

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

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

Диссертационная работа Макарова Валерия Николаевича посвящена описанию структурных превращений в оксидах железа и алюмосиликатах для создания новых функциональных материалов на основе глин. Изучение глинистых минералов и прогнозирование их физических свойств представляется актуальной и нетривиальной задачей, требующей развитие новых методов исследования. Заявленный автором диссертации энергетический подход представляется эффективным и хорошо апробированным методом теоретической физики, показавший свою эффективность для решения огромного числа задач. Полученные результаты весьма актуальны и могут в дальнейшем быть использованы для разработки технологий получения новых функциональных материалов.

Содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 196 наименований, и три приложения. Работа изложена на 134 страницах текста, содержит 61 рисунок и 17 таблиц. Текст диссертации написан достаточно четко и ясно, так что работа, даже несмотря на некоторое количество мелких опечаток и ошибок в согласовании времён и родов, легко и с интересом читается.

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность выбранной темы, определена цель исследований, поставлены задачи. Сформулированы научные положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения об апробации диссертационной работы, ее структуре и объеме.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы, а также постановке задач исследований. Обзор литературы охватывает впечатляющее количество разных материалов, подвергнутых различным физическим воздействиям. Подробно обсуждаются исследования особенностей оксидов и алюмосиликатов, составляющих глинистые минералы, и их структурные превращения. К недостаткам здесь можно отнести только то, что ключевой раздел 1.1, где обсуждаются различные подходы к физическим исследованиям, содержит всего несколько ссылок на литературу, что представляется недостаточным.

Во второй главе проведён краткий литературный обзор как классических, так и современных методов расчёта постоянных Маделунга. Определены энергии ионной связи в элементарных ячейках оксидов, входящих в химический состав монтмориллонитовых глин, с использованием модифицированного метода Харрисона для кристаллов оксидов с кубической, тетрагональной и ромбической сингониями. Автором проделана большая работа по детальному анализу методик расчёта и оставшихся проблем в определении постоянной Маделунга различных кристаллических структур. Зарегистрирована новая полезная программа для ЭВМ по расчёту постоянных Маделунга и проведено сравнение полученных разными методами расчётных значений с экспериментальными и полученными при молекулярно-динамическом моделировании. Так были рассмотрены структурные превращения в оксидах железа при воздействии СВЧ-полей и описана методика прогнозирования структурных превращений в кристаллах оксидов при внешних воздействиях.

Несколько комментариев и замечаний по этой части:

- В работе не до конца раскрыт кристаллографический аспект: как введённая автором матрица компактного описания кристаллической структуры связана с другими традиционными методами кристаллографии. Также не очевидна ее интерпретация, например о чем говорят те или иные схемы визуализации матриц представленные на Рис. 2.10 стр 60. Поэтому дальнейшее использование матрицы компактного описания в уравнениях (2.60) и (2.61) требует от читателя собственных выкладок.
- Не ясно насколько точна формула Борна-Ланде (2.36) (например, при вычислении показателя Борна) и насколько точно в связи с этим имеет смысл вычислять постоянную Маделунга?
- При сравнении расчётных данных с экспериментами в Таблице 2.7 на стр. 65 не даны погрешности экспериментальных данных, что затрудняет анализ расхождения теории с экспериментом. При этом полученные расхождения в несколько % в любом случае представляются достаточно малыми.
- Хочется особо отметить создание нового программного продукта с пользовательским интерфейсом. При этом в диссертации практически нет сведений о самом коде. Хорошей общемировой практикой является публикация созданных некоммерческих программных кодов на сервисах вроде [GitHub.com](https://github.com)

В третьей главе описан процесс аморфизации (перестройки) элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле. Диссертантом проделана значительная экспериментальная работа с последующим детальным энергетическим анализом полученных результатов. Выделенные и

визуализированные 4 стадии деградации структуры монтмориллонита представляют безусловный научный и потенциальный практический интерес.

Не ясно возможен ли здесь дополнительный учёт вклада в энергию выхода ионов от дальних координационных сфер атомов, например при помощи параметров подобных постоянной Маделунга?

Четвертая глава посвящена квантово-механическому расчету энергии элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле с использованием моделирования из первых принципов электронной структуры кристалла. Первопринципные расчёты пакетом Quantum ESPRESSO с учётом количества сделанных допущений о температуре вблизи абсолютного нуля, самой теоретической модели и произвольности ориентации вектора электрического поля, по моему мнению, вряд ли позволяют говорить о надежных количественных энергетических характеристиках, но дают очень хорошую иллюстрацию происходящих явлений. В частности, малого влияния СВЧ поля на кристаллическую решетку и сильной зависимости от ориентации вектора электромагнитного поля. В результате анализа результатов сделан вывод об отсутствии разрывов ковалентных и ионных связей в элементарной ячейке каолинита. Впечатляет продемонстрированная разница свойств кристаллов каолинита и монтмориллонита, о чем особенно ярко свидетельствуют данные калориметрии (рис 3.11 и рис.4.5) полученные экспериментально.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы. **Автореферат** достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

В результате проведенных автором исследований были получены следующие **новые результаты**:

1. Впервые с помощью расчетов энергий элементарных ячеек магнетита, гематита и маггемита, используя улучшенный метода Харрисона, спрогнозирована возможность полиморфного превращения в оксидах железа типа магнетит (гематит) в маггемит в СВЧ-поле.

2. При помощи энергетического подхода впервые описаны 4 стадии аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита в СВЧ-поле. Показано, что наиболее энергозатратным является четвертый этап, так как он требует разрыва не только ионных, но и ковалентных связей.

3. Усовершенствован метода Харрисона для расчета постоянных Маделунга и 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 монтмориллонитовой глины. Создана программа для ЭВМ для расчета постоянных Маделунга для кристаллов с тетрагональной сингонией.

4. Описан принцип подбора показателей Борна, которые необходимы для расчета энергии ионной связи ионов (Si^{+4} , Ti^{+4} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), входящих в химический состав оксидов монтмориллонитовой глины и распространены в других видах глин.

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, что принципиально отличается от случая аморфизации монтмориллонита.

Достоверность и обоснованность представленных в диссертационной работе результатов обеспечена высоким уровнем разработанных математических моделей, использованием гостированных и апробированных методик измерения, применением хорошо изученных численных методов анализа и обработки экспериментальных данных. По результатам работы опубликовано 18 печатных работ, из которых 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 3 статьи из перечня рекомендованных ВАК и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Практическая и теоретическая значимость диссертационной работы состоит, в частности, в развитии энергетического подхода для описания и прогнозирования структурных превращений в кристаллах оксидов и алюмосиликатов, составляющих основу природных глин, при воздействии СВЧ-поля. Предложенные и модифицированные автором диссертации математические модели, позволяют осуществлять компьютерное моделирование параметров кристаллов оксидов, используя введенные матрицы компактного описания и базовых кристаллических структур. Расчеты взаимодействия СВЧ-полей с кристаллами монтмориллонита и каолинита способствуют развитию научно-исследовательской базы для разработки технологий создания новых функциональных материалов.

Заключение

В целом диссертация оставляет ощущение большой работы, проделанной диссертантом с соавторами на высоком научном уровне и включающей аналитические методы, создание программных продуктов, экспериментальные исследования образцов, первопринципные расчёты и детальный анализ большого числа литературных источников. Все это вместе с полученными результатами, имеющими безусловную научную ценность и потенциальный интерес для их практического применения, позволяют дать диссертации самую высокую оценку.

Сделанные мной замечания и рекомендации не уменьшают научной значимости диссертационной работы Макарова В.Н. «Описание структурных превращений в оксидах

железа и алюмосиликатах, составляющих природные глинистые материалы на основе энергетического подхода». Считаю, что она отвечает критериям о «Положения о присуждении ученых степеней» (п.п. 9-14) утвержденного постановлением Российской Федерацией №842 от 24.09.2013 года, а ее автор Макаров Валерий Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Оппонент: Бородин Илья Николаевич

Кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник кафедры общей и теоретической физики

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»,

Адрес: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Тел. +7 (904) 552-57-17

E-mail: elbor7@gmail.com

29.03.22

Подпись Бородина И.Н. заверяю: