

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор
Московского государственного
университета
имени М.В. Ломоносова

профессор А.А. Федянин

_____ 2019 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу Канторович Софьи Сергеевны «Микроструктурные и магнитные свойства феррожидкостей, феррогелей, анизотропных и анизометричных магнитных коллоидов», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа С.С. Канторович посвящена исследованию микроструктурных и магнитных свойств таких мягких магнитных материалов, как магнитные жидкости, гели и эластомеры на основе ферромагнитных частиц различных размеров и формы. Актуальность развития теоретических и численных подходов для описания свойств таких композитных материалов связана с сильным опережением экспериментальных и прикладных разработок в данной области. Благодаря таким исследованиям появляется возможность предсказывать фазовую диаграмму и микроструктуру системы для заданного набора параметров, что позволяет определить ее макроскопические свойства. Об актуальности выбранной темы диссертационной работы свидетельствует и количество публикаций в области магнитных мягких материалов. Большая часть работ посвящена экспериментальным исследованиям. Например, показано, что при понижении температуры в тонком слое магнитной жидкости формируются нелинейные структуры из частиц. Однако аналитически данная задача была впервые решена только в этой диссертационной работе. Развитые методы синтеза частиц различной формы позволяют создавать многофункциональные материалы для различных назначений. В то же время отсутствие понимания фундаментальных принципов формирования магнитных и структурных свойств таких композитных материалов тормозит развитие в этом направлении. Кроме того, сложности в разработке теоретических моделей для описания свойств магнитных гелей и эластомеров связаны с многокомпонентностью данных структур. В данной работе предлагаются комплексные теоретические и численные подходы для определения основных особенностей формирования свойств композитных материалов, что крайне важно и актуально на данный момент.

Общая характеристика диссертационной работы

В работе представлены результаты теоретического исследования мягких магнитных материалов, таких как магнитные жидкости, гели и эластомеры. Отличительной чертой работы является использование общего подхода для проведения аналитических и численных расчетов для всех типов материалов с различными исходными параметрами. Этот подход основан на универсальности магнитного диполь-дипольного взаимодействия, выбранного для описания микроструктуры мягких магнитных материалов. Одним из уникальных достижений в работе является комплексное использование аналитических и численных методов; а именно, методов вычисления энергий основных состояний путем аналитической минимизации полной энергии, аналитической минимизации функционала плотности свободной энергии в термодинамическом равновесии, а также компьютерное моделирование методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Важно отметить, что перечисленными методами были проведены исследования материалов с частицами как изотропными и анизотропными по форме, так и с частицами со смещенным относительно центра дипольным моментом. Также отмечается, что при завершении каждой главы с оригинальными результатами имеется раздел с возможным обобщением подхода для дальнейшего развития исследований в данной области.

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Первая глава посвящена описанию современного состояния научных исследований в области магнитных мягких материалов. Уделено внимание экспериментальным, численным и теоретическим разработкам в области исследования магнитных жидкостей. В том числе приведен обзор коллоидных систем с частицами несферической формы, а также с анизотропными частицами. Представлены экспериментальные результаты исследований основных состояний магнитных жидкостей при понижении температуры. Для этого случая показана возможность формирования структур сложной топологии из частиц сферической и кубической форм. Показано, что теоретический анализ состояний мягких магнитных материалов развивается гораздо медленнее, чем экспериментальные исследования. Тема, посвященная исследованиям магнитных гелей и эластомеров, также достаточно подробно описана в литературном обзоре. Представленный в главе обзор посвящен методам синтеза таких материалов, а также необходимости их исследования для практических применений. Одним из достоинств первой главы является подробное описание основных методов компьютерного моделирования, использованных в дальнейшем автором для получения новых результатов. Показана необходимость разработки комплексного аналитического подхода, совмещающего теоретические и численные расчеты, для описания особенностей формирования свойств и структуры магнитных мягких материалов.

Вторая глава посвящена описанию микроструктуры магнитной жидкости на основе сферических наночастиц, проведено сравнение свойств двумерного и трехмерного случаев. Уделено большое внимание как теоретическим расчетам для описания системы, в том числе особенностям построения функционала плотности свободной энергии системы; так и уточненным методам численного моделирования, а также их совместного использования для вычисления конфигурационных интегралов кластеров различной топологии.

Комплексный подход, используемый автором для разработки теоретической модели и численных методов, позволил изучить поведение монодисперсной и бидисперсной магнитной жидкости в монослое. Показано формирование различных топологий кластеров из сферических частиц, образующихся при понижении температуры, таких как кольцевидные, Y структуры, двойные кольцевидные структуры и другие нелинейные структуры. При этом показана зависимость вероятности образования таких структур от температуры и концентрации наночастиц. Одним из достоинств данных результатов является расчет термодинамических характеристик системы, подтверждающих полученные результаты.

Также во второй главе одним из уникальных результатов является полученная немонотонная теоретическая зависимость начальной магнитной восприимчивости от температуры для магнитной жидкости на основе монодисперсных сферических наночастиц. Показано, что при смене доминирующей структурной единицы с цепочек на кольцевидные агрегаты при уменьшении температуры наблюдается уменьшение начальной магнитной восприимчивости. Теоретические расчеты подтверждаются результатами компьютерного моделирования и экспериментальными данными.

В третьей главе диссертации представлены результаты исследования влияния формы ферромагнитных частиц на основные состояния и термодинамические свойства жидкостей. Все результаты получены путем совмещения теоретических и численных расчетов, как и в предыдущей главе. Основным отличием состояния жидкости на основе частиц идеально кубической формы является отсутствие структур с замкнутым магнитным моментом (кольцевидных). При этом изменение направления осей легкого намагничивания относительно кристаллографических осей куба приводит к изменению структуры основного состояния. Показано влияние сглаживания углов кубических частиц на формирование структур из них; при некоторых критических значениях количества частиц и параметра сглаживания в системе возникают кольцеподобные кластеры с замкнутым магнитным моментом. Приведены результаты исследования температурной зависимости восприимчивости системы на основе кубических частиц с направлением магнитного момента вдоль оси [001], а также сравнение полученной зависимости с результатами для сферических частиц. Одним из интересных результатов является тот факт, что при понижении температуры рост начальной восприимчивости не блокируется формированием структур с замкнутым магнитным моментом (как во второй главе).

Отдельно приведены результаты теоретических и численных исследования жидкостей на основе гематитовых кубических микрочастиц. Обнаружено влияние выбора направления оси легкого намагничивания относительно кристаллографических осей на формирование структур из частиц как в отсутствие, так и в присутствии внешнего магнитного поля. Обнаружено, что при угле в 12 градусов между магнитным моментом частицы и осью [111] в нулевом поле формируются кольцевидные и зигзагообразные структуры, в слабых полях – цепочки, в сильных полях – цепочки с изломами.

Четвертая глава посвящена результатам исследования систем магнитных частиц с радиально смещенным магнитным моментом. Подробное исследование модели сферических частиц с неоднородным распределением намагниченности внутри частицы позволило аналитически определить основные состояния систем из двух, трех и пяти

частиц. Разработана теоретическая модель в совокупности с численными методами, описывающая самоорганизацию подобных магнитных частиц. Первым уникальным результатом, полученным при исследовании пары частиц со смещенным дипольным моментом, является изменение их основного состояния при изменении величины смещения. Обнаружено, что при приближении магнитных моментов к поверхности основным состоянием системы из двух частиц является их антипараллельная ориентация относительно друг друга. Магнитный момент такой системы стремится к нулю. Исследование магнитных свойств такой системы показало, что ее начальная магнитная восприимчивость убывает при увеличении смещения момента от центра и может достигать меньшие значения, чем восприимчивость при отсутствии межчастичных взаимодействий. Более того, одним из примечательных результатов является пространственная однородность распределения подобных частиц во внешнем магнитном поле (в отличие от линейных структур, формирующихся в обычных жидкостях в магнитном поле). Следствием радиального смещения магнитных моментов относительно центра частиц стало формирование компактных треугольных и других конфигураций с магнитным моментом, близким к нулю или порядка магнитного момента одной частицы, из трех и пяти частиц. Показана зависимость формируемых структур от величины и направления внешнего магнитного поля, прикладываемого к системе из описанных частиц: от сеточных структур до компактных кластеров, от одиночных частиц до компактных двойных цепочек из частиц.

В пятой главе представлены результаты исследования таких магнитных мягких материалов как магнитные гели и магнитные эластомеры. Для исследования свойств таких материалов использовался метод молекулярной динамики. Была обнаружена нетривиальная зависимость свойств двумерных гелей от способа закрепления магнитных частиц в полимерной матрице. В зависимости от способа (либо частица замещает мономер полимерной цепи, либо является сшивкой полимерной матрицы) наблюдается либо растяжение, либо сжатие образца в направлении внешнего магнитного поля, а также увеличение или уменьшение начальной магнитной восприимчивости по сравнению с суспензией аналогичного состава.

При исследовании трехмерных бесконечных образцов магнитных гелей с магнитными частицами (в качестве сшивок полимерной матрицы) было обнаружено влияние числа полимерных цепей, которые прикрепляются к частице, на механические свойства образцов. Разработанные модели позволили объяснить механизмы деформации в магнитных гелях, что важно для практических применений.

В разделе, посвященном магнитным эластомерам, описаны механизмы перемагничивания магнитнотвердых частиц в упругой матрице, связанные с обратимыми и необратимыми трансляционными и вращательными процессами. Представлены параметры модели, результаты которой подтверждаются экспериментальными данными. Также проведен анализ механических деформаций магнитного эластомера на основе магнитнотвердых частиц во внешних магнитных полях.

Достоверность и обоснованность результатов исследования

В данной диссертационной работе были использованы хорошо апробированные аналитические и численные методы исследования, такие как вычисления основных состояний путем минимизации полной энергии, минимизация функционала плотности свободной энергии в термодинамическом равновесии, метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло. Достоверность полученных результатов обеспечивается адекватностью физических представлений, на основе которых проведены теоретические и численные исследования, строгостью математических вычислений, а также согласованием всех полученных результатов с экспериментальными данными. Работа апробирована на международных конференциях, результаты работы опубликованы более чем в 40 международных рецензируемых журналах.

Новизна диссертационного исследования и полученных результатов

Полученные в диссертационной работе результаты обладают несомненной научной новизной. Отметим некоторые из них, имеющие, на наш взгляд, наибольшее значение:

1. Разработан комплексный аналитический подход для описания свойств магнитной жидкости на основе сферических ферромагнитных наночастиц в двумерном и трехмерном случаях. Разработана модель иерархической самоорганизации в таких системах при понижении температуры. Показано формирование нелинейных структур и вероятность их образования при изменении концентрации и температуры в системе. Предложено теоретическое объяснение на основе термодинамических соотношений и функционала плотности энергии. Теоретически обнаружена и объяснена немонотонная температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости монодисперсной магнитной жидкости, что подтверждено результатами численного моделирования и экспериментальными данными.

2. Разработаны теоретическая модель и численный метод, позволяющий описать свойства магнитной жидкости на основе нано- и микрочастиц кубической формы, а также жидкости на основе частиц с различной степенью сглаживания углов от идеально кубических до сферических. Показана зависимость формирования различных структур-кластеров в основном состоянии от направлений легкой оси намагничивания относительно кристаллографических осей и от степени сглаживания углов кубических частиц.

3. Для сферических частиц с радиально смещенным от центра магнитным моментом предложены теоретическая модель и численный метод, описывающие микроструктурные свойства системы из двух, трех и пяти подобных частиц. Показано, что основное состояние пары таких частиц зависит от величины смещения магнитного момента от центра и может достигать минимума при антипараллельной ориентации. Это приводит к образованию пространственно однородных структур из таких частиц, помещенных во внешнее магнитное поле, в отличие от описанных в предыдущих пунктах случаях.

4. Для магнитных гелей и эластомеров определена зависимость их механических свойств от способа расположения наполняющих частиц внутри полимерной матрицы. Разработаны численные методы, позволяющие изучить деформационные и магнитные свойства магнитных гелей и эластомеров, в том числе эластомеров на основе магнитнотвердых микрочастиц. Разработана модель, основанная на учете обратимых и

необратимых трансляционных и вращательных движений частиц в полимерной матрице, результаты которой подтверждаются экспериментальными данными.

Практическая значимость

В диссертационной работе получены новые фундаментальные результаты в области физики магнитных мягких материалов, обладающие возможностью практического использования. Разработан универсальный метод теоретического исследования структуры и свойств широкого класса композитных материалов, таких как магнитные жидкости, гели и эластомеры. Установлены зависимости магнитных свойств таких систем от микроструктурных особенностей, а также выявлены закономерности их изменения во внешних магнитных полях. Это позволяет усовершенствовать их синтез, предсказывая свойства композитных материалов, в том числе в магнитном поле, что важно для создания устройств практических назначений.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы можно рекомендовать для ознакомления и использования в МГУ им. М.В.Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском, Уральском, Новосибирском и Тверском университетах, Воронежском техническом университете, МИРЭА, Институте физики твердого тела РАН РФ (п. Черноголовка Московская обл.), ФТИ РАН РФ им. Иоффе (г. С-Петербург), Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск) и др.

Результаты проведенных исследований опубликованы в престижных научных журналах и представлены на целом ряде конференций, в том числе международных. Количество и уровень публикаций соответствуют требованиям ВАК к докторским диссертациям по естественным наукам.

Замечания по диссертации

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований и значимость полученных результатов, диссертационная работа не лишена отдельных недостатков.

Так, при анализе самоорганизации во второй главе было бы целесообразно оценить влияние распределения частиц по размерам при формировании цепочечных и кольцевых агрегатов, так как результаты третьей главы указывают на значительное влияние даже анизотропии формы. Роль размеров частиц может оказаться также существенной (что важно при прогнозировании поведения реальных жидкостей, приготовленных на основе частиц всегда различающихся по размерам).

Анализ структурообразования подразумевает проведение оценки релаксационных характеристик таких систем. К сожалению, в работе нет оценки времени стабилизации анализируемых процессов, что опять же важно при анализе поведения реальных систем.

При исследовании структуры и шероховатости поверхностей магнитоактивных эластомеров (МАЭ) автор проводит сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, при этом приводит оценки соответствия ряда выбранных параметров моделирования с реальными параметрами пленок МАЭ. В частности, делается

вывод о том, что магнитное поле в моделировании соответствует 40 мТл, что гораздо меньше экспериментальных значений. Во-первых, было бы интересно исследовать поведение материала в более высоких полях. Во-вторых, поскольку отклик МАЭ определяется магнито-механическим балансом, представляется важным провести оценку модуля упругости моделируемой среды, которая отсутствует в работе.

Имеется ряд замечаний по стилю и форме изложения материала:

- 1) Формулировка основных положений в работе не соответствует требованиям к оформлению ВАК. При сохранении смысла существует различие в формулировке положений в тексте диссертации и в тексте автореферата к диссертации.
- 2) Диссертант злоупотребляет нестандартным использованием физических терминов (дословный перевод с английского языка), а также использованием англицизмов (таких как снэпшоты, анизометричный и др.)
- 3) В тексте работы присутствует заметное количество грамматических, синтаксических ошибок, а также большое количество опечаток (На стр.17 вместо "Глава 6" написано "Глава 5"; на стр.54 написано "применение магнитного поля", вместо "приложение магнитного поля"; на стр.57 написано "итеративную" вместо "итерационную" и т.д.).
- 4) В тексте диссертационной работы присутствуют рисунки, подписи к которым не объясняют их содержимое (например, 2.2.1; 2.3.4; 4.2.19; 5.2.8; 5.2.9 и ряд других).

Заключение

Сделанные замечания не умаляют высокой оценки диссертации, а также ценности представленных в диссертации результатов. Диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой завершенную, научно-квалификационную работу, вносящую заметный вклад в развитие актуального научного направления, связанного с исследованием композитных магнитореологических материалов.

Новые научные результаты, полученные диссертанткой, существенно расширили представления о магнитных структурах, реализующихся в магнитореологических средах.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы позволяют оценить перспективность данного направления в качестве нового подхода к изучению композитных магнитореологических материалов. Выводы работы обоснованы.

Автореферат и публикации по теме диссертации полностью отражают ее содержание.

Диссертация полностью отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – Канторович Софья Сергеевна – заслуживает присуждения ей ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01. 04. 11 – физика магнитных явлений.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании кафедры магнетизма физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова (протокол № 6, от 23 марта 2019 г., присутствовало 19 человек, за – 19).

Зав.кафедрой магнетизма
д.ф.-м.н. профессор



Николай Сергеевич Перов

Профессор
кафедры магнетизма
д.ф.-м.н. профессор



Александр Борисович Грановский

119991 Москва ГСП-1 Ленинские горы МГУ

д.1 стр.2, физический факультет, кафедра магнетизма

тел.495-939-1847, E-mail: kaf-magn@physics.msu.ru

web: <http://magn.phys.msu.ru>; <http://magn.ru>