

**«УТВЕРЖДАЮ»**  
Проректор по научной и  
исследовательской деятельности  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,  
доктор химических наук, с.н.с.  
Метелица Анатолий Викторович

**«05»** апреля 2022 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»  
на диссертационную работу **Макарова Валерия Николаевича**  
«Описание структурных превращений в оксидах железа и алюмосиликатах,  
составляющих природные глинистые минералы, на основе энергетического  
подхода», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного  
состояния

**Актуальность работы.** Одной из важных материаловедческих задач, решаемых сегодня, является поиск новых функциональных материалов, в том числе на основе природных глинистых минералов, которые обладают целым рядом уникальных свойств. Для создания таких материалов необходимо изучить влияние физических внешних воздействий на кристаллические структуры оксидов и алюмосиликатов, составляющих основу глин. В диссертационной работе описана методология простых и быстровыполнимых расчетов энергетических состояний кристаллических решеток оксидов железа и алюмосиликатов для прогнозирования их трансформации при внешних воздействиях. Поэтому диссертационная работа Макарова В.Н., целью которой стало «исследовать структурные превращения, протекающие при воздействии СВЧ-поля в кристаллах природных оксидов и алюмосиликатов, составляющих основу природных глин, и описать их на основе энергетического подхода», является **актуальной**.

**Научная новизна.** В диссертации Макарова В.Н. представлены результаты, обладающие научной новизной, а именно:

- впервые с помощью расчетов энергий элементарных ячеек магнетита, гематита и маггемита спрогнозирована возможность реализации полиморфного превращения в оксидах железа  $Fe_2O_3$  типа магнетит (гематит) – маггемит в СВЧ-поле;
- выполнен расчет значений энергии активации ионов в процессе аморфизации (перестройки) элементарной ячейки монтмориллонита в

СВЧ-поле. Впервые установлено, что процесс аморфизации монтмориллонита проходит в 4 этапа. Определены затраты энергии, необходимые для реализации каждого этапа. Наиболее энергозатратный четвертый этап сопровождается разрывом ковалентных связей;

- усовершенствована методика Харрисона расчетов постоянных Маделунга, что позволяет рассчитывать их значения для кристаллов не только кубической, но и тетрагональной и ромбической сингоний, то есть делает возможным определение энергии ионной связи в элементарных ячейках кристаллов глинистых минералов. На основе этой методики разработана программа для ЭВМ, выполняющая расчет постоянной Маделунга для кристаллов кубической и тетрагональной сингоний;
- предложен принцип подбора показателей Борна для ионов  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , входящих в химический состав оксидов монтмориллонитовой глины;
- экспериментально и путем квантово-механического расчета установлено, что в элементарной ячейке каолинита в СВЧ-поле в воздушной среде разрыва ковалентных связей не происходит.

**Практическая и теоретическая значимость работы.** К важным практическим и теоретическим результатам диссертационной работы Макарова В.Н. можно отнести:

- развитие энергетического подхода для описания и прогнозирования структурных превращений в кристаллах оксидов и алюмосиликатов, составляющих основу природных глин, при воздействии СВЧ-поля;
- адаптация математических модулей для компьютерного моделирования параметров кристаллов оксидов с помощью матриц компактного описания и базовых кристаллических структур;
- разработка программы для ЭВМ, позволяющая рассчитывать постоянные Маделунга для кристаллов кубической и тетрагональной сингоний;
- обоснование процесса полиморфного превращения в оксидах железа типа магнетит-гематит – маггемит в СВЧ-поле;
- энергетический анализ четырех этапов аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита, демонстрирующий принципиальную возможность реализации процессов создания материалов с заданной степенью кристалличности и трансформации природных оксидов в новые функциональные материалы;
- развитие научно-исследовательской базы для разработки технологий использования богатых минеральных ресурсов Оренбургской области и ближних районов России в производстве новых функциональных материалов.

**Достоверность результатов работы.** Полученные в диссертационной работе Макарова В.Н. результаты представляются достоверными, а выводы

и основные положения, выносимые на защиту – **обоснованными**, что, в частности, обеспечивается использованием апробированных экспериментальных методик, воспроизводимостью полученных результатов и их соответствием основным законам физики твердого тела, а также публикациями в высокорейтинговых изданиях, которые включают независимую экспертизу, проведенную при рецензировании статей.

**Структура работы.** Диссертационная работа Макарова В.Н. включает в себя введение, четыре главы, заключение и список цитируемой литературы, который состоит из 196 наименований и трех приложений. Материал изложен на 134 страницах машинописного текста и включает 61 рисунок и 17 таблиц.

**Наиболее значимые результаты работы.** К наиболее значимым результатам диссертационной работы Макарова В.Н. можно отнести следующие:

- разработанное теоретическое обоснование полиморфного превращения в оксидах железа типа магнетит-гематит – маггемит в СВЧ-поле позволяет установить уменьшение энергии ионной связи в элементарных ячейках оксидов железа на 20 и 30 % соответственно;
- описание 4-х этапного процесса аморфизации элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле;
- усовершенствованный метод Харрисона, имеющий высокую сходимость решетчатых сумм, простое математическое исполнение, высокую в рамках поставленных задач точность и простой перенос метода в программу для ЭВМ.

**Апробация работы.** Научные исследования, представленные в диссертации, проводились в рамках фундаментальных НИР (Гранты РФФИ и правительства Оренбургской области).

Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на многочисленных международных и всероссийских конференциях, 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.

**Вместе с тем, при рассмотрении представленной диссертационной работы сделан ряд замечаний и пожеланий:**

1. Результаты моделирования электронной структуры каолинита из первых принципов под воздействием СВЧ-полей для расчета энергии элементарной ячейки каолинита не согласуются с точностью расчетов.

2. Рассчитанные значения энергий ионной связи в элементарных ячейках оксидов и постоянные Маделунга, приведенные в работе, имеют расхождения с литературными данными до 10 %.

3. Расчет постоянных Маделунга требует информацию о величинах параметров кристаллических решеток. Какие структурные параметры в этом случае использовал автор и как они были определены?

4 Природная монтмориллонитовая глина имеет сложный химический состав. Для получения достоверной информации, было бы полезно в работе привести подробную методику определения фазового состава экспериментальных образцов.

5. В работе встречаются опечатки, неудачные выражения; некоторые рисунки оформлены с грамматическими ошибками и не являются законченными, под рисунками не везде есть ссылки на литературные источники; список литературы не всегда оформлен по ГОСТу.

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от представленной диссертационной работы Макарова В.Н. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на уровне, соответствующем данному типу работ, и содержит новые научно обоснованные результаты.

В качестве предложения к дальнейшему научному исследованию на основе диссертационной работы рекомендуется для фазового анализа дисперсных глинистых систем использовать оборудование и программное обеспечения разработанное АО ЦНИИ «Буревестник».

### **Общее заключение**

Диссертация соответствует специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают ее содержание.

Рецензируемая диссертационная работа Макарова Валерия Николаевича соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (пп. 9-14 Положение о присуждении ученых степеней, утвержденное постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в редакциях, утвержденных постановлением Правительства РФ от 20.03.2021 № 424 и от 11.09.2021 № 1539)), а ее автор Макаров Валерий Николаевич заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата физико-математических.

Отзыв обсужден и утверждён на совместном заседании научного семинара Научно-исследовательского института физики (отделы кристаллофизики, рентгеновской спектроскопии, интеллектуальных материалов и нанотехнологий) и физического факультета (кафедра «Нанотехнология») федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южного федерального университета» (протокол № 10 от 01 апреля 2022 года). Присутствовало на

заседании 15 человек. Результаты голосования: «за» – 13 человек, «против» – 0 человек, воздержалось – 2 человека.

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук (специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния), профессором кафедры «Нанотехнология» физического факультета ЮФУ Рудской Анжелой Григорьевной (служебный адрес и телефон: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5 (ауд. 128); [agrudskaya@sfedu.ru](mailto:agrudskaya@sfedu.ru); телефон: +7 (904) 44-77-374).

Профессор кафедры «Нанотехнология»  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,  
доктор физико-математических наук,  
(01.04.07 – физика конденсированного состояния)

Анжела Григорьевна Рудская

Директор НИИ физики  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,  
доктор физико-математических наук,  
(01.04.07 – физика конденсированного состояния)

Илья Александрович Вербенко