

ОТЗЫВ

официального оппонента Ерина Константина Валерьевича на диссертацию
ШУЛЕНИНОЙ АЛЕКСАНДРЫ ВЛАДИМИРОВНЫ

**«Исследования структурных особенностей стабилизации систем
биосовместимых наночастиц магнетита методами рассеяния
рентгеновского излучения»**, представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика
конденсированного состояния

Коллоидные системы, состоящие из наночастиц ферримагнетиков, 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. 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 двенадцать тысяч статей только в научных журналах.

Агрегативная устойчивость магнитных жидкостей, как и обычных коллоидных растворов, обеспечивается благодаря балансу между силами притяжения (магнитодипольного и Ван-дер-Ваальса) и силами отталкивания защитных оболочек, создаваемых на поверхности частиц с использованием различных стабилизаторов. Устойчивость коллоида определяется качеством

оболочек и потенциалом сил притяжения. Нарушение баланса приводит к образованию различных пространственных структур в виде многочастичных кластеров, цепочек, сеток. Особенности образования агрегатов в магнитных жидкостях вызывает в настоящее время наибольший интерес исследователей. Предметом исследований являются: выяснение природы межчастичных взаимодействий, ответственных за образование агрегатов, роль молекул стабилизаторов в их образовании, а также определение структуры и размеров агрегатов и их влияния на свойства магнитной жидкости. Несмотря на то, что исследования проблем стабильности магнитных жидкостей проводятся с шестидесятых годов, полной ясности в этой проблеме нет до сих пор. Результаты экспериментальных и теоретических работ часто не согласуются между собой и с результатами численного моделирования. Поэтому использование новых экспериментальных методов важно для исследования факторов устойчивости коллоидных растворов наночастиц. Таким образом, следует признать, что тема работы А.В. Шулениной, посвященная исследованию устойчивости растворов магнитных наночастиц современными методами рентгеновского рассеяния и сканирующей зондовой микроскопии, безусловно, является актуальной.

Научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в рецензируемой диссертации, обоснованы результатами комплекса проведенных автором экспериментальных исследований, не противоречат известным экспериментальным фактам и теоретическим представлениям о магнитных дисперсных наносистемах. Выносимые на защиту положения несомненно обладают научной новизной. Автором получены новые важные экспериментальные результаты в части влияния насыщенных кислот, используемых в качестве стабилизатора, на средний размер наночастиц магнетита в магнитных коллоидах, разработаны новые методики определения распределения наночастиц по размерам с использованием атомно-силовой микроскопии, установлена внутренняя структура агрегатов в магнитных жидкостях по данным рентгеновского рассеяния.

Диссертация состоит из введения, четырех 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 практическую значимость, приводит сведения, подтверждающие достоверность результатов диссертации.

Первая глава диссертации представляет собой обзор современного состояния исследований в области магнитных жидкостей, для которых автор предпочитает термин «магнитные наножидкости (МНЖ)». Автор описывает известные методы синтеза наночастиц магнетита, характеристики используемых стабилизаторов для МНЖ. Приводится описание методов структурного анализа материалов и оборудования, которые автор использовал в работе. Описаны параметры образцов и условия проводимых экспериментов.

Во второй главе автором приводятся результаты исследования коллоидных растворов магнитных наночастиц методами рентгеновской дифракции, малоуглового рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии. Исследовано влияние поверхностно-активных веществ на функции распределения наночастиц магнетита в декалине. В качестве стабилизаторов использованы насыщенные лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая кислоты, а также наиболее распространенная в этом качестве ненасыщенная олеиновая кислота. Показано, что насыщенные кислоты в качестве стабилизаторов приводят к более узким распределениям наночастиц по размерам со средним диаметром 6-8 нм. Исследованы характеристики наиболее перспективных для биомедицинских применений водных МНЖ. В качестве стабилизаторов для таких систем использованы полиакриловая и лимонная кислоты. Разработана оригинальная методика исследования функций распределения частиц магнетита по размерам методом атомно-силовой микроскопии в жидком состоянии.

В третьей главе представлены результаты исследования структур магнитных порошков и коллоидов композиционных магнитных наночастиц методами рентгеновской дифракции и малоуглового рентгеновского рассеяния. Показано, что порошки наночастиц магнетита, феррита кобальта и композитных частиц со структурой «ядро-оболочка» являются сильно агрегированными системами.

Четвертая глава посвящена исследованию структурных особенностей МНЖ на основе анализа двумерных картин малоуглового рентгеновского рассеяния. При воздействии магнитного поля обнаружена анизотропия картин рассеяния, выражающаяся в вытяжении характерных элементов изображения в направлении перпендикулярном приложенному полю. Автор интерпретирует обнаруженные особенности в рамках популярной модели образования цепочечных агрегатов в магнитных жидкостях. На основе комплексного анализа анизотропии картин рентгеновского рассеяния и эффективного структурного фактора сделан вывод о сложной структуре агрегатов в МНЖ на основе диэтиленгликоля. Автор полагает, что цепочечные структуры в таких МНЖ представляют собой структуры из первичных компактных квазисферических агрегатов, а не из отдельных наночастиц.

В целом, диссертация оставляет впечатление качественной экспериментальной работы. В ней подробно описаны используемые установки, приборы и методы, а также детально описываются полученные результаты. Каждая глава предваряется кратким рефератом, что значительно упрощает ознакомление с работой. Графический и иллюстративный материал работы достаточно качественный. Результаты диссертации представляются новыми и достоверными. Практическая значимость результатов весьма высокая. Полученные данные о факторах, влияющих на образование агрегативных структур в магнитных жидкостях, могут быть востребованы как для создания новых подходов к синтезу таких систем, так и для разработки новых, в первую очередь биомедицинских, применений. Результаты докладывались на авторитетных научных конференциях и признаны в научном сообществе. Автором опубликовано по теме диссертации 6 работ в научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. Автореферат в полной мере передает содержание диссертационной работы.

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

- Распределение частиц по размерам как статистическая характеристика системы требует для корректного построения большого количества измерений размеров частиц. Большинство методов определения частиц по размерам (динамическое рассеяние света, магнитная гранулометрия и т.п.)

подразумевают измерения физических параметров (коэффициентов диффузии, намагниченности) колоссального числа до нескольких миллионов частиц и даже более. Поэтому, распределения частиц по размерам, полученные этими методами достаточно достоверны (с учетом ограничений этих методов). В методах атомно-силовой микроскопии измерение десятков тысяч частиц для построения гистограмм распределения по размерам достаточно трудоемкий процесс. На рис. 2.11 диссертации приведены сканы образцов магнитных коллоидов размером 1×1 мкм. На таком скане может поместиться 250-300 наночастиц. Для статистической достоверности распределения по размерам нужно обработать несколько сотен таких участков. В диссертации не указано количество частиц, по измерениям которых построены распределения, а также не приведено оценок достоверности полученных распределений частиц по размерам.

- Оценка полевой зависимости анизотропии рассеяния с помощью функции Ланжевена представляется принципиально неверной. Формула (4.2) на стр. 102 записана с ошибкой. Аргумент функции Ланжевена – это безразмерный параметр, определяемый соотношением энергии магнитного диполя в поле к его тепловой энергии. Почему-то у автора параметр функции Ланжевена имеет размерность магнитной индукции (Тл). Вывод автора о преобладании квазисферических агрегатов над цепочечными в свете этого представляется недостаточно обоснованным.

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 Александры Владимировны Шулениной «Исследования структурных особенностей стабилизации систем биосовместимых наночастиц магнетита методами рассеяния рентгеновского излучения» содержит результаты, которые можно квалифицировать как решение задачи, имеющей существенное значение для определения факторов стабильности магнитных дисперсных наносистем;

– 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 кандидата наук, и, несомненно, соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния;

– автор достоин присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

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

190000, Ставрополь, ул. Пушкина, 1

www.ncfu.ru, тел. (8652)33-03-54

e-mail: kerin@ncfu.ru