботи,
завідувача відділу пористих речовин і матеріалів
Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Кологілова Сергія Володимировича
на дисертаційну роботу

ТАТОЧЕНКО Михайла Олексійовича

«Колоїдні процеси в системах, наповнених анізотричними частинками. Моделювання процесів формування і реструктуризації, аналіз зв'язності і перколяційної поведінки», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія галузі знань 10 - Природничі науки

Дисертація Михайла ТАТОЧЕНКО є теоретичним дослідженням адсорбційних упаковок частинок анізотричної форми, а саме, кінетики їх формування та властивостей, тенденцій упорядкування в таких системах. В дисертації розглядаються транспортні властивості, перколяційна зв'язність та електропровідність одновимірних та двовимірних адсорбційних систем, які складаються з частинок одного або декількох типів, визначається вплив просторового обмеження системи на характер пакування та дослідження двоетапних моделей осадження сумішей частинок. Робота є актуальною та має важливе значення для фізичної хімії міжфазних і поверхневих явищ, адсорбції та дослідження формування шарів на поверхнях, оскільки в ній розвинуто теоретичні уявлення про поверхневі шари. Побудова теоретичних моделей,

представлених в дисертаційній роботі, поглиблює розуміння процесів адсорбції частинок та певною мірою дає можливість передбачати і пояснювати властивості поверхневих шарів. Робота відноситься до спеціальності 102 - Хімія галузі знань 10 - Природничі науки, а саме, до розділу фізичної хімії, адсорбційних і міжфазних явищ.

Актуальність роботи Михайла ТАТОЧЕНКО також підтверджується тим, що вона пов'язана з тематичними планами робіт Інституту біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України за темами: «Процеси самоорганізації в складних колоїдних і біологічних системах, наповнених індивідуальними та гібридними наночастинками різної природи» (2019, № державної реєстрації 0117U004046); «Вплив зовнішніх чинників на концентрування колоїдів, що включають біологічні клітини і наночастинки» (2020-2021, № державної реєстрації 0120U100226); «Вплив анізотрії форми, поверхневої модифікації і упорядкування колоїдних частинок на самоорганізацію їх ансамблів» (2022, № державної реєстрації 0122U000280); «Економічно важливі олійні культури для покращення продовольчої і біологічної безпеки держави та створення нових лікарських препаратів. Розділ 3: Створення вискоєфективних адсорбційних, гідрогелевих і біогелевих композицій для процесування біосировини і таргетних систем для контрольованого вивільнення попередньо інкорпорованих поживних речовин.» (2023-2024, № державної реєстрації 0123U101080).

Мета роботи Михайла ТАТОЧЕНКО полягала у вивченні кінетики формування та властивостей адсорбційних упаковок частинок анізотричної форми і визначенні тенденцій їх упорядкування, дослідженні транспортних властивостей, перколяційної зв'язності та електропровідності одновимірних та двовимірних адсорбційних систем, які складаються з частинок одного або декількох типів, визначенні впливу просторового обмеження системи на характер пакування та дослідження двоетапних моделей осадження сумішей частинок.

Дисертація являє собою обґрунтоване, логічно побудоване, завершене наукове дослідження. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, 50 рисунків, загальних висновків, списку використаних джерел і 2 додатків. В додатку 1 описано застосований алгоритм для обчислення електропровідності вивчених систем, в додатку 2 описано деталі знаходження умови відсутності перетину двох анізотричних частинок.

У розділі 1 наведено огляд літератури. Наведено детальний опис опублікованих даних і прогрес в галузі розвитку моделей послідовної випадкової адсорбції (RSA). Розглянуто різні варіанти існуючих 1D, 2D, та багатовимірних моделей.

У розділі 2 обґрунтовується вибір моделей та подається перелік загальних методик, які були застосовані при виконанні роботи. Основний підхід автора полягав у використанні методу RSA для дослідження 1D і 2D упаковок ідентичних анізотричних частинок та їх сумішей. Цей метод передбачає випадкову та послідовну адсорбцію частинок без перекриття з раніше адсорбованими. В моделі RSA аналізуються передбачається наявність неперервних позиційних та орієнтаційних ступенів вільності. Автором запропоновано оригінальний алгоритм для швидкої генерації RSA упаковок, який базується на відстеженні областей, в яких можуть бути додані наступні частинки. Для мінімізації скінченно-вимірних ефектів застосовувано періодичні граничні умови, а також проведено аналіз масштабування (так званого "скейлінгу") для оцінки впливу розміру системи на її будову. Описано деталі роботи по визначенню впливу ступеня орієнтації частинок (параметру порядку) на кінетику формування упаковок та структурні властивості отриманих систем.

У розділі 3 представлено результати вивчення процесів осадження та релаксації упаковок дископрямокутників на 1D лінії, а також результати аналізу впливу орієнтації частинок на густину упаковок та кореляційні властивості систем. Основну увагу приділено дослідженню зміни параметра порядку під час релаксації, а також вивченню транспортних властивостей таких систем, проведеного із використанням методу дифузії тестової частинки. Було виявлено, що аспектне відношення дископрямокутників та їх часткове упорядкування значно впливають на густину упаковки у стані насичення. Релаксація упаковок приводить до формування великих порожнин і доменів з майже паралельними частинками, що впливає на кінетику релаксації та густину упаковок. Показано, що для довгих частинок релаксація супроводжується аномальною дифузією, яка проявляється у вигляді стрибків між найближчими сусідами і залежить від аспектного відношення. Ці результати є важливими для розуміння впливу орієнтаційних ступенів вільності та виключеного об'єму на упаковку частинок в цих системах.

У розділі 4 розглянуто перколяційні явища в упаковках дископрямокутників, отриманих методом RSA для 2D систем. Було виявлено, що значення аспектного відношення та параметра порядку суттєво впливають на структуру упаковок, зокрема на утворення довготривалої зв'язності та електропровідність. Для орієнтаційно упорядкованих систем спостерігалася значна анізотропія в електропровідності. В такому випадку значення електропровідності вздовж напрямку упорядкування були вищими за значення у перпендикулярному напрямку. В рамках моделі «ядро-оболонка» проаналізовано поведінку критичної товщини електропровідної оболонки та критичної щільності пакування, необхідного для утворення перколяційних кластерів у різних напрямках. Показано, що спостережувана анізотропія в критичних характеристиках зумовлена ефектами скінченних розмірів та вона зникла для нескінченно великих систем. Окрім цього, розглянуто поведінку електропровідності за різних значень аспектного відношення та товщини оболонки. Проаналізовано універсальну поведінку перколяційних експонент, розглянуто поведінку RSA пакувань в просторово обмежених системах між двома паралельними стінками. В таких системах спостерігався специфічний розподіл густини упаковок та орієнтації частинок. Показано, що поблизу стінок частинки в основному упорядковувалися паралельно, а товщина поверхневих шарів і ступінь орієнтаційного упорядкування суттєво залежали від відстані між стінками та аспектного відношення. Така поведінка відображає наявність додаткових факторів, що впливають на конкуренцію між орієнтаційними ступенями вільності і ефектами виключеного об'єму.

У Розділі 5 розглянуто результати дослідження поведінки двоступеневих RSA моделей для сумішей дисків і дископрямокутників. В моделі SD спочатку осаджувалися дископрямокутники, а потім диски, в моделі DS спочатку осаджувалися диски а потім дископрямокутники. Важливими параметрами моделей були діаметр дисків D , аспектне відношення для дископрямокутників ε та концентрація частинок, осаджених на першому етапі. Встановлено, що присутність частинок, осаджених на першому етапі, значно впливає на максимальний можливий діаметр дисків D_{\max} (модель SD) або максимальне аспектне відношення ε_{\max} (модель DS) для подальшого осадження частинок на другому етапі. Це пояснюється утворенням специфічних пор частинками, осаджених на першому етапі, в які потім осаджуються частинки на другому

етапі. Також було проаналізовано перколяційну зв'язність по дискам (модель SD) або по дископрямокутникам (модель DS) для моделі «ядро-оболонка». З отриманих результатів вивчення двоетапної адсорбції можна зробити висновок про можливість тонкого регулювання електропровідних властивостей адсорбційних покриттів сумішей частинок. Ці результати можуть стати теоретичною основою розробки нових електронних, оптичних та магнітних пристроїв.

Дисертаційна робота закінчується частинами Висновки, Бібліографія та Додатки.

В результаті виконання роботи Михайла ТАТОЧЕНКО було зроблено кілька важливих висновків щодо кінетики формування упаковок, структури упаковок в залежності від аспектного відношення частинок та параметра впорядкування, впливу ведення просторових обмежень у система та наявності попередньо осаджених частинок на подальший процес адсорбції. Зокрема, вперше було показано вплив просторового розподілу орієнтації частинок на кінетику осадження та структуру адсорбційних шарів, розроблено двоетапну RSA модель для сумішей частинок різного типу - дисків та дископрямокутників, вивчено ефекти перколяції у RSA упаковках дископрямокутників, вплив аспектного відношення, орієнтаційного упорядкування та ступеня покриття упаковок на електропровідність систем та оцінено критичну товщину провідних оболонок, необхідну для створення електропровідних адсорбційних плівок.

Крім важливого значення для теоретичної фізичної хімії, робота має очевидну практичну цінність, оскільки результати досліджень можуть бути використані при розробці наукових основ створення нових наноматеріалів з контрольованими електропровідними і транспортними властивостями, нових електронних та сенсорних пристроїв, а оригінальні математичні моделі, розроблені автором, можуть бути використані для подальшого розвитку наукових досліджень поведінки різноманітних складних адсорбційних систем, наповнених анізотричними частинками (процесів осадження, перколяції та впливу різних факторів на електропровідність і дифузійні властивості таких систем).

Роботу виконано з використанням методів комп'ютерного моделювання, чисельних методів і статистичної обробки даних.

Дисертаційна робота Михайла ТАТОЧЕНКО справляє добре враження, але при ознайомленні з текстом роботи виник ряд запитань та зауважень.

1. З тексту роботи не зрозуміло, чи є системи, утворені при осадженні частинок, термодинамічно рівноважними, і яким чином це доведено. Чи проводився пошук мінімуму енергії Гіббса для утворених шарів частинок на поверхнях, чи порівнювалася енергія Гіббса різних варіантів упаковок?

2. Що є рушійною силою релаксації шарів, утворених при осадженні частинок?

3. Не зрозуміло, наскільки результати моделювання можуть бути перенесені на реальні системи – осадження частинок з колоїдних розчинів чи суспензій – з огляду на наявність розчинника з певною в'язкістю, адсорбції розчинника на поверхню частинок тощо.

4. При аналізі електропровідності плівок, чи враховувалася можлива неідеальність контакту між частинками, що може бути обумовлено наявністю адсорбованого розчинника?

5. Автор в декількох місцях відзначає, що результат аналізу відрізняється для моделей кінцевого розміру і нескінчених моделях. Наприклад, на стор. 70 автор пише: "можна зробити висновок, що анізотропії, які спостерігалися в поведінці критичної товщини оболонки d_c та критичного ступеня покриття j_c , є ефектами масштабування кінцевого розміру, і що вони зникають у межі $L \rightarrow \infty$." Виникає питання, яку цінність має аналіз, проведений для кінцевих моделей, крім розуміння математичних особливостей самої моделі, адже реальні системи, що моделюються, більш адекватно описуються нескінченими моделями?

6. Робота написана гарною літературною мовою, але не можу не відмітити два типові недоліки - дієприкметникові звороти, що стоять після означуваного або ж пояснювального слова в середині речення, відокремлюють комами; цілі числа і десятинні знаки відокремлюються комою, а не крапкою.

Вказані зауваження і питання не погіршують загальне добре враження від роботи.

За темою дисертації опубліковано 5 статей та тези 5 доповідей, пов'язаних із моделюванням випадкової послідовної адсорбції анізотричних частинок різної форми на 1D та 2D поверхнях. Публікації відповідають змісту роботи. Висновки роботи обґрунтовані, у мене немає сумніву в їх достовірності.

Загальний висновок та оцінка дисертації. Вважаю, що дисертація Михайла ТАТОЧЕНКО «Колоїдні процеси в системах наповнених анізотричними частинками. Моделювання процесів формування і реструктуризації, аналіз зв'язності і перколяційної поведінки» повністю відповідає всім критеріям актуальності, новизни, рівня і достовірності наукових результатів, встановленим «Порядком присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженим постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор, ТАТОЧЕНКО Михайло Олексійович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 - Хімія галузі знань 10 - Природничі науки.

Дата:

09.09.2024

Підпис опонента:



Колотілов Сергій Володимирович

доктор хімічних наук, професор

член-кореспондент НАН України

Інститут фізичної хімії

ім. Л.В. Писаржевського НАН України,

заступник директора з наукової роботи

Організація:

проспект Науки, 31, м. Київ 03028 Україна

тел. +38 (044) 525 66 61;

Електронна пошта: s.v.kolotilov@gmail.com