

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Роспотнюка Володимира Петровича

«Магнітогідродинамічні ефекти при магнітоелектролізі у неоднорідних магнітних полях за наявності кластерів в електролітах»,

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм

Стрімкий розвиток галузей нано- та мікроелектроніки потребує створення нових високофункціональних матеріалів та технологій, які б дозволяли покращувати характеристики таких матеріалів. Одним із багатообіцяючих підходів є використання магнітних полів у гальванотехніці для створення тонких плівок змінної товщини, витравлювання фігур необхідної форми, нанесення покриттів, тощо. Використання саме неоднорідних магнітних полів забезпечує наявність просторової анізотропії у швидкості протікання електрохімічних реакцій на поверхні електродів і дає змогу створювати технічні умови для практичної реалізації таких структур. Зазначені перспективи викликають значний інтерес у дослідників протягом останнього півстоліття. Однак кількісне описання магнітоелектрохімічних ефектів, зокрема, магнітогідродинамічного перемішування розчинів, анізотропії хімічного травлення та осадження металів, міжфазної сепарації електроліту, тощо нашоюхується на низку проблем, пов'язаних у першу чергу із величиною впливу магнітного поля на продукти електрохімічних реакцій. Розв'язання цих проблем дозволить керувати формою та розмірами осаду металів і фігур травлення, а також швидкістю протікання електрохімічних реакцій на різних ділянках електроду шляхом підбору матеріалу покриття електроду та його початкової форми, хімічного складу розчину, в який він поміщається, і градієнтів напруженості магнітного поля. Крім того, теорія ефектів магнітоелектролізу може бути перенесена, зокрема, на моделювання впливу біогенних магнітних наночастинок на транспортні процеси та біохімічні реакції в клітинах живих організмів.

У зв'язку із вище сказаним, тема дисертаційної роботи Роспотнюка В.П., у якій сформульована важлива наукова задача моделювання ефектів магнітоелектролізу у неоднорідних магнітних полях та визначення фізичних причин цих ефектів, є актуальною.

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку літератури. Загальний обсяг роботи складає 143 сторінки, робота містить 28 рисунків та 2 таблиці; список використаних джерел складається із 227 найменувань.

У вступі викладено актуальність теми дисертації, її зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету і завдання дослідження, наукову новизну, практичну цінність отриманих результатів, відзначено особистий внесок

здобувача, наведені результати апробації наукових досліджень і описано структуру дисертації.

У **першому розділі** дисертації описуються ефекти, які спостерігаються під час перебігу електрохімічних реакцій у магнітних полях. Особливу увагу приділено електрохімічним процесам, які протікають саме у неоднорідних магнітних полях. Проведений дисертантом ґрунтовний огляд літературних джерел та систематичний аналіз результатів робіт дослідників та їх поглядів на пояснення ефектів магнітоелектролізу дозволяє повністю оцінити сучасний стан галузі та задачі, які потребують розв'язання, їхнє значення для науки, а також ключові проблеми, що виникають при розв'язанні цих задач. В кінці розділу окреслено завдання, вирішенню яких присвячена дисертаційна робота.

У **другому розділі** описуються ключові ідеї та особливості підходу до моделювання ефектів магнітогідродинамічного перемішування електролітів, що спостерігаються при травленні феромагнітних електродів та осадження металів на їх поверхні у неоднорідних магнітних полях. Зокрема, введено поняття магніонів як нано- та мікророзмірних компонент електроліту, що містять у своєму складі пара- та/або діамагнітні продукти реакцій, що утворюються при електрохімічних реакціях, і володіють магнітним моментом на 5-6 порядків більшим, ніж магнітний момент окремого парамагнітного іону. У такому разі вплив градієнтної магнітної сили на магніони буде одного порядку або і більшим за вплив рушійної сили дифузії, а тому можливо описати кількісний вплив магнітного поля на електролітичну систему. Побудовано теоретичну модель, яка ґрунтується на взаємній системі рівнянь магнітної гідродинаміки слабопровідної немагнітної рідини і конвективної дифузії з урахуванням наявності магніонів у розчині, які доповнюються граничними умовами на поверхні електроду, що враховують ЕРС концентраційного кола та постачання магніонів в об'єм електроліту за рахунок електрохімічних реакцій на поверхні електроду. У якості ілюстрації дану модель у наближенні адіабатичного постачання магніонів одного типу застосовано для моделювання перемішування електроліту поблизу феромагнітного електроду у формі кулі у неоднорідному магнітному полі без пропускання зовнішнього електричного струму через розчин. Розраховано електричний потенціал, густину струму, тиск в електроліті, швидкість обертання електроліту у приповерхневому шарі намагніченої сталеві кулі, а також форму поверхні розділу областей із протилежними напрямками обертання електроліту. Проведено порівняння результатів теоретичного моделювання із дослідними даними та продемонстровано узгодження теорії та експерименту.

У **третьому розділі** розглядається теоретична модель форми міжфазної поверхні, яка розділяє області електроліту із різними концентраціями магніонів,

яка ґрунтується на рівнянні гідростатичної рівноваги, що включає магнітний, осмотичний, гравітаційний тиски, тиск Лапласа та тиск відцентрової сили, пов'язаної з обертанням електроліту поблизу поверхні намагніченого електроду. Представлену модель балансу тисків застосовано для розрахунку форми міжфазної поверхні, яка виникає при травленні сталеві кулі та осадженні іонів міді на її поверхні у зовнішньому однорідному магнітному полі, а також для випадку осадженні міді на поверхні сталеві пластини, що знаходиться у магнітному полі, створеному дводоменною магнітною системою, яка представляє собою сукупність двох магнітів із антипаралельними напрямками намагніченості рівної величини. На основі порівняння теоретичних кривих із експериментальними даними оцінено характерні розміри магніонів (порядку 10-200 нм), а також еквівалент кількості парамагнітних або діамагнітних іонів у їхньому складі (10^5 - 10^6 частинок) для різних способів формування магніонів та різної їхньої ефективної магнітної сприйнятливості. Встановлено, що додавання хімічно інертних іонів (наприклад, іонів мангану із солі $MnSO_4$ до розчину $CuSO_4$) змінює ефективну магнітну сприйнятливості магніона і зроблено висновок, що ці іони входять до складу магніонів.

У **четвертому розділі** на основі рівнянь термодинаміки нерівноважних систем та співвідношення Онзагера для масового потоку магніонів розраховано електричний потенціал поблизу поверхні електроду, який складається із потенціалу Нернста, що виникає внаслідок неоднорідного розподілу концентрації магніонів, і магнітофоретичного потенціалу, пов'язаного із рухом магніонів під дією градієнтної магнітної сили. Знайдено умови, за яких внесок магнітофоретичного потенціалу магніонів є одного порядку або і більшим за електричний потенціал Нернста.

До основних нових результатів дисертаційної роботи слід віднести наступні:

- Встановлено, що в процесі електрохімічних реакцій у неоднорідному магнітному полі в електроліті формуються нано- та мікророзмірні ефективно пара- або діамагнітні компоненти – магніони, – що володіють магнітним моментом на 5-6 порядків більшим, ніж магнітний момент окремого парамагнітного іона.
- Показано, що фізичною причиною анізотропного травлення металевих електродів та неоднорідної седиментації на їх поверхні у неоднорідному магнітному полі є магнітне захоплення магніонів, а існування прямого та інверсного ефектів травлення та осадження пов'язане зі зміною знаку ефективної магнітної сприйнятливості магніонів в залежності від умов експериментів.

- Спільну систему рівнянь магнітної гідродинаміки та конвективної дифузії доповнено членом, що враховує вплив градієнтної магнітної сили на магніони, а також граничними умовами на поверхні електроду, які включають баланс дифузійного поверхневого потоку магніонів, їх потоку під впливом градієнтної магнітної сили та поверхневої потужності їх джерела, а рівняння Пуассона – граничними умовами, які враховують електрорушійну силу концентраційного кола між хімічно однорідними областями поверхні електроду.
- Побудовано теоретичну модель балансу осмотичного, магнітного та гравітаційного тисків, яка описує форму міжфазної поверхні в електроліті між областями з різними концентраціями магніонів при фазовій сепарації типу «рідина-рідина». Шляхом порівняння теоретичних результатів та експериментальних даних показано, що форма цієї поверхні залежить від концентрації магніонів, їхнього магнітного моменту та вмісту хімічно інертних іонів у складі магніона.
- На основі підходу термодинаміки нерівноважних систем та співвідношення Онзагера розраховано магнітофоретичний потенціал магніонів. Внесок магнітофоретичного потенціалу до загального електричного потенціалу системи є значним у слабких розчинах солей та кислот та за наявності магніонів малих об'ємів (із характерними розмірами порядку декількох нанометрів).

Достовірність та обґрунтованість отриманих в дисертації наукових результатів і висновків забезпечується комплексним використанням сучасних апробованих методів фізики магнітних матеріалів, магнітної гідродинаміки, електрохімії, термодинаміки та статистичної фізики, тощо, а також порівнянням одержаних в дисертаційній роботі результатів з існуючими теоретичними та експериментальними літературними даними.

Результати, одержані в дисертації, є оригінальними, мають високу наукову цінність та можуть бути використані в установах, що займаються дослідженнями в області фізики магнітних явищ та електрохімії: Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України та ін.

Особистий внесок здобувача полягає в тому, що ним проведений аналіз наукової літератури та результатів експериментальних досліджень; дисертант брав участь у побудові теоретичних моделей роботи та проводив математичні розрахунки застосування моделей до конкретної геометрії досліджуваного зразка, а також типу досліджуваних ефектів, в інтерпретації отриманих результатів, у написанні статей та підготовці публікацій до друку, комунікації із редакціями журналів та рецензентами, а також презентації отриманих результатів роботи на наукових всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Зауваження та побажання:

Разом із загальною позитивною оцінкою роботи, дисертація не позбавлена деяких недоліків:

1. Огляд літератури та експериментальних робіт виглядає послідовним, гарно структурованим, але стислим; було б добре доповнити його описом конкретних умов, за яких проводилися досліди, та деталізувати результати в залежності від цих умов. Зокрема, це стосується дослідів із спостереження мікро- і нанорозмірних продуктів електрохімічних реакцій.
2. У роботі введено досить багато позначень фізичних величин, частина з яких переплітаються, як, наприклад, ефективна магнітна сприйнятливність магніонів, ефективна магнітна сприйнятливність на одиницю об'єму магніона тощо. Якби винести ці позначення і їхнє тлумачення у список скорочень, це б значно спростило читання роботи.
3. Використовуються одиниці вимірювання фізичних величин як у системі СІ, так і СГС, хоча формули записуються саме в системі СГС. Зокрема, величина зовнішнього магнітного поля вимірюється і в Теслах, і в Ерстедах.
4. Теоретична модель, описана у розділі 2, у загальному вигляді є складною нелінійною системою, а тому для її ілюстрації автор вводить низку спрощень, які ґрунтуються на конкретних експериментальних даних, що дозволяє отримати її аналітичні розв'язки у лінійному наближенні. Однак було б цікаво порівняти внесок порядків більшої малості такого наближення або розв'язати систему рівнянь чисельно для вибраної геометрії електроду.
5. Дисертант шляхом порівняння результатів рівняння балансу тисків із експериментальними даними проводить оцінку діапазону розмірів і магнітного моменту магніонів, не торкаючись питання їх хімічного складу та фізичних властивостей. У якості побажання, хотілося б, щоб подальші дослідження спрямувалися саме на природу формування магніонів та вивчення їх властивостей.

Однак, наведені зауваження не зменшують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи.

У цілому, незважаючи на зауваження, дисертаційна робота Роспотнюка Володимира Петровича «Магнітогідродинамічні ефекти при магнітоелектролізі у неоднорідних магнітних полях за наявності кластерів в електролітах» є закінченою кваліфікаційною працею, що відповідає п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженою постановою КМУ №567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р. та №1159 від 30.12.2015 р.) до кандидатських дисертацій, а її автор безсумнівно заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм.

Доктор фізико-математичних наук, професор,
академік НАН України,
завідувач кафедри молекулярної фізики
фізичного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка

Л.А. Булавін

Підпис засвідчую
Вчений секретар
КАРАУЛЬНА НА
27.10.

