

ОТЗЫВ

официального оппонента Ерина Константина Валерьевича на диссертацию
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

Коллоидные системы, состоящие из наночастиц ферромагнетиков, взвешенных в различных жидкостях, активно исследуются, начиная с 60-х годов XX века. Они сочетают в себе текучесть, присущую обычным жидкостям, и способность активно взаимодействовать с магнитным полем и поэтому получили название феррожидкостей или магнитных жидкостей. Наибольшую известность получили применения магнитных жидкостей для парогазовой и вакуумной герметизации вращающихся деталей машин, в магнитных опорах и подшипниках, в демпфирующих устройствах измерительных приборов и динамических головок и другие. В последнее время набирают популярность исследования аналогичных феррожидкостям систем из магнитных частиц в вязкоупругой полимерной матрице – магнитных эластомеров, или наночастиц в гидрогелях – феррогелей. Благодаря значительным изменениям магнитных, механических, реологических, оптических и других свойств под действием поля такие системы, наряду со сплавами с памятью формы, фотополимерами, сегнетоэлектриками и др., включают в класс Smart Materials («умных» или «интеллектуальных» материалов). Отличительной особенностью материалов с магнитными наночастицами является их склонность к образованию структур за счет значительного магнитного диполь-дипольного взаимодействия и различных факторов, нарушающих целостность адсорбционных оболочек частиц. Интерес к магнитным коллоидам в научном плане обусловлен разнообразием возникающих в них структурных и ориентационных эффектов, особенностями намагничивания этих сред, сложной гидродинамикой, теплофизикой и оптикой, сильными изменениями физических свойств системы под действием магнитных и электрических полей. К настоящему времени

библиография работ по магнитным коллоидам превышает одиннадцать тысяч статей только в научных журналах.

Идею об образовании цепочечных агрегатов в феррожидкостях нельзя назвать новой. Она применяется с разной степенью успешности для описания процессов намагничивания таких систем с конца 70-х годов, а для интерпретации оптических эффектов с начала 80-х годов XX века. Сравнительно недавно стало понятно, что модель линейных цепочек частиц не может объяснить экспериментальных данных, в частности, зависимость начальной магнитной восприимчивости от концентрации частиц. Помимо этого, значительный интерес представляют построение моделей структурных превращений в системах сильно анизотричных наночастиц, частиц с неоднородной по объему намагниченностью и влияние межчастичных взаимодействий на деформацию и магнитный отклик магнитных эластомеров и феррогелей. Таким образом, тема работы С.С. Канторович, посвященная исследованию этих проблем аналитическими и численными методами, представляется весьма актуальной.

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

Во введении автор традиционно обосновывает актуальность темы исследований, формулирует цели и задачи, защищаемые положения, описывает научную новизну результатов работы, их теоретическую и практическую значимость, приводит сведения, подтверждающие достоверность результатов диссертации.

Первая глава диссертации представляет собой обзор современного состояния исследований в области магнитных жидкостей и других материалов с магнитными частицами. Особый акцент сделан на описании влияния структурного состояния магнитного коллоида на процессы его намагничивания. Хотя автор старается избегать термина намагничивание и предпочитает ему термин – магнитный отклик. Представлена историческая ретроспектива подходов к описанию намагниченности магнитных коллоидов, начиная с теории Ланжевена и заканчивая сравнительно современными теориями модифицированного эффективного поля первого и второго порядка. Проанализирован вклад диполь-дипольного взаимодействия, межчастичных

корреляций и образования цепочечных структур на процессы намагничивания систем магнитных наночастиц. Заслуживает отдельного внимания рисунок 1.2.3, представляющий своеобразную фазовую диаграмму структурного состояния магнитных коллоидов в координатах параметр взаимодействия частиц λ против объемной концентрации твердой фазы. Диаграмма наглядно показывает характерные области, в которых состояние магнитного коллоида может быть описано различными моделями (формулой Ланжевена, теорией эффективного поля, моделью линейных цепочек, колец и др.). Обращает на себя внимание огромная область с концентрацией свыше 20% и высоким значением параметра межчастичного взаимодействия ($\lambda > 2$), для которой микроструктура коллоида еще не известна. Также в обзорной главе кратко описаны такие объекты исследования как анизометричные магнитные наночастицы, частицы с неоднородно распределенной по объему намагниченностью, магнитные гели и эластомеры. Приведены сведения о методах компьютерного моделирования, использованных в работе для исследования свойств магнитных дисперсных систем.

Во второй главе автором приводятся результаты теоретического исследования и численного моделирования монослоев моно- и бидисперсных магнитных коллоидов. По сравнению с объемными образцами в монослоях возможно большее разнообразие топологий цепочечных агрегатов с образованием кольцевых структур. На основе данных компьютерного моделирования показано, что в разбавленной монодисперсной системе при понижении температуры изменяется доминирующий тип агрегата с линейной цепочки на кольцевую. При этом получен результат, свидетельствующий о преимуществе дефектных X-структур над Y-структурами, т.к. первые могут выступать узлами сочленения энергетически выгодных колец. Получен нетривиальный результат немонотонного хода температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости монослоя, связанный со сменой доминирующей структурной единицы (при более высоких температурах преобладают цепочки с большим магнитным моментом, а при более низких – кольца, магнитный момент которых близок к нулю). Автор полагает, что эти результаты экспериментально подтверждены в работах А.В. Лебедева.

В третьей главе методами компьютерного моделирования исследованы термодинамические свойства и характерные структуры в квази-2D системах (с ограничением одной трансляционной степени свободы и без ограничения вращательных) коллоидных частиц, имеющих форму идеальных кубов (с острыми углами) или суперквадрик – кубов со скругленными углами. Показано, что параметр скругления углов имеет решающее значение для формирования в системе кольцеобразных агрегатов с замкнутым магнитным моментом. Определены характерные структуры, возникающие в системе кубов в зависимости от ориентации намагниченности вдоль кристаллографических осей. При ориентации по диагонали куба (вдоль направления 111) основной структурой является решетка с элементарной ячейкой из четырех кубов с зигзагообразно замкнутым моментом. При ориентации намагниченности параллельно ребру куба (вдоль направления 001) в зависимости от степени скругления углов частицы образуют цепочки и по мере приближения суперквадрики к форме сферы цепочки образуют кольцеобразные структуры. Автору удалось построить модель и интерпретировать нетривиальный эффект образования в сильном поле изломов цепочек кубических частиц гематита микронных размеров. Моделирование показало, что такой эффект возникает в случае отклонения направления магнитного момента кубической частицы от 111 на 12 градусов.

Четвертая глава посвящена исследованию уникального класса материалов, который представляет собой наночастицы с ярко выраженным пространственным градиентом магнитных свойств внутри самой частицы. Такие частицы (фактически нанокомпозиты) принято называть «двуликими» частицами или частицами Януса (Janus particles). В качестве модели принят радиально направленный диполь, не совпадающий с геометрическим центром частицы (сд-частица). Для более точных расчетов автором рассматриваются также модели трех и пяти смещенных диполей, направленных также из центра частицы. Показано, что в случае простой модели одного сдвинутого диполя возможно образование пар с антипараллельной ориентацией моментов и понижение начальной магнитной восприимчивости ниже значения Ланжевена. Обнаружена бистабильность с многообразием возможных структурных состояний от одиночных частиц до рыхлых сеток и компактных кластеров.

Возможность управления структурными переходами действием магнитного поля продольного и перпендикулярного слою направления открывает широкие перспективы для использования таких систем в высокочувствительных датчиках и микромагнитомеханических системах.

Пятая глава диссертации представляет результаты исследований магнитных гелей и эластомеров методами молекулярной динамики. Показаны принципиально различные модели поведения тонких пленок для двух типов внедрения частиц в полимерную матрицу. В одном случае, когда магнитные частицы заменяют мономеры полимерных цепей, пленка геля вытягивается вдоль направления поля. В другом случае, когда частицы выступают сшивками полимерной матрицы, гель при приложении поля сжимается во всех направлениях. Автору удалось объяснить анизотропию магнитного гистерезиса при повторных перемагничиваниях магнитоэластомера путем учета необратимых деформаций, вызванных как смещением, так и поворотом частиц. Полученный в ходе моделирования методом молекулярной динамики результат был подтвержден экспериментально рентгеномографическими методами в эластомере с хлопьевидными частицами соединения неодим-железо-бор в полимерной матрице эластосил.

В целом, диссертация оставляет приятное впечатление. В ней подробно описаны технологии расчетов и полученные результаты моделирования термодинамических параметров систем и структурных состояний. Каждая глава предваряется кратким конспектом содержания, что значительно упрощает ознакомление с работой. Графический и иллюстративный материал работы выше всяких похвал. Результаты диссертации представляются новыми и достоверными. Научные исследования автора многократно поддерживались грантами Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук, грантам Российского фонда фундаментальных исследований. Результаты докладывались на авторитетных научных конференциях в разных странах мира и признаны в научном сообществе. Автором опубликовано по теме диссертации несколько десятков научных работ в лучших научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. В 25 опубликованных работах С.С. Канторович является либо одним из первых авторов в списке, либо они

опубликованы в соавторстве с её аспирантами. Автореферат в полной мере передает содержание диссертационной работы.

Диссертация С.С. Канторович выполнена в целом на весьма высоком научном уровне, однако при её чтении возникает ряд вопросов и замечаний:

- Известно, что в магнитных жидкостях даже в отсутствие внешнего поля возможно образование не только цепочечных, но и микрокапельных агрегатов. К сожалению, автор никак в работе не комментирует этот многократно экспериментально подтвержденный факт и не делает попыток моделирования образования агрегатов такого типа, а также процессов намагничивания магнитных жидкостей, содержащих агрегаты, отличные от цепочечных.

- Одним из наиболее ярких эффектов в частицах ферромагнетиков нанометровых размеров является суперпарамагнетизм. В диссертации этой особенности посвящен небольшой раздел в главе 1 (стр. 42-43) и при этом в ходе моделирования эта особенность не учитывалась. Это можно признать обоснованным для расчета равновесной намагниченности, а также для изучения процессов в субмикронных частицах, когда неелевским вкладом в релаксацию магнитного момента можно пренебречь. Вместе с тем, существенным недостатком работы является отсутствие рассмотрения процессов релаксации намагниченности в коллоидных системах с агрегатами различного вида. Рассмотрение релаксации намагниченности в системах с цепочечными агрегатами, в том числе и содержащими дефекты различного вида, позволило бы расширить представления о динамике магнитных свойств магнитных жидкостей и, вероятно, прояснить результаты некоторых экспериментов, выполненных в последнее время.

- Вследствие того, что автором в качестве основного метода исследования выбрано компьютерное моделирование, несколько в тени оказались известные экспериментальные факты в области магнитных коллоидных систем и соответствие их результатам моделирования. В частности автор ссылается на работы [69, 244] как подтверждающие гипотезу о выключении частиц кольцевых агрегатов из магнитного отклика при низких температурах. Однако в этих и последующих работах их автор А.В. Лебедев выдвигает другие гипотезы резкого спада восприимчивости при охлаждении. Кроме того, имеются работы (например, Диканский Ю.И., Испирян А.Г., Куникин С.А.,

Радионов А.В. О природе максимума температурной зависимости магнитной восприимчивости магнитных жидкостей // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. № 8. С. 100-103), в которых экспериментально наблюдаемый максимум вполне адекватно объясняется с других позиций.

- Довольно странно выглядит список использованной литературы в диссертации. Он состоит только из источников на английском языке. Даже такие широко известные и даже классические для специалистов в области магнитных жидкостей работы как, например, статья М.И. Шлиомиса «Магнитные жидкости», опубликованная в журнале «Успехи физических наук» в 1974 году, приведены в переводной версии. Складывается впечатление, что автор рассчитывал в первую очередь на иностранного читателя, хотя работа написана на русском языке. С сожалением приходится признать, что список литературы в части исследования процессов намагничивания магнитных жидкостей отнюдь не исчерпывающ. Практически полностью проигнорированы работы ставропольской школы магнитных жидкостей, в том числе и современные (2005-2018 гг.), посвященные различным аспектам влияния структурных образований на процессы намагничивания, как объемных образцов магнитных жидкостей, так и тонких слоев.

- При изучении взаимодействия частиц кубической формы автор исследует взаимодействие диполей, расположенных в центре кубов. Применение такого приближения требует обоснования, т.к. кубическую частицу нельзя считать однородно намагниченной (как, например, эллипсоид), при этом наиболее значительные искажения в однородности внутреннего поля следует ожидать именно у торцевых граней частиц, наиболее близких к соседним частицам. Это не может не оказывать влияния на диполь-дипольное взаимодействие кубов и далеких от сферы суперквадрик.

Несмотря на некоторые замечания и комментарии, считаю, что они не снижают научной ценности результатов и носят в большей степени характер рекомендаций для дальнейшего развития научной работы в данном направлении.

Подводя итог, следует выразить мнение о том, что:

– диссертационная работа Софьи Сергеевны Канторович «Микроструктурные и магнитные свойства феррожидкостей, феррогелей, анизотропных и анизометричных магнитных коллоидов» содержит новые теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как крупное научное достижение в области физики магнитных явлений в дисперсных системах;

– диссертация по актуальности выбранной темы, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, а также степени обоснованности результатов полностью удовлетворяет требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в ред. от 01.10.2018 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, и, несомненно, соответствует специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений;

– автор достоин присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Я, К.В. Ерин, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент

профессор кафедры общей и теоретической физики
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
доктор физико-математических наук, доцент



Ерин Константин Валерьевич

6 мая 2019 г.

355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1

www.ncfu.ru, тел. (8652)33-03-54

e-mail: kerin@ncfu.ru



ПОДПИСЬ
УДОСТОВЕРЯЮ
Заместитель
Управления
делами СКФУ

Могачева А. В.