

66-72-86/2
29.04.2021

ВІДГУК

офіційного опонента – кандидата технічних наук,

Брича Тараса Богдановича

на дисертаційну роботу **Слюсарчука Арсена Юрійовича**

«Математичне моделювання процесів самоорганізації в неупорядкованих системах наночастинок»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні
методи

Актуальність теми дисертації

Системи металевих наночастинок, як відомо, володіють низкою властивостей, таких як поверхневий плазмонний резонанс, сильне раманівське розсіювання, висока каталітична активність. Однак використати і застосувати практично ці властивості можливо лише за умови організації наночастинок у впорядковані структури. І область застосування досить широка – від створення барвників скла, що базується на явищі поверхневого плазмонного резонансу та компонентів гнучких нанопровідників у електроніці до адресної доставки ліків в медицині. Тому і сам процес самоорганізації наночастинок – керування ним зовнішніми чинниками (електричним, магнітним полями, опромінення), і властивості сформованих в результаті цього впорядкованих морфологій мають надзвичайно важливе прикладне значення та є у фокусі численних експериментальних робіт.

Однак, у зв'язку з багатоконпонентністю систем модифікованих наночастинок та складністю взаємодій між цими компонентами, а також через відносно великі просторово-часові масштаби, на яких проявляється самоорганізація наночастинок та їх реакція на зовнішні чинники, на даний момент існує відносно невелика кількість теоретичних досліджень та результатів комп'ютерних симуляцій, присвячених цим проблемам. Тому, розробка відповідних моделей та мультимасштабних методів, придатних для комп'ютерного моделювання таких систем, дозволяє спростити, пришвидшити та оптимізувати методи формування впорядкованих морфологій наночастинок з необхідними нам властивостями.

Таким чином, тема, мета та завдання, поставлені у дисертаційній роботі Слюсарчука А.Ю., є безумовно **актуальними** як із наукової, так і з практичної точки зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Ці дослідження тісно пов'язані з науково-дослідною тематикою Національного університету «Львівська політехніка» і основні результати отримані Слюсарчуком А.Ю. виконані в рамках науково-дослідної роботи «Побудова і дослідження методів розв'язування задач прикладної математики та інформатики» (№ держреєстрації 0113U005296, 2013-2017 р.).

Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею. Вона складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, додатків та переліку літератури із 152 найменувань і викладена на 165 сторінках, з яких – 102 сторінки основного тексту. Робота містить всі необхідні відомості та інформацію, щоб оцінити наукову проблему, поставлені завдання та способи їх реалізації.

У вступі подана загальна характеристика роботи, обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета та завдання дослідження, охарактеризовано наукову новизну і практичне значення результатів, наведені дані про публікації та апробацію результатів досліджень, деталізований особистий внесок автора.

У першому розділі проведено аналіз та подано огляд літератури в області математичного моделювання функціоналізованих наночастинок (ФНЧ) та їх самоорганізації. Відзначено, що ФНЧ на основі золота вирізняються хімічною стійкістю, хорошою розчинністю у відповідних розчинниках, біологічною сумісністю та можливістю здійснювати на їх основі низки хімічних реакцій. Декорування поверхні наночастинок відповідно підібраними лігандами, яке призводить до утворення ФНЧ, дозволяє формування стійких макромолекулярних об'єктів добре контрольованих розмірів, та уможливорює керування їх самоорганізацією у впорядкованій структурі. Основним завданням експериментальних та теоретичних досліджень є передбачення характеру такої самоорганізації, а відомі експериментальні роботи дозволяють виділити низку найсуттєвіших факторів, які впливають на цей процес та тип симетрії впорядкованих морфологій.

Також у першому розділі наведена низка моделей із визначеним типом просторового розподілу лігандів, що запропоновані та вивчені у дисертаційній роботі. Описано процес мезоскопічного моделювання ФНЧ, що ґрунтується на

методі молекулярної динаміки. Подано математичні моделі, що описують зв'язуючі та незв'язуючі мезоскопічні потенціали взаємодії. Для чисельного інтегрування рівнянь руху Ньютона застосований метод мезоскопічної молекулярної динаміки, що дозволяє отримати еволюцію положень та швидкостей частинок на дискретній множині часів із визначеним часовим інтервалом.

У **другому розділі** запропонована і вивчена математична модель ФНЧ із бічним приєднанням мезогенів. Для дослідження властивостей сформованих морфологій дисертант вводить низку т.зв. параметрів впорядкування, що дозволяють охарактеризувати ступінь орієнтаційного та просторового впорядкування частинок в системі. Зокрема, нематичний параметр впорядкування дозволяє визначити ступінь орієнтаційного порядку об'єктів видовженої форми вздовж осі їх переважної орієнтації (нематичного директора), смектичний – рівень шаруватості фази, а гексагональний – ступінь гексагонального впорядкування стовців ФНЧ. Еволюція цих параметрів впорядкування дала змогу кількісно описати рівноважні властивості впорядкованих фаз, їх реакцію на зовнішні чинники, такі як: тиск та температура, а також дозволила передбачити можливість існування нових стовпцевих морфологій, які характеризуються колінеарністю векторів стовпців та нематичного директора.

Третій розділ дисертаційної роботи є цікавим з точки зору дослідження явища фотокерованої кластеризації та самоорганізації ФНЧ, декорованих молекулами азобензену, що володіють властивістю фотоізомеризації. З метою моделювання фотоізомеризації дисертант, разом із співавторами статей, в яких опубліковані результати дисертаційної роботи, розробив підхід який поєднує в собі детерміністичну та стохастичну компоненти, де детерміністична частина полягає у симуляції за допомогою методу молекулярної динаміки, а стохастична частина відповідає за фотоізомеризаційні переходи між станами *trans*- та *cis*- молекули азобензену, що відбуваються внаслідок опромінення відповідно ультрафіолетовим та видимим світлом. Окрім вищевказаних параметрів впорядкування, автор досліджує додаткові характеристики форми ФНЧ.

Також, в роботі розроблений алгоритм ідентифікації кластерів впорядкованих фаз ФНЧ, що дозволяє проаналізувати ступінь кластеризації системи і детально вивчити динаміку формування монодоменної смектичної фази. Дисертантом отриманий важливий результат, який підтверджує ідею, що формування монодоменної смектичної фази суттєво (у 3-4 рази) пришвидшується при опроміненні, яке призводить до двох ефектів - розведення та переорієнтації *trans*-ізомерів.

У решті тексту розділу описано фотоіндуковану агрегацію ФНЧ у нанопорі з модифікованими стінками, заповненій полярним розчинником. Обидві стінки пори декоровані шаром нерухомих мезогенів, які інертні до опромінення. При опроміненні видимим світлом ФНЧ в об'ємі пори агрегують, завдяки притягальній взаємодії між їх кінцевими trans-ізомерами азобензену, в той час як при опроміненні ультрафіолетивим світлом відбувається деагрегація, оскільки азобензени переходять в стан cis. Аналіз кластерних характеристик призвів до встановлення умов для оборотнього процесу формування та руйнування перколяційного кластера ФНЧ між стінками пори під дією імпульсного опромінення, сформованого періодичним опроміненням видимим і ультрафіолетовим світлом. Цей результат має стосунок до фотокерування провідністю мікрогелів.

У **четвертому розділі** детально досліджено процес гелеутворення у розчині ФНЧ, декорованих лігандами, що містять рідкокристалічні групи. За умови використання наночастинок благородних металів (золота, платини тощо), таке дослідження має стосунок до ефективних систем каталізу в атомобілебудуванні. З метою пошуку оптимальних «будівельних блоків» розглянуто широкий спектр просторових шаблонів декорування ФНЧ, більшість з яких можуть бути реалізовані експериментально. Отримані результати свідчать про суттєву залежність симетрії та характеру зв'язності наногелю від способу декорування.

З метою кількісного аналізу отриманих гелевих структур, після ідентифікації підмереж за допомогою розробленого раніше алгоритму, автор виділяє найбільші підмережі шляхом введення таких характеристик як: ранг вершини та локальний коефіцієнт кластеризації. Усереднена форма цих характеристик дозволяє оцінити механічну міцність мережі. Для оцінки її еластичних властивостей, вираховується значення ефективної пружної константи Гука. Для цього, автор адаптував і вдосконалив алгоритм поступового видалення вузлів, відомий з електротехніки, що застосовується для оцінки ефективного опору мережі резисторів. Як результат, це дало змогу встановити тип просторових шаблонів розташування лігандів на поверхні наночастинок, які призводять до оптимальної зв'язності та механічної стійкості наногелю із ФНЧ, що дає можливість прогнозування оптимальної активності таких гелів в задачах каталізу.

Також, розглянуто процес адсорбції на стінці пори, декорованій полімерними молекулами з РК групами – рідкокристалічними полімерними щітками. Із усіх розглянутих типів просторового розподілу лігандів вибрано той, для якого гелеутворення є найменш властиве. Аналіз отриманих результатів здійснюється шляхом оцінки профілів щільності, кумулятивної

щільності та короткочасової динаміки ФНЧ залежно від їх відстані від нижньої стінки симуляційного боксу. В результаті, встановлені оптимальні умови для адсорбції функціоналізованих наночастинок на функціональній поверхні у виді рідкокристалічної полімерної щітки, що дає можливість контролювання утворення метаматеріалу: багатокomпонентної впорядкованої морфології із специфічними оптичними і оптико-механічними властивостями. Такі задачі мають стосунок до проблем фільтрації та контрольованого транспорту макромолекул через пори.

Достовірність одержаних результатів, обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій

Наукові положення дисертації чітко сформульовані, результати досліджень, а також встановлені на їх основі висновки, мають достатню обґрунтованість і достовірність. Це забезпечується використанням як добре відтестованих типів потенціалів міжчастинкової взаємодії, так і перевірених методів моделювання, зокрема методу молекулярної динаміки. В кожному розділі автор не лише фокусується на одній вибраній властивості модельної системи, а виконує всестороннє дослідження, що включає низку граничних випадків і широкий спектр фізико-хімічних властивостей та характеристик мереж. Це слугує перехресною перевіркою адекватності висновків щодо властивостей системи.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій забезпечується також їх апробацією на наукових конференціях та опублікуванням результатів в т.ч. у високореєтингових іноземних фахових виданнях.

Серед нових **наукових результатів** слід відмітити те, що у дисертаційній роботі Слюсарчука А.Ю.

- вперше розроблені математичні моделі процесу самоорганізації функціоналізованих наночастинок, які базуються на методі мезоскопічного моделювання, що дало можливість встановити залежність симетрії впорядкованих морфологій від деталей молекулярної архітектури наночастинок та прикладених зовнішніх полів.
- Встановлене існування нових морфологій, що характеризуються колінеарністю векторів стовпців наночастинок та нематичного директора рідкокристалічних груп і, таким чином, володіють новими оптичними і оптико-механічними властивостями.
- В результаті моделювання системи наночастинок із фоточутливими азобензеновими групами вперше встановлена можливість пришвидшення динаміки формування монодоменної смектичної морфології під дією неполяризованого світла.

- В результаті моделювання системи декорованих наночастинок у порі з модифікованими стінками встановлені умови оборотнього процесу формування та руйнування перколяційного кластера під дією імпульсного опромінення.
- Встановлені оптимальні просторові шаблони розташування лігандів на поверхні наночастинок, які призводять до оптимальної структури наногелю із функціоналізованих наночастинок, що дає можливість прогнозування оптимальної каталітичної активності таких гелів.
- Встановлені оптимальні умови для адсорбції функціоналізованих наночастинок на функціональній поверхні у виді рідкокристалічної полімерної щітки, що дає можливість контролювання утворення впорядкованих морфологій із специфічними оптичними і оптико-механічними властивостями.

Практична цінність отриманих результатів підтверджена

Результати дисертаційної роботи використовуються у практичних розробках Інституту фізики НАН України при розробці гнучких сенсорів вологості, що підтримані Національним фондом досліджень України в межах проекту 2020.01/0144 «Гнучкі друковані сенсори вологості на основі ліотропних хромонічних рідких кристалів» (акт від 01.10.2020 р.); Інститутом полімерних досліджень ім. Лейбніца, Дрезден (IPF), Німеччина, у вивченні структурних властивостей стовпцевих кластерів, що складаються із молекул азобензену (акт від 09.10.2020 р.); Інститутом фізики та астрономії університету Постдаму, Німеччина, у експериментальних дослідженнях агрегації колоїдних частинок під впливом світла (акт від 02.10.2020р.); університетом Марії Кюрі-Склодовської, відділ теоретичної хімії та моделювання фізико-хімічних процесів, Люблін, Польща, у дослідженнях проблем каталізу та виробництва розумних метаматеріалів (акт від 04.10.2020р.).

Результати наукових досліджень використано та відображено у програмах навчальних дисциплін кафедри прикладної математики Національного університету “Львівська політехніка”: “Комп’ютерне моделювання наносистем” для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти, спеціальність 113 — “Прикладна математика”, освітньо-наукова програма “Прикладна математика” (акт від 02.10.2020 р.).

Публікації та апробація результатів дисертаційної роботи

За темою дисертації автором опубліковано 7 наукових праць, з них 3 статті у фахових виданнях України, 2 статті у фахових виданнях інших держав. Із них 5 статей опубліковано у виданнях, індексованих у наукометричній базі Scopus, 2 з них – у журналах кuartило Q1, решта 3 – у журналах Q3-Q4. Крім того,

опубліковано 2 тези доповідей. Результати дисертаційної роботи пройшли належну апробацію та доповідалися на 4 міжнародних та всеукраїнських конференціях з 2011 по 2019 рр. Перераховані роботи достатньо повно відображають результати проведених автором досліджень.

Оформлення дисертації та автореферату

Викладені в авторефераті актуальність теми, мета та завдання дослідження, наукова новизна одержаних результатів, їх практичне значення, а також короткий зміст розділів повністю відповідають змісту дисертаційної роботи. Автореферат оформлено згідно з вимогами.

Дисертація Слюсарчука Арсена Юрійовича відповідає діючим вимогам щодо оформлення дисертаційних робіт. Робота написана чітко, логічно та структуровано.

Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 01.05.02 “Математичне моделювання та обчислювальні методи” в частині його формули та окремим напрямом досліджень – *“Створення, дослідження та теоретичне обґрунтування коректності класів математичних моделей (дискретних, неперервних, із зосередженими або розподіленими параметрами, статичних, динамічних, логіко-динамічних, ймовірнісних, статистичних та ін.), зокрема в умовах недостовірних неповних даних”, “розроблення методів ідентифікації параметрів математичних моделей”, “розроблення методів і алгоритмів розв’язування дискретних задач: дослідження існування розв’язків, визначення їх стійкості, збіжності до розв’язків математичних задач; дослідження умов збереження фізичного змісту розв’язками дискретних моделей”, зокрема отримання нових математичних моделей, адаптація та розробка методів комп’ютерного моделювання придатних для моделювання самоорганізації декорованих наночастинок, розробка методів ідентифікації та аналізу отриманих морфологій. Представлена дисертаційна робота відповідає профілю спеціалізованої вченої ради Д 35.052.05.*

Зауваження до дисертаційної роботи

Дисертація Слюсарчука А.Ю. справляє позитивне враження і має беззаперечну наукову і практичну цінність. Однак, ця робота не позбавлена недоліків, якими, на мою думку є такі:

1. В роботі не вказано принципи, за якими вибирався розмір модельної системи. Адже, система занадто малого розміру може неповноцінно відображати властивості макроскопічного зразка. Таке обговорення могло би прояснити зв'язок між модельними і реальними системами.
2. В роботі не обговорюється чутливість отриманих ефектів до варіації модельних параметрів. Як зазначає дисертант, системи функціоналізованих наночастинок є багатоконпонентними, і, очевидно, можуть бути віднесені до класу складних систем, де мала зміна параметрів може призвести до суттєвої зміни кінцевого результату.
3. На мою думку, логічніше би було вводити характеристики різних морфологій (параметри впорядкування та ін.) в міру того, як такі структури виникають в процесі досліджень, а не у першому розділі.
4. З тексту дисертаційної роботи недостатньо зрозуміло наскільки близькими є моделі до реальних хімічних сполук. Очевидно, метою досліджень було сконцентруватись радше на ефектах, що виникають в таких системах, а не на детально-хімічному їх описі, що і було зроблено. Тим не менше, було би доцільним обговорення того, наскільки корисними є висновки роботи з точки зору інструкцій для фахівців-хіміків з метою синтезу нових матеріалів із отриманими в роботі властивостями.
5. В дисертаційній роботі є низка описок та граматичних неточностей.

Проте, зазначені зауваження не зменшують значимості отриманих наукових і практичних результатів і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації в цілому.

Загальна оцінка роботи та висновок

Дисертація Слюсарчука А.Ю. «Математичне моделювання процесів самоорганізації в невпорядкованих системах наночастинок» є завершеною науково-дослідницькою працею, у якій вирішено важливе наукове завдання математичного моделювання процесів самоорганізації наночастинок, декорованих рідкокристалічними та фоточутливими хімічними групами, у впорядковані морфології залежно від деталей їх молекулярної архітектури та при дії зовнішніх полів, що має важливе значення їх використання у системах

каталізу та виробництва нанопористих метаматеріалів, таких як функціональні гелі, мембрани і компоненти гнучких нанопровідників.

Розглянута дисертаційна робота за теоретичним рівнем і значущістю відповідає паспорту спеціальності та встановленим вимогам, які висуваються до кандидатських дисертацій, зокрема п. 11 “Порядку присудження наукових ступенів”, а її автор **Слюсарчук Арсен Юрійович**, заслуговує на присудження ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.05.02 – “Математичне моделювання та обчислювальні методи”

Офіційний опонент

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
відділу сейсмічності Карпатського регіону
Інституту геофізики ім. С.І.Субботіна
НАН України



Т.Б. Брич

Підпис к.т.н Тараса Богдановича Брича засвідчую.

Завідувач відділу сейсмічності Карпатського регіону
Інституту геофізики ім. С.І.Субботіна НАН України
канд. фіз.-мат. наук



С.І. Вербицький