

ОТЗЫВ

оппонента на диссертацию Макарова Валерия Николаевича «Описание структурных превращений в оксидах железа и алюмосиликатах, составляющих природные глинистые материалы на основе энергетического подхода», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Для создания новых функциональных материалов на основе глин необходимо изучить в первую очередь влияние физических внешних воздействий на кристаллические структуры оксидов и алюмосиликатов, составляющих основу глин, разработать методику расчетов энергетических состояний кристаллических решеток оксидов и алюмосиликатов, и их трансформации при внешних воздействиях. Энергетический подход является наиболее простым и эффективным для анализа процессов, происходящих в кристаллах при внешних воздействиях.

К основным достоинствам энергетического подхода автор относит:

1. расчет ионной энергии в кристаллах оксидов;
2. использование малого количества физических характеристик (по сравнению с механическим и термодинамическим подходами);
3. возможность анализа сложных объектов исследования, таких как природные алюмосиликаты в многокомпонентных глинах;
4. отсутствие необходимости изготовления специальных образцов для экспериментального исследования.

Автор диссертации, для описания структурных превращений в кристаллах оксидов железа и слоистых алюмосиликатах (монтмориллонита и каолинита) при воздействии СВЧ-поля, использует энергетический подход. Полученные результаты актуальны для разработки технологий получения новых функциональных материалов.

В основе энергетического подхода к описанию структурных превращений лежит формирование методики расчета постоянной Маделунга A_M для кристаллов с тетрагональной и ромбической сингонией, которая играет важную роль в понимании свойств и поведения кристаллических твердых тел. Постоянная Маделунга – величина, связывающая электростатический потенциал в ионных кристаллических решетках с параметрами кристаллической решетки. В диссертационной работе автор развивает направление, связанное с повышением скорости расчета постоянных Маделунга и предполагает разработку новых алгоритмов расчета с более быстрой сходимостью рядов путем усовершенствования метода Харрисона.

Расчет постоянной Маделунга применим к сложным органическим соединениям и полимерам, что свидетельствует об актуальности этого направления, применим как, для физики конденсированного состояния, так и для нефтехимии и фармацевтики.

Содержание работы

Диссертация включает в себя введение, четыре главы, заключение, список цитируемой литературы, включающего 196 наименований, и три приложения. Общий объем диссертации составляет 134 страниц и содержит 61 рисунок и 17 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, формулируется цель и задачи диссертационной работы, её научная новизна и практическая ценность, изложены защищаемые положения и описана структура диссертации.

В первой главе проводится обзор литературных источников в области исследования особенностей оксидов глинистых материалов и структурных превращений в кристаллах при разных видах физического воздействия (высокая и криогенная температура, ультразвук, радиация, электромагнитное излучение).

Во второй главе проведён литературный обзор классических и современных методов расчёта постоянной Маделунга и показана актуальность таких расчетов, путем улучшенного метода Харрисона для кристаллов оксидов с кубической, тетрагональной и ромбической сингониями при определении энергии ионной связи в элементарных ячейках кристаллов оксидов. Автор определил, что энергетический подход к описанию структурных превращений в кристаллах оксидов при внешних воздействиях применим к изучению структурных превращений в оксидах железа при воздействии СВЧ-полей. Это подтверждается результатами расчета и эксперимента.

В третьей главе проведён расчет энергии активации ионов в результате аморфизации элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле. Проведён анализ полученных результатов и сделан вывод о процессе аморфизации элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле.

В четвёртой главе представлены результаты квантово-механического расчета энергии элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле с использованием моделирования из первых принципов электронной структуры кристалла. Проведен анализ полученных результатов и сделан вывод об отсутствии разрывов связей в элементарной ячейке каолинита.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам выполнения диссертационного исследования.

К основным результатам диссертационной работы, имеющим **научную новизну**, можно отнести следующие:

1. Определено, что значения энергии ионной связи для элементарной ячейки маггемита меньше, чем для гематита и магнетита, следовательно, полиморфные превращения магнетит-гематит – маггемит энергетически оправданы. Малая разница в значениях энергии, указывает на то, что полиморфные превращения могут осуществляться без разрывов химических связей. Экспериментальные исследования (воздействие СВЧ-поля на дисперсные частицы оксида железа) подтвердили результаты прогнозирования.

2. Впервые исследован и описан с помощью энергетического подхода процесс аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита в СВЧ-поле. Он позволил определить энергии активации, необходимые для каждого этапа аморфизации монтмориллонита. Определено, что наиболее энергозатратным является четвертый этап аморфизации, т.к. он требует разрыва не только ионных, но и ковалентных связей.

3. Успешно проведено усовершенствование метода Харрисона для расчета постоянных Маделунга, необходимых для определения энергии ионной связи в элементарных ячейках кристаллов оксидов с кубической, тетрагональной и ромбической сингониями. Проведён расчёт постоянных Маделунга для оксидов с кубической и тетрагональной сингонией, входящих в химический состав монтмориллонит содержащей глины. Разработана программа для ЭВМ, выполняющая расчет постоянной Маделунга для кристаллов с тетрагональной сингонией.

4. Описан принцип подбора показателей Борна, необходимых для расчета энергии связи ионов (Si^{+4} , Ti^{+4} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), входящих в химический состав оксидов монтмориллонитовой глины.

5. Выполнен квантово-механический расчет энергии для элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле с использованием моделирования *ab initio* электронной структуры кристалла. Показано, что в кристалле каолинита в СВЧ-поле не происходит разрыва ковалентных связей.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечиваются корректностью постановки цели и задач исследования, комплексным подходом к их решению. Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечена высоким уровнем разработанных математических моделей, использованием гостированных и апробированных методик измерения, применением компьютерных методов анализа и обработки экспериментальных данных. Материалы диссертации были опубликованы в 18 печатных работах, из которых 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, 3 статьи из перечня рекомендованных ВАК, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Научная значимость и практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что результаты проведённых исследований вносят вклад в развитие энергетического подхода при описании и прогнозировании структурных превращений в кристаллах оксидов и алюмосиликатов, природных глин, при воздействии СВЧ-поля.

Предложенные автором диссертации математические модели, позволяют осуществлять компьютерное моделирование параметров кристаллов оксидов и алюмосиликатов, а разработанная программа для ЭВМ позволяет рассчитывать постоянные Маделунга для кристаллов с кубической, тетрагональной и с ромбической сингонией.

Расчеты взаимодействия кристаллов монтмориллонита и каолинита с СВЧ-полем необходимы для исследования и разработки технологий при производстве новых функциональных материалов с использованием минеральных ресурсов страны

Замечание по диссертационной работе

1. Размеры дифрактограмм, штрих-дифрактограмм (стр.73,78) и рисунка 3.11 очень малы – плохо различимы цифровые обозначения.
2. Метод Харрисона-Сычёва автор применил для расчёта постоянной Маделунга для маггемита с кубической сингонией, а в приложении 2 рассматривается кристаллическая структура оксида титана. По всей видимости это приложение рассматривается как пример.

Заключение

Однако замечания не подвергают сомнению достоверность полученных в диссертационной работе экспериментальных и теоретических результатов. Представленная работа достаточно полно отражает цель, задачи и содержание диссертации. Работа прошла серьёзную апробацию в докладах на конференциях, статьи опубликованы в высокорейтинговых журналах. Объём и оформление диссертации не вызывает замечаний.

Диссертационная работа Макарова В.Н.. выполнена на высоком научно-методическом уровне и представляет собой завершённое научное исследование.

По разработанным научным положениям, целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне диссертационная работа «Описание структурных превращений в оксидах железа и алюмосиликатах, составляющих природные глинистые материалы на основе энергетического подхода», представленная на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния удовлетворяет требованиям п. II. 9 Положения о присуждении ученых степеней, а автор диссертации Макаров Валерий Николаевич, заслуживает присуждения учёной

степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Оппонент:

Апкарьян Афанасий Саакович

Доктор тех. наук.

Руководитель НОЦ по нанотехнологиям

Института физики прочности и материаловедения (ИФПМ СО РАН)

Профессор кафедры РЭТЭМ Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР)

просп. Академический, 2/4

634055, г. Томск

тел. +79627839192

E-mail: asaktc@ispms.tsc.ru

Подпись Апкарьяна А.С. заверяю:

Учёный секретарь ИФПМ СО РАН

кандидат физико-математических наук



Н.Ю. Матольгина