

## ОТЗЫВ

**Официального оппонента Комогорцева Сергея Викторовича 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 работы

Феррожидкости, феррогели и магнитные эластомеры, относятся к классу так называемых «интеллектуальных» материалов стремительно набирающих популярность в связи с современным спросом на новые датчики и актуаторы в самых различных областях, например, в биомедицине. Они представляют собой композиционные материалы, на основе текучей матрицы (жидкость) либо матрицы с высокой упругой податливостью (эластомер), наполненной магнитными наночастицами. Здесь актуальны получение и характеристика, развитие соответствующих технологических и исследовательских методов, а также установление корреляций между структурой и свойствами этих новых материалов. Магнитные свойства изолированной магнитной наночастицы к настоящему моменту изучены достаточно полно как теоретически, так и экспериментально. В случае феррожидкостей, феррогелей и магнитных эластомеров исследователи имеют дело с большими массивами частиц, для которых следует принимать во внимание эффекты межчастичных взаимодействий. Особенно важно учесть влияние основного для массивов магнитных наночастиц магнитного диполь-дипольного взаимодействия. Его влияние на кривые намагничивания массивов частиц изучалось в ряде теоретических и экспериментальных работ. Поскольку диполь-дипольное взаимодействие убывает с расстоянием достаточно медленно ( $\propto r^{-3}$ ), это приводит к его нелокальности для трехмерных систем. Корректный теоретический учет влияния такого взаимодействия, особенно в ансамблях подвижных и неоднородно распределенных в пространстве частиц, настолько сложен, что надежных аналитических результатов до сих пор практически не было. Здесь результаты получают методом компьютерного эксперимента. Наиболее сложна проблема учета образования кластеров частиц под действием диполь-дипольного взаимодействия и влияния этого процесса на

магнитные свойства. Данная проблема действительно выступает на первый план для упомянутых магнитных композитов, но, в виду огромной сложности, она мало изучена. Это резко ограничивает развитие наших знаний о феррожидкостях, феррогелях и магнитных эластомерах. Работа Софьи Сергеевны Канторович посвященная исследованию структур формирующихся в ансамблях частиц составляющих феррожидкости, феррогели и магнитные эластомеры, а также связи этих структур с магнитным и магнитомеханическим откликом представляется весьма актуальной.

### **Оценка проведенного исследования и полученных результатов**

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

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее задачи, отмечена новизна, научное и практическое значение результатов, а также приведены сведения об апробации работы.

**В 1-й главе** представлен обзор численных, экспериментальных и теоретических исследований магнитных жидкостей, гелей и эластомеров. Начав с краткого очерка о физике мягких материалов как об особенном подходе к исследованию жидкостей, гелей и эластомеров, автор переходит к основным определениям, связанным с магнитной жидкостью, диполь-дипольным взаимодействием, наночастицами, необходимым для дальнейшего понимания авторских глав. Как исходная точка описания магнитного отклика рассмотрен суперпарамагнетизм Ланжевена и проблема учета диполь-дипольного взаимодействия между частицами ланжевенского ансамбля от идеи среднего поля до последних работ по учету эффектов образования агрегатов частиц. Даны сведения о коллоидах с несферическими частицами, а также о коллоидах на основе частиц, часть поверхности которых покрыта магнитной пленкой (частицы Януса). Коротко сообщается об особенностях отклика магнитных гелей и эластомеров. Завершается глава обзором методов молекулярной динамики и Монте-Карло - численных подходов, позволяющих корректно моделировать свойства феррожидкости.

**Во 2-й главе** для разработки теоретической модели феррожидкости автор использует подходы статистической термодинамики. Детальное построение конфигурационных интегралов позволило автору рассчитать энергии агрегатов различных типов в монослоях частиц с различной концентрацией и при различных температурах. Это позволяет определить доли агрегатов различного типа при конкретной концентрации и температуре. Расчеты проведены для моно и бидисперсной систем частиц. Обнаружено, что в квазидвумерной бидисперсной системе наблюдается большее, по сравнению с трехмерными системами, разнообразие топологий кластеров. В результате удастся получить информацию о механизмах самоорганизации в магнитных коллоидах при понижении температуры. Например, показано, что в системах с малой концентрацией частиц, при понижении температуры, частицы из линейных цепочек перестраиваются в кольцевидные структуры. В концентрированных системах понижение температуры приводит к объединению колец, образуя сетки, в которых координационное число частицы больше двух. В конечном итоге продемонстрировано, что эти перестройки в системе частиц приводят к немонотонной зависимости начальной магнитной восприимчивости коллоида от температуры. Достоверность теоретических выражений проверена автором с помощью компьютерного моделирования. Кроме того, автор указывает на эксперименты, в которых наблюдается температурная зависимость восприимчивости, подобная предсказанной в работе.

**В 3-й главе** приведены результаты исследования ансамблей частиц в форме куба и в форме куба с различной степенью округлости его вершин. Проведя аналитические оценки энергии кластеров из магнитных кубов с различной ориентацией магнитного момента по отношению к сторонам куба, автор устанавливает, что кубические частицы с магнитным моментом, направленным вдоль оси 001, не образуют колец. Качественно это связано с невозможностью замкнуть магнитный поток внутри кольца, набранного из таких кубиков, без разрывов. В диссертации энергетическая выгода формирования цепочки, из кубических частиц с магнитным моментом вдоль 001, вместо кольца, доказана количественно для цепочек и колец любой длины. Для кубических частиц с ориентацией магнитного момента

вдоль 111 найдено, что энергетически выгодная конфигурация представляет собой плотную квадратную решетку.

Далее автор проводит подобные оценки для кубических частиц с дефектом в виде скругленных вершин. В работе такая форма частицы промоделирована суперквадрикой. Этот выбор позволяет изящно воспользоваться результатами предыдущих выкладок при расчете энергий кластеров. В результате этих расчетов построены фазовые диаграммы в координатах (число частиц в кластере  $N$ , параметр суперквадрики  $q$ ). Количественно показано, как граница перехода по  $N$  от цепочки к кольцу изменяется с ростом  $q$ : от  $N = 4$  для сферических частиц до бесконечного  $N$  для кубических. С помощью моделирования продемонстрировано, что сферические частицы охотнее образуют крупные кластеры, чем кубические. Предполагая, что это должно приводить к усилению магнитной восприимчивости в низких температурах автор проводит модельный численный расчет этой характеристики для частиц с различными параметрами  $q$ . Результаты расчета, однако, показали более сложное поведение, что связано как с составом агрегатов, так и с особенностями диполь-дипольных корреляций в системе магнитных моментов частиц. В главе также приводятся экспериментальные исследования образования агрегатов частиц, в коллоиде, содержащем скругленные кубики гематита. Исследуемые частицы демонстрируют очень высокую монодисперсность, однодоменны и характеризуются параметром  $q = 1,55$ . Экспериментально установлено, что магнитный дипольный момент смещен на 12 градусов относительно оси 111 в направлении грани куба. Добиваясь совпадения экспериментальных структур кластеров в различных полях и результатов моделирования, автор обнаруживает, что такого согласия можно добиться только прецизионной подстройкой направления магнитного момента частицы к экспериментально определенному направлению. Наблюдение зигзагообразных цепочек гематитовых частиц объяснено вкладом конфигурационной энтропии в их энергию.

**В 4-й главе** проведены теоретические оценки взаимодействий и численное моделирование самоорганизации магнитных частиц Януса, представляющих собой немагнитные сферы с частичным магнитным покрытием. Автор начинает рассмотрение с простейшей модели, где магнитная компонента частицы представлена

единственным магнитным диполем, смещенным от центра частицы. Здесь, как и ранее, оценены энергии возможных кластеров, частиц. Показано, как структура стабильных кластеров зависит от степени смещения диполя и изменяется во внешнем поле. Также рассчитана начальная магнитная восприимчивость ансамблей частиц для различных величин смещения диполя. Поскольку поле магнитной полусферы отличается от поля одного магнитного диполя, для приближения к реальной ситуации модель последовательно усложняется до 3-х, а затем и до 5 смещенных диполей. Для этих усложненных моделей проведены аналогичные исследования. Модель с 5-ю диполями дает успешное воспроизведение конфигураций кластеров наблюдаемых в эксперименте, а также успешно воспроизводит изменения их структуры во внешнем магнитном поле. Изучено влияние магнитного поля, направленного как параллельно, так и перпендикулярно слою частиц, на структурные переходы в частицах Януса. Показано, что управляя амплитудой и направлением внешних полей, можно получать переходы от рыхлых сеток к компактным кластерам, одиночным цепочкам, двойным цепочкам и одиночным частицам.

В 5-й главе приводятся результаты исследования различных магнитомеханических эффектов с помощью численного моделирования.

Для модели магнитного геля, где частицы расположены в одном слое, обнаружено, что, если магнитные частицы внедрены в полимерные цепи геля, то образец будет растягиваться в направлении поля и сжиматься в обратном. Для случая, когда магнитные частицы сшивают различные полимерные цепи, образец претерпевает всестороннее сжатие. Для трехмерных моделей феррогеля обнаружена анизотропия внутренних напряжений матрицы. Для феррогелей, построенных на алмазной решетке наблюдалось более сильное сжатие, чем на кубической решетке. Также показано, что жесткость феррогеля растет с увеличением напряженности магнитного поля.

В следующем разделе главы численно исследовано наблюдаемое в эксперименте явление выхода начальной кривой намагничивания за пределы предельной петли магнитного гистерезиса в магнитном эластомере с магнито жесткими частицами. Исследуя различные варианты модели (только обратимые деформации, возможность трансляционных необратимых деформаций, а

также возможность вращательных и трансляционных необратимых деформаций) автор обнаруживает, что моделирование дает экспериментально наблюдаемый эффект только для третьего варианта модели.

Для модели покрытия из магнитного эластомера на твердой поверхности выполнено численное исследование экспериментально наблюдаемого явления изменения шероховатости поверхности под действием магнитного поля. Показано, что в отсутствие поля магнитные частицы образуют цепи, ориентированные в плоскости покрытия. При воздействии поля перпендикулярного поверхности, выявлены два режима реакции материала. При низких полях заметные макроскопические деформации на масштабе образца практически отсутствуют. При увеличении поля формирование цепочек перпендикулярных подложке приводит к сильным деформациям, поверхности покрытия – появлению шероховатости. Шероховатость поверхности растет с ростом поля. Обнаружена зависимость шероховатости от концентрации магнитных частиц.

**К наиболее важным научным результатам, полученным диссертантом, можно отнести следующее:**

Предсказана, а затем и обнаружена немонотонная зависимость начальной магнитной восприимчивости магнитного коллоида от температуры, вызванная образованием замкнутых агрегатов сферических частиц.

Доказано, что образование кольцевидных агрегатов в системах магнитных кубов с ориентацией магнитного момента вдоль стороны куба энергетически невыгодно. Восприимчивость коллоида с такими частицами растет медленнее с понижением температуры, чем для коллоида со сферическими частицами.

Показана применимость и информативность модели смещенного диполя для анализа структуры кластеров в системах частиц Януса. На основе этой модели, объяснены наблюдаемые в эксперименте структурные переходы в кластерах под действием магнитных полей перпендикулярно и параллельно слою частиц.

Показано, что способ связи частиц с полимерными цепями определяет характер деформаций магнитного геля во внешнем поле. Обнаружена и объяснена анизотропия внутренних напряжений магнитного геля.

Выявлено, что причинами необычного магнитного гистерезиса, наблюдаемого в эластомерах с магнито жесткими частицами, являются необратимые деформации и разрушение матрицы во внешнем поле.

Показано, что изменение шероховатости поверхности магнитного эластомера под действием магнитного поля связано с формированием цепочек перпендикулярных поверхности покрытия.

### **Практическая значимость работы**

В диссертации разработан подход к исследованию микроструктуры феррожидкостей, феррогелей и магнитных эластомеров, а также связи этой структуры с магнитным и магнитомеханическим откликом. Этот подход может быть использован для детального анализа существующих, а также для предсказания новых «интеллектуальных» материалов и новых явлений. Закономерности, установленные в работе, могут стать заделом для создания новых датчиков и актуаторов на основе феррожидкостей, феррогелей и магнитных эластомеров.

В качестве замечаний и дискуссионных моментов можно указать следующее:

1. Немонотонная зависимость магнитной восприимчивости от температуры, вызванная образованием колец из наночастиц, является интересным магнитным явлением. Автор ссылается на, то, что качественно эффект наблюдался в эксперименте. К сожалению обсуждения этих наблюдений и сравнения с данными рис. Рис. 2.3.13. в тексте нет. Было бы полезно обсудить условия, при которых этот эффект будет наблюдаться в эксперименте, приведя количественные оценки для конкретных магнитных жидкостей. Здесь интересно соотношение температуры достижения максимума восприимчивости с температурой затвердевания матрицы, температурой блокировки частиц, а также времена либо частоты для измерения такого эффекта.
2. Помимо рассмотренных автором эффектов, слипание частиц в агрегаты должно приводить:

- a) к повышению локальной магнитной анизотропии связанному с теми же диполь-дипольными взаимодействиями с окружением.
- b) к увеличению термоактивационного объема. Перемагничиванию под действием тепловых флуктуаций будет подвергаться не одна частица, а весь агрегат.

Оба этих эффекта повышают энергетические барьеры, которые должен преодолеть магнитный момент для перехода к режиму Ланжевеновского газа. Иначе говоря, это будет усиливать вклад в магнитные свойства связанные с блокировкой магнитного момента. Какой вклад будет решающим в эксперименте: изменение магнитных моментов агрегатов в Ланжевеновском ансамбле, связанное со слипанием частиц, либо усиление магнитной блокировки?

- 3. В работе предполагается, что магнитный момент «жестко прикреплен к частице», т.е. вращение магнитного момента предполагает вращение частицы и наоборот. На практике магнитный момент в магнитном поле определяет вращение частицы, но эта связь не жесткая и определяется константой магнитной анизотропии частицы. При воздействии тепловых флуктуаций – повороты частицы и повороты магнитного момента могут быть статистически независимы.
- 4. Магнитная частица Януса представляет собой немагнитную сферу, часть поверхности которой покрыта магнитной пленкой. Для моделирования таких частиц рассмотрены упрощенные модели смещенных диполей (1, 3, 5). При этом, диполи ориентированы по нормали к поверхности сферы. Для пленки часто встречается не нормальная, а касательная ориентация намагниченности. Кроме того, в реальной полусферической магнитной оболочке могут реализоваться неоднородные распределения намагниченности, в результате чего итоговый дипольный момент может оказаться направленным не по нормали. Повлияет ли смена ориентации смещенного диполя по отношению к поверхности сферы на полученные результаты?



5. В 4-й главе результаты моделирования сопоставлены с экспериментальными данными. О частицах приводятся сведения: частицы из двуокиси кремния частично покрыты ферромагнитной тонкой пленкой Co [0.28 нм]/Pd [0.9 нм], намагниченность которой направлена перпендикулярно к поверхности. На рис. 4.3.1 (а), где изображена частица и пленка, видно, что пленка имеет переменную толщину. Учитывая, что слой толщины 0.28 нм соответствует приблизительно одному слою атомов Co, что может означать переменная толщина? Также неясно, как была получена информация о перпендикулярной ориентации намагниченности.

Данные замечания носят рекомендательный либо дискуссионный характер и не перебивают общего положительного впечатления от интересной, добротной и очень емкой работы.

### **Общий вывод**

Анализ диссертации Канторович С.С. позволяет сделать заключение о достаточно высоком научном уровне и практической значимости полученных в ней результатов. Работа обладает четкой структурой, материал подается автором в логической последовательности, продиктованной поставленной целью и раскрывающими ее задачами. Математический аппарат используется соискателем корректно. Выполненные расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными, что указывает на их достоверность. Результаты работы хорошо опубликованы и прошли всестороннюю апробацию на международных конференциях.

В целом, считаю, что работа Канторович С.С. представляет собой самостоятельное законченное исследование, в котором содержится решение важной научной задачи, связанной с исследованием структур формирующихся в ансамблях частиц составляющих феррожидкости, феррогели и магнитные эластомеры, а также связи этих структур с магнитным и магнитомеханическим откликом. Автореферат

полностью отражает содержание диссертации и представленные в ней выводы. Профиль диссертации соответствует формуле специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений, а сама работа по своему научному уровню, значению и достоверности результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, и удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней». Таким образом, Канторович Софья Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по указанной выше специальности.

### Официальный оппонент

доктор физико-математических наук, доцент,  
старший научный сотрудник  
лаборатории физики магнитных плёнок

 Комогорцев Сергей Викторович

«12» 04 2019 г.

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук"

Адрес: 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 38

Тел. +7(391) 243-26-35

Факс +7(391)243-89-23

E-mail: [komogor@iph.krasn.ru](mailto:komogor@iph.krasn.ru)

«Я, Комогорцев Сергей Викторович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку»

«12» 04 2019 

Подпись Комогорцева С.В. заверяю

Ученый секретарь

Института физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального исследовательского центра "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук" к.ф.-м.н.

 Злотников А.О.

