

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертацію Слюсарчука Арсена Юрійовича «Математичне моделювання процесів самоорганізації в невпорядкованих системах наночастинок» представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи

1. Актуальність теми дисертації

Сьогоднішній розвиток нанотехнологій сприяє розробленню нових методів синтезу та дослідженню властивостей наносистем для різних галузей діяльності і життя людини. Суттєвою є роль наночастинок в сучасній науці і техніці. Тому важливими є їх дослідження, моделювання різного роду процесів із наночастинками, зокрема їх самоорганізації та можливості нею керувати. Результати таких досліджень відкривають широкі перспективи для практичного застосування наночастинок в сучасній електронній техніці, медицині, фармації та багатьох інших галузях. Розроблення моделей поведінки наночастинок дозволить наперед задавати необхідні властивості відповідних матеріалів, прогнозувати їх зміни в різних умовах, керувати процесами їх взаємодії. Для ефективного використання таких моделей необхідно створити математичні моделі конкретних наночастинок, їх самоорганізації в залежності від складу, технології отримання та впливу різних зовнішніх чинників, а також їх поведінки у відповідних матрицях. Ті нечисленні розроблення в даній сфері моделювання, що існують на сьогоднішній день, аж ніяк не задовольняють як теоретичні, так і практичні потреби у створенні моделей самоорганізації найрізноманітніших наночастинок. Тому проведення математичного моделювання процесів самоорганізації наночастинок благородних металів у впорядкованій морфології залежно від деталей їх молекулярної архітектури та при дії зовнішніх полів, зокрема, опромінення світлом, чому і присвячена дисертація Слюсарчука А. Ю. є **актуальним** як в теоретичному, так і в практичному відношенні.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується її відповідністю науковому напрямку кафедри прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка» – «Математичне моделювання складних систем», а також участю автора в науково-дослідній роботі «Побудова і дослідження методів розв'язування задач прикладної математики та інформатики» (№ держреєстрації 0113U005296, 2013-2017рр.).

Поставлена в дисертації **мета** – проведення математичного моделювання процесів самоорганізації наночастинок, декорованих рідкокристалічними та фоточутливими хімічними групами – досягнута в результаті застосування сучасних методів наукових досліджень, а саме,

моделювання методом молекулярної динаміки, адаптованим для макромолекулярних систем, а також з використанням оригінальних засобів аналізу структури впорядкованих морфологій.

2. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна

До найважливіших наукових результатів дисертаційної роботи Слюсарчука А. Ю. на мою думку можна віднести наступні:

1. Побудовано на основі експериментальних даних математичну модель функціоналізованих наночастинок, що містять рідкокристалічні та фоточутливі групи і розроблено методи комп'ютерного моделювання самоорганізації таких наночастинок.

2. Запропоновано модель самоорганізації наночастинок з полімерними ланцюжками у впорядковані морфології і проаналізовано ці процеси самоорганізації для різних типів приєднаних рідкокристалічних груп різної симетрії та впорядкованості.

3. Встановлено можливість задавання нових оптичних та механічних властивостей рідкокристалічних систем за рахунок колінеарності векторів стовпців наночастинок та директора нематичних рідкокристалічних груп.

4. Розроблено методику і програму аналізу параметрів нановмістимих систем для кількісної оцінки впорядкованих морфологій. Знайдено та аргументовано для них умови квазіфазового переходу, встановлено можливість фотоіндукованого пришвидшення такого переходу.

5. Побудовано модель нанопори із модифікованими стінками та функціональними наночастинами і встановлені умови найвищої ймовірності формування перколяційного кластера для різних густин при імпульсному світловому опроміненні.

6. Встановлено залежність властивостей гелю із наночастинами від типу просторового розподілу ліганд функціоналізованих наночастинок і виявлено умови формування однорідних перколяційних мереж типу стінка-стінка при заданих умовах.

7. Досліджено процеси адсорбції функціоналізованих наночастинок на поверхні із рідкокристалічними групами і на основі аналізу профілів їх густини вздовж вертикальної осі встановлено найоптимальніші умови такої адсорбції.

3. Практичне значення результатів дисертаційної роботи визначається

можливістю використання отриманих результатів математичного моделювання, виконаного в цій роботі, для низки практичних застосувань і розробок, зокрема, в оптоелектроніці для формування оптично-одновісної стовпцевої морфології та формування шаруватої смектичної рідкокристалічної фази з оптично анізотропними доменами, а також для оптимального поверхневого розподілу лігандів на поверхні наночастинок з благородних металів спрямованого на формування каталітично-активних гелів з високою продуктивністю. Розроблені автором моделі можна

успішно використовувати для оптимізації адсорбції наночастинок на поверхнях, які модифіковані рідкокристалічними полімерними щітками.

4. Загальна оцінка роботи

Дисертація Слюсарчука А. Ю. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати досліджень. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури із 152 найменувань та трьох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 165 сторінок, із них 102 сторінки основного тексту, робота містить 45 рисунків.

У першому розділі дисертації «Основи математичного моделювання функціоналізованих наночастинок та їх самоорганізації» представлено огляд наукової літератури за темою дисертації в області математичного моделювання функціоналізованих наночастинок та їх самоорганізації, описані методи їх синтезу, основні фізико-хімічні властивості та області застосування, процес їх мезоскопічного моделювання, а також метод мезоскопічної молекулярної динаміки.

На основі аналізу літературних даних виділено характерні риси та елементи досліджуваних систем, які суттєві з точки зору математичного моделювання. Виділено суттєві елементи функціоналізованих наночастинок, зокрема, серцевина, гнучкі лігуючі ланцюжки та кінцеві функціональні групи і показано, що оптимальним є саме мезоскопічний масштаб моделювання. Описано широкий спектр моделей наночастинок, що відрізняються просторовим розподілом лігандів на поверхні серцевини, способом приєднання кінцевих груп у ліганді та формою потенціалів взаємодії.

Показано, що в основі комп'ютерної симуляції самоорганізації функціоналізованих наночастинок лежать вирази для потенціалів взаємодії між складовими елементами таких макромолекул. Сума усіх потенціалів формує загальну потенціальну енергію системи. Вказано, що подальшому в роботі використовується класично-механічний рівень опису взаємодій і мезоскопічні потенціали, які описують взаємодії між групами атомів.

Для чисельного інтегрування рівнянь руху Ньютона застосований метод мезоскопічної молекулярної динаміки. Подано аналітичну частину методу молекулярної динаміки для випадку сферичних і несферичних частинок у ансамблі, котрий дозволяє динамічну самоадаптацію форми і розміру симуляційної комірки відповідно до симетрії впорядкованої морфології, сформованої в процесі симуляції. Це дозволяє отримати еволюцію положень та швидкостей частинок на дискретній множині часів, відділених один від одного малим часовим інтервалом. У випадку наявності циліндричної симетрії опис обертального руху є еквівалентним до опису обертання діатомної молекули із двома обертальними ступенями вільності.

Другий розділ роботи «Математичне моделювання самоорганізації функціоналізованих наночастинок із бічним приєднанням мезогенів» присвячено побудові математичної моделі функціоналізованих наночастинок із бічним приєднанням мезогенів. Досліджена можливість формування нових стовпцевих морфологій, що характеризуються колінеарністю векторів стовпців та директора нематичної рідкокристалічної групи і, таким чином, володіють новими оптичними і оптико-механічними властивостями у порівнянні з випадком кінцевого приєднання мезогенів. Шляхом комп'ютерного моделювання системи функціоналізованих наночастинок з бічним приєднанням мезогенів та аналізу відповідних орієнтаційних параметрів впорядкування досліджено можливість формування двох нових морфологій.

Показано, що перша гексагональна одновісна стовпцева морфологія характеризується як одновісним нематичним порядком вздовж відповідної осі, так і регулярними стовпцями наночастинок дископодібної форми, вирівняних вздовж тієї ж осі і впорядкованих гексагональним чином на площині ХУ. В інтервалі температур $T = 400\text{--}480\text{ K}$ спостерігається друга морфологія, що характеризується тією ж симетрією впорядкування, в той час як її рідкокристалічна підсистема знаходиться в ізотропній фазі. Обидві морфології розрізняються за властивостями від своїх аналогів для функціоналізованих наночастинок із кінцевим приєднанням мезогенів, що веде до специфічних оптико-механічних застосувань.

У третьому розділі дисертації «Моделювання впливу опромінення на самоорганізацію функціоналізованих наночастинок декорованих хромоформами» представлено результати досліджень фотоізомеризації функціоналізованих наночастинок, декорованих молекулами азобензену, та можливість формування впорядкованих морфологій. Для цього побудовано відповідну мезоскопічну модель і розглянутий розчин таких наночастинок у полярному розчиннику, поміщений у пору з стінками, які модифіковані рідкокристалічними групами. При цьому, відповідні ізомери представлені у формі сфероциліндрів, а відмінність у їх взаємодії між собою та здатність формувати рідкокристалічні морфології враховано у ефективних потенціалах взаємодії.

Моделювання фотоізомеризації проведено за допомогою методу молекулярної динаміки, де стохастична частина відповідає за фотоізомеризаційні переходи, визначені відповідними ймовірностями. Для кількісної характеристики впорядкованих морфологій використовували параметри впорядкування, властивості форми та кластерні характеристики.

За результатами моделювання показано, що за відсутності опромінення, досліджувана система різко переходить у ізотропну морфологію при 510 K, а зворотній перехід можливий лише при дуже низькій швидкості охолодження, оскільки процеси формування доменів та їх реорганізація формують температурне вікно, що характеризується низькою рухливістю системи. Однак, його можна значно пришвидшити шляхом опромінення

світлом і встановлено, що таке опромінення скорочує час самоорганізації, в середньому, у 3–4 рази в порівнянні з випадком його відсутності.

Створено модель нанопори із модифікованими стінками та функціоналізованими наночастинками, модифікованими всередині азобензеновими хромофорами. За рахунок багаточиклічного імпульсного опромінення ультрафіолетовим та видимим світлом, застосування зведених характеристик та вивчення їх еволюції, досліджено формування перколяційного кластера і встановлені умови найвищої ймовірності його формування.

У четвертому розділі дисертації «Моделювання поведінки плямисто-декорованих функціоналізованих наночастинок у порі» розглянуто процес гелеутворення у розчині наночастинок, декорованих лігандами, що містять рідкокристалічні групи. Виявлено вплив типу просторового розподілу ліганд функціоналізованих наночастинок на властивості гелю і досліджено частковий випадок системи, коли нижня стінка пори є функціональною поверхнею, що складається із полімерних ціток.

Було досліджено такі важливі для практичного застосування параметри гелів, як нормований розмір максимального кластера, нормована протяжність максимального кластера в напрямку вибраної осі, середній ранг вершини, локальний коефіцієнт кластеризації та ефективна пружна константа. Встановлено типи просторового розподілу ліганд функціоналізованих наночастинок, які забезпечують найвищі значення ефективної пружної константи і показано, що ці моделі найкраще підходять для формування стабільних гелів.

Проведено дослідження системи із нижньою стінкою пори у вигляді функціональної поверхні, яка складається з полімерних молекул з рідкокристалічними групами, прикріпленими у фіксованих точках нижньої площини, а їх довжина не перевищує половини висоти пори. За результатами комп'ютерних симуляцій та аналізу профілів густини наночастинок вздовж вибраної осі встановлено умови їх скупчення біля кожної зі стінок. Досліджено процеси адсорбції функціоналізованих наночастинок на поверхні із рідкокристалічними групами і на основі аналізу профілів їх густини вздовж вертикальної осі встановлено найоптимальніші умови такої адсорбції.

5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації

Основні результати дисертації опубліковані у провідних закордонних періодичних виданнях, вони широко обговорювалися за безпосередньої участі автора на профільних наукових конференціях та семінарах в т.ч. міжнародного рівня. Для проведення дослідження автор використав сучасні, добре апробовані методи моделювання. Опрацювання та аналіз одержаних результатів здійснено з використанням сучасних програмних засобів та теоретичних підходів. Все вище згадане забезпечує

обґрунтованість та достовірність одержаних результатів, а також сформульованих на їх основі висновків дисертації.

Апробація роботи проходила на авторитетних наукових конференціях. Публікації автора у наукових журналах та матеріалах конференцій відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів.

Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту, він адекватно передає основні наукові результати дисертанта.

6. Зауваження щодо дисертації

Незважаючи на те, що у дисертації Слюсарчука А. Ю. одержано низку цікавих наукових та практичних результатів, робота не позбавлена недоліків. До таких, на мою думку, можна віднести наступні:

1. В дисертації недостатньо висвітлений механізм процедури отримання огрублених моделей із моделей, де взаємодії описуються на атомарному рівні. Зрозуміло, що деяка інформація втрачається, питання в критеріях важливості опущених деталей для тих ефектів, які розглянуті в роботі. Вказання принципів огрублення покращило би розуміння наближень, зроблених при моделюванні цих складних макромолекулярних систем.

2. У розділі 3 при прикладенні зовнішнього опромінення до модельного зразка композитного матеріалу (наночастинки, полімер, розчинник), його інтенсивність вважається постійною у всьому об'ємі зразка. В реальній ситуації інтенсивність опромінення поступово спадатиме в глибині зразка через ефект його поглинання приповерхневими областями. Тому запропонована модель виглядає реалістичною або для випадку тонких плівок, або при достатній прозорості зразка для опромінення із даною довжиною хвилі. Обговорення цих ефектів в роботі немає.

3. При аналізі процесу формування наногелю (розділ 4) використовуються характеристики, які походять із теорії мереж, які, як відомо, чинні за умови достатньо великого розміру мережі. В той же час у дисертаційній роботі розглянуті наногелі невеликого розміру, до 70 молекул функціоналізованих наночастинок. Тут доречно би було виконати невелике допоміжне дослідження впливу розміру мережі наночастинок на її властивості, чого в роботі не зроблено.

4. Робота має безперечну практичну цінність, і про це неодноразово вказано в її тексті, зокрема, детально обговорено особливості застосування наногелю для задач каталізу (розділ 4). Проте, бракує конкретизації для яких саме застосувань корисні, наприклад, оптично одновісні стовпцеві фази (розділ 1) та прискорення самоорганізації наночастинок під впливом опромінення (розділ 2). Чи отримані, і якщо ні, то наскільки реалістично отримати експериментальні підтвердження отриманих результатів?

5. В роботі зустрічаються незначні граматичні та стилістичні огріхи, наприклад, в 5 пункті наукової новизни одержаних результатів трічі наголошено на оптимальності структури та властивостей наногелю, хоча достатньо було б одного разу.

Зазначені зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків роботи.

Вважаю, що представлена дисертація «Математичне моделювання процесів самоорганізації в неупорядкованих системах наночастинок» є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на високому науковому рівні із застосуванням сучасних методів моделювання і повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а її автор, Слюсарчук Арсен Юрійович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи.

Офіційний опонент, доктор технічних наук,
професор, завідувач кафедри загальнотехнічних
дисциплін Львівського національного
університету ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С.З. Гжицького



Б. Р. Ціж

Підпис професора Б. Р. Ціжа завіряю

Вчена секретарка Львівського національного
університету ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С.З. Гжицького,
кандидат ветеринарних наук

І. Я. Мазур