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

ВІДГУК

офіційного опонента професора, доктора хімічних наук,
завідувача відділу електрохімії та адсорбції на мінеральних сорбентах,
Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України
МІЩУК Наталії Олексіївни

на дисертаційну роботу **ТАТОЧЕНКО Михайла Олексійовича**

«КОЛОЇДНІ ПРОЦЕСИ В СИСТЕМАХ НАПОВНЕНИХ АНІЗОМЕТРИЧНИМИ ЧАСТИНКАМИ. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ І РЕСТРУКТУРИЗАЦІЇ, АНАЛІЗ ЗВ'ЯЗНОСТІ І ПЕРКОЛЯЦІЙНОЇ ПОВЕДІНКИ»,

подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду
Інституту біоколоїдної хімії імені Ф.Д.Овчаренка НАН України
на здобуття ступеня доктора філософії
у галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Дисертаційна робота присвячена розробці математичної моделі випадкової послідовної адсорбції (RSA) та пакування анізометричних частинок різних розмірів і форми на одновимірних (1D) та двохвимірних (2D) поверхнях.

Робота проводилась в рамках наступних тем Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України: «Процеси самоорганізації в складних колоїдних і біоколоїдних системах, наповнених індивідуальними та гібридними наночастинками різної природи» (2019, № державної реєстрації 0117U004046); «Вплив зовнішніх чинників на концентрування колоїдів, що включать біологічні клітини і наночастинки» (2020-2021, № державної реєстрації 0120U100226); «Вплив анізометрії форми, поверхневої модифікації і упорядкування колоїдних частинок на самоорганізацію їх ансамблів» (2022, № державної реєстрації 0122U000280) та «Економічно важливі олійні культури для покращення продовольчої і біологічної безпеки держави та створення нових лікарських препаратів» (2023-2024, № державної реєстрації 0123U101080).

Мета роботи полягала у дослідженні кінетики формування та властивостей отриманих адсорбційних упаковок анізометричних частинок і встановленні основних закономірностей їх упорядкування; вивченні транспортних властивостей, перколяційної зв'язності та електропровідності одно- і двовимірних адсорбційних систем, що складаються з однакових чи різних типів частинок, дослідженні залежності характеру пакування від просторових обмежень та розвитку двоетапних моделей осадження сумішей частинок з різною формою.

Актуальність роботи.

Вивчення випадкової послідовної адсорбції є актуальним і важливим в ряді наукових і технічних дисциплін: фізиці, хімії, матеріалознавстві, біології та ін. Розробка нових теоретичних моделей та математичний аналіз процесу RSA допомагає в розрахунках і прогнозуванні поведінки частинок на n-мірній поверхні, що є критичним для забезпечення необхідних транспортних та електричних властивостей розроблених матеріалів, оптимізації відповідних технологічних процесів та має ряд переваг у порівнянні з експериментальними дослідженнями, а саме: комп'ютерне моделювання дозволяє змінювати параметри і умови експерименту без фізичних обмежень, варіюючи розмір частинок, температуру та інші параметри; є менш витратним, оскільки не вимагає спеціалізованого обладнання або рідкісних матеріалів для досліджень; допомагає прогнозувати результати, тобто планувати експерименти з орієнтацією на найбільш перспективні напрямки досліджень та розвиток певних технологій.

Загальна характеристика роботи та отриманих результатів.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, 50 рисунків, загальних висновків, списку використаних джерел і 2 додатків.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, мету, головні завдання дисертаційної роботи, наукову новизну та практичне значення проведених досліджень. Описано апробацію результатів дисертації та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** наведено детальний аналіз опублікованих даних та досягнень в області моделювання послідовної випадкової адсорбції (RSA). Розглянуто різні варіанти 1D, 2D та багатовимірних моделей, що використовуються для опису упаковок анізометричних частинок. Особлива увага приділена існуючим підходам до чисельного моделювання та отриманим результатам. Приведений огляд публікацій демонструє високий науковий рівень автора, відповідає темі дисертації, викладений логічно та послідовно.

В **другому розділі** подано перелік методик, які застосовувалися при виконанні роботи, зокрема метод RSA для дослідження упаковок анізометричних частинок. Описано використані моделі, включаючи моделі випадкової послідовної адсорбції частинок без перекриття з раніше адсорбованими. Наведено деталі оригінального алгоритму для швидкої генерації RSA упаковок, що базується на відстеженні областей можливого додавання наступних частинок, застосуванні конкретних граничних умов та аналізі масштабування для мінімізації скінченно-вимірних ефектів. Описана методика моделювання перколяційних явищ та розрахунку електропровідності отриманих упаковок частинок.

В **третьому розділі** розглядаються процеси осадження та релаксації упаковок дископрямокутників на 1D лінії. Досліджено вплив орієнтації частинок на густину упаковок та їх кореляційні властивості. Проаналізовано зміни параметра порядку під час релаксації та досліджено транспортні властивості системи за допомогою методу дифузії тестової частинки. Виявлено значний вплив співвідношення розмірів сторін дископрямокутників на густину упаковки та процеси релаксації.

Закономірності дифузії в досліджених в роботі системах відрізняються від класичних законів, які описують транспорт у впорядкованих кристалічних чи рідких середовищах, що приводить до ряду аномальних фізичних властивостей. Зокрема, цікавою є отримана залежність остаточного параметру порядку в стані насичення S_f від попередньо заданого параметру S_0 (рис.15б): при впорядкуванні в горизонтальному напрямку ($S_0 > 0$), залежності S_f (S_0) майже лінійні, тоді як для упорядкованих у вертикальному напрямку ($S_0 < 0$), отримані залежності нелінійні, що особливо виражено для великих значень співвідношення розмірів сторін дископрямокутників (аспектного відношення) ε.

Привертає до себе увагу також результат аналізу швидких та повільних процесів осадження шляхом розрахунку $d\varphi/d\log_{10}t$ для оцінки точок перегину на часових залежностях φ та отримані немонотонні залежності ступеня покриття від співвідношення розмірів сторін дископрямокутників, пояснені появою орієнтаційних ступенів вільності в RSA-упаковці при малих величинах ε та ефектами виключеного об'єму при більших значеннях ε. Дією цих факторів також пояснений мінімум часу броунівського руху t_B* при $\varepsilon \approx 7$.

В **четвертому розділі** розглядаються перколяційні явища в упаковках дископрямокутників, отриманих методом RSA для 2D систем. Виявлено значний вплив

співвідношення розмірів сторін дископрямокутників та параметра порядку на структуру упаковок, утворення довготривалої зв'язності та поведінку електропровідності. Цікавим, хоча й очікуваним, є отриманий результат, що введення просторових обмежень між паралельними стінками суттєво змінює просторові і орієнтаційні розподіли частинок. Проаналізовані характеристики поверхневих шарів від відстані між стінками h та співвідношення розмірів сторін дископрямокутників ε, кількісний опис яких може бути важливим з практичної точки зору. Зокрема. важливим є кількісний аналіз ступеня покриття в залежності від відстаней між стінками та особливостей його зв'язку з орієнтаційними ступенями вільності частинок та ефектами виключеного об'єму в просторово обмежених системах.

Досліджено вплив критичної товщини електропровідної оболонки та критичної щільності пакування на утворення перколяційних кластерів у різних напрямках та поведінку електропровідності в залежності від ступеня обмеження двохмірної поверхні.

В **п'ятому** розділі показано результати дослідження двоступеневих RSA моделей для сумішей дисків і дископрямокутників в залежності від порядку їх адсорбції. Встановлено закономірності впливу форми та кількості частинок, осаджених на першому етапі, на подальше осадження інших частинок на другому етапі. Проаналізовано перколяційну зв'язність та можливість регулювання електропровідних властивостей адсорбційних покриттів сумішами частинок різної форми.

У ході дослідження було отримано кілька важливих висновків стосовно кінетики формування упаковок, структури упаковок залежно від співвідношення розмірів сторін дископрямокутників та параметра впорядкування, а також впливу просторових обмежень і наявності попередньо осаджених частинок на подальший процес адсорбції. Ці результати були детально викладені у підсумковій частині

Дисертаційна робота завершується Бібліографією та Додатком 1, який представляє алгоритм розрахунку електропровідності та Додатком 2, що описує процедуру визначення умови відсутності перекривання дископрямокутників при їх адсорбції.

Достовірність та наукова новизна отриманих результатів.

Дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні, містить великий обсяг матеріалів чисельного експерименту, отриманого з використанням сучасних теоретичних методів досліджень, який добре узгоджується з існуючими уявленнями про випадкову послідовну адсорбцію. Поставлені у роботі завдання вирішено, наведено докладний опис отриманих наукових та важливих для практики результатів, зроблено обґрунтовані

висновки.

Очевидність наукової новизни роботи не викликає сумнівів, оскільки дисертантом вперше вивчено вплив просторового розподілу орієнтації частинок на кінетику адсорбції та структуру отриманих адсорбційних шарів дископрямокутників з різним співвідношенням розмірів сторін та орієнтаційним упорядкуванням в одновимірних та двовимірних, у тому числі просторово обмежених системах; вивчено ступінь покриття поверхні, ефекти перколяції та електропровідність систем, сформованих частинками з різною товщиною поверхневих електропровідних плівок; встановлені закономірності почергової адсорбції дисків та дископрямокутників та ін.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

Основні результати роботи викладено в п'яти статтях, опублікованих в міжнародно визнаних журналах і внесених в базу даних Scopus. Результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на міжнародних і вітчизняних конференціях та симпозіумах: XXXII IUPAP Conference on Computational Physics (CCP2021), 2021; 46th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO46), 2021; 34th Marian Smoluchowski Symposium on Statistical Physics, 2021 р.; 10-та і 11-та Міжнародних конференціях «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2022 та НАНО-2023).

Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України, щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія, 10 – Природничі науки.

Практична значимість роботи.

Результати проведених теоретичних досліджень можуть бути корисними для створення нових наноматеріалів з контрольованими транспортними та електропровідними властивостями. Вони мають важливе значення для розробки сучасних електронних та сенсорних пристроїв. Оригінальні математичні моделі для опису осадження, перколяції та впливу різних факторів на електропровідність і дифузійні властивості будуть сприяти подальшим фундаментальним дослідженням складних адсорбційних систем з анізометричними частинками.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації.

В цілому дисертаційна робота Таточенка М.О. виконана на високому теоретичному рівні і значно поглиблює сучасний рівень знань в області адсорбційних процесів. Представлені здобувачем результати є новими та оригінальними, а сформульовані у дисертації висновки – науково обґрунтованими. Однак, з огляду на загальну складність

досліджуваних процесів і велику кількість отриманих числових результатів у мене виникли окремі зауваження, що стосуються форми подачі отриманих результатів та можливого подальшого розвитку даної гематики, які не знижують загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи

1. Перш за все до дисертації є чисто технічні зауваження. Не всі позначення внесені в Список позначень та скорочень. При цьому часто різні величини позначені однаковими літерами:, що ускладнює читання дисертації, наприклад: площа та параметр порядку (S), кут між найближчими сусідніми частинками та стала Ейлера (γ), найкоротша відстань між сусідніми частинками та товщина м'якої оболонки частинок (δ), час та індекс провідності (t), відстань між центрами частинок і радіус заокруглення дископрямокутника (r).
2. До зауважень очевидно слід віднести і адаптацію англійської термінології до українського тексту. Зокрема, на мою думку, часто вживаний в англомовній літературі термін aspect ratio краще було подати як співвідношення сторін, а не аспектне відношення дископрямокутника.
3. Що стосується наукової сторони представлених матеріалів, то попри велику кількість дуже цікавих результатів, їх аналіз в тексті роботи є досить лаконічним і дисертація виграла би від більш детального обговорення як самих результатів, так і використаних апроксимацій та меж їх застосовності.
4. В майбутньому було б цікаво дослідити випадкову послідовну адсорбцію прямокутників із різним співвідношенням сторін чи з різним ступенем заокругленості, в тому числі з їх фіксованою площею.
5. Враховуючи важливість проведеного математичного моделювання і отриманих передбачень, хотілося б побажати автору в наступних публікаціях провести детальне порівняння отриманих теоретичних закономірностей з опублікованими як числовими, так і реальними експериментальними даними.

Відсутність порушень академічної доброчесності.

Жодних ознак можливого плагіату або інших порушень академічної доброчесності не виявлено.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Я вважаю, що дисертація Таточенко М.О. «Колоїдні процеси в системах наповнених анізометричними 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 йому наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:

Дата: 10.09.2024

Підпис опонента: Міщук Наталія Олексіївна

професор, доктор хімічних наук

Організація: Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 42, Київ, Україна, 03142, тел. +38 (044) 424 0196;

Електронна пошта: nat_mis@ukr.net

Власноручний підпис Міщук Н.О. підтверджую

кандидат хімічних наук, вчений секретар

Інститут колоїдної хімії та хімії води

ім. А. В. Думанського НАН України Л.Ю. Юрлова

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Ідентифікаційний код 05417348