

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Королевой Ольги Николаевны
«Физико-химическое моделирование структуры силикатных и германатных
расплавов с учетом данных высокотемпературной спектроскопии
комбинационного рассеяния света», представляемой на соискание ученой
степени доктора химических наук по специальности
1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Системы на основе германатных стекол обоснованно вызывают огромный интерес, поскольку структурные изменения в них при нормальных условиях аналогичны перестройкам в силикатных расплавах в мантийных условиях. С другой стороны, германий-содержащие материалы обладают уникальными свойствами и весьма перспективны в разнообразных областях материаловедения. В этой связи комплексное экспериментальное и теоретическое изучение структур германатных расплавов и их сопоставление с более изученными силикатными аналогами является весьма *актуальной* задачей, как для физической химии, так и для геологии и физики твердого тела.

Работа обладает несомненной *научной новизной*, которая заключается в разработке нового метода моделирования структурных особенностей оксидных расплавов (на примере силикатных систем), который учитывает высокотемпературные экспериментальные данные. С помощью этого подхода впервые проведено физико-химическое моделирование структуры щелочно-германатного расплава в зависимости от температуры и состава. Впервые определена взаимосвязь распределения катионов-модификаторов различного типа между структурными единицами стекол и расплавов с их свойствами, которые определяют «полищелочной эффект».

Полученные автором результаты носят фундаментальный характер, а *практическая значимость* рецензируемой диссертационной работы заключается в разработке обоснованной теоретической базы для дальнейших исследований некристаллических многокомпонентных соединений и количественного анализа происходящих в них структурных изменений,

прогнозировании физико-химических свойств германий-содержащих материалов, синтезе функциональных материалов с заданными свойствами

Личный вклад соискателя в диссертационную работу заключался в постановке задачи, выборе объектов и методов исследования, синтезе ряда объектов, обработке спектров комбинационного рассеяния, проведении физико-химического моделирования двухкомпонентных германатных и более сложных полищелочных систем, обработке и интерпретации всех полученных данных с их последующим анализом и публикацией материалов исследований.

Диссертация Королевой О.Н. написана грамотным научным языком, изложена на 326 страницах машинописного текста, включает в себя 138 рисунков и 48 таблиц. Список цитируемых источников состоит из 326 наименований. По структуре работа включает в себя введение, семь глав, общие выводы и список литературы.

Во введении автор приводит обоснование актуальности представленной работы, уточняет цели работы, фиксирует практическую значимость и научную новизну представленных в диссертации результатов.

Первая глава является литературным обзором. Рассматривая его в целом, можно отметить значительную работу, проведенную автором, по систематизации современного обширного материала о строении оксидных систем и эволюции теории стеклообразования. Особенное внимание автор уделил вопросу структуры германатных стекол и расплавов, которые (в силу большего радиуса иона германия относительно иона кремния) являются аналогами силикатных систем при более высоких давлениях. Большой раздел главы касается описания экспериментальных методов исследования оксидных стекол и расплавов, позволяющих определить их структурные особенности. Также приводится обзор основных направлений физико-химического моделирования при исследовании структуры стекол и расплавов. К этой главе у рецензента имеются ряд замечаний и пожеланий преимущественно редакционного характера.

Так, некоторое недоумение вызвало у рецензента повсеместное присутствие англоязычных подписей в большей части рисунков, представленных автором в работе. Несмотря на то, они корректно заимствованы из первоисточников, их адаптация на язык диссертационного

исследования с точки зрения рецензента не потребовала бы от автора значительных усилий. Также автору следовало бы прийти к единообразию при обозначении единиц длины. В представленной на рецензии версии текста присутствует «винегрет» из ангстремов и нанометров (рис. 1.4, стр. 27, 39 и т. д.). В тексте литературного обзора автор иногда позволяет себе излишнюю вольность изложения (термины «резиновые мячики и т. д.). Не очевидны значения ионных радиусов, представленные на стр. 27 и далее; следовало бы использовать более точные значения с указаниями координационных чисел, валентностей и т.д. также, было бы неплохо учесть при анализе валентных углов и расстояний в тетраэдрах концепцию радиусов атомов в несвязывающих контактах. Это было бы особенно полезно при интерпретации и анализе расстояний в кольцевых радикалах малой членности.

Из редакторских правок отмечу неточность в таблице 1.1 и далее по тексту диссертации (GeO_2 в шестерной координации имеет собственное название аргутит, но не рутил); на стр. 41, 154 (и в ряде других мест) автор ошибочно применяет термин «решетка» применительно к кристаллической структуре. Также неочевидно обозначение «тригональная бипирамида» на рис. 1.27, 1.29. Следовало бы провести анализ цифровых характеристик этого полиэдра, (см., например, Waroquiers D. *et al*, 2017 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.7b02766>) прежде чем приписывать ему это название. Это пожелание относится и к дальнейшему материалу автора, где используются термины «треугольные (тригональные) бипирамиды» либо «квадратные пирамиды».

Глава 2 «Методы исследования оксидных стекол и расплавов» посвящена описанию используемых автором экспериментальных методов, используемых в работе и принципов физико-химического моделирования. Обосновывается выбор объектов исследования. К этой главе у рецензента нет замечаний, во многом из-за излишней лаконичности подачи материала. Возможно, методические аспекты физико-химического моделирования, изложенные в главах 5-7, стоило бы перенести в эту главу.

В третьей главе «Экспериментальное исследование структуры расплавов и стекол щелочно-силикатных систем» приведены результаты спектроскопических экспериментальных исследований автора стекол и

расплавов в бинарных системах R_2O-SiO_2 ($R=Li, Na, K$) и в более сложной по составу системе $Li_2O-K_2O-SiO_2$ в сравнении с ранее проведенными исследованиями других авторов. Замечу, что спектроскопия комбинационного рассеяния применялась до автора к литиево-силикатным расплавам только в единичных публикациях, что связано с относительно высокой температуры ликвидуса и узкой области стеклообразования. Для интерпретации спектров комбинационного рассеяния автор использовал усовершенствованную методику, учитывающую взаимодействие между сосуществующими структурными группами с учетом влияние второй координационной сферы атомов кремния с введением нового подвида структурных единиц « Q_{ab} ». Это позволило достичь хорошего согласия данных спектроскопии КР с результатами ЯМР экспериментов. На основании результатов спектроскопии комбинационного рассеяния бинарных систем автором была проведена интерпретация спектров комбинационного рассеяния стекол и в трехкомпонентной системе. Таким образом, автором были получены распределения структурных единиц, определены константы равновесия реакций между ними в зависимости от состава и температуры силикатных расплавов. Определены основные закономерности изменения Q_n -распределения в зависимости от типа катиона-модификатора и его ионного радиуса. Важным результатом является обнаруженное автором неравномерное распределение катионов-модификаторов различного типа между Q_n -структурными единицами. Все представленные в главе результаты являются обоснованными и их достоверность не вызывает сомнений.

В четвертой главе, названной автором «Экспериментальное исследование структуры расплавов и стекол щелочно-германатных систем» представлены аналогичные результаты уже для германатных систем. Интерпретация спектров германатных бинарных стекол и расплавов была также проведена автором с учетом второй координационной сферы катионов, что позволило провести весьма качественный их анализ и получить корректное разложение на парциальные кривые. Были сделаны важные выводы, среди которых отметим установленное отличие структур расплавов M_2O-GeO_2 от структур соответствующих стекол. Также автором были определены условия образования высоко-координированных атомов $^{[5]}Ge$ и $^{[6]}Ge$ в изученных германатных системах и показано, что в зависимости от

типа катиона модификатора, содержание высоко-координированных атомов германия различно, а соотношение структурных единиц $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$ уменьшается в ряду Li–Na–K. Обосновано упорядоченное распределение катионов-модификаторов в стеклах: так, катионы лития при равных возможностях занимают энергетически выгодные положения рядом с $^{[5]}\text{Ge}$, а ионы калия предпочитают окружение $^{[6]}\text{Ge}$. Анализ результатов, представленных автором в главах 3 и 4, **позволяет считать первое защищаемое положение доказанным.**

Вопросы к автору по четвертой главе. Возможно ли различить по спектрам два различных крайних типа КП для «пентаэдров» германия? Существует ли возможность установить зависимость между характеристиками спектров КР и параметром α деформации такого пятикоординированного полиэдра [Waroquiers D. *et al*, 2017]? Насколько оправданно называть окружение $^{[6]}\text{Ge}$ во всех случаях октаэдрическим? Либо размещение кислородов вокруг германия может быть в ряде случаев более приближено к геометрии тригональной призмы?

5-ая, 6-ая и 7-ая главы посвящены физико-химическому моделированию структур щелочно-силикатных, щелочно-германатных и полищелочных оксидных систем. Отметим, что физико-химические модели расплавов были скорректированы на стадии оптимизации с учетом экспериментальных данных, полученных методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния. Введение поправок в расчетные модели на основе экспериментальных данных позволило дополнить и уточнить используемую термодинамическую базу данных и получить адекватные решения для изучаемых расплавов. Автор показал хорошую сходимость расчетных данных с результатами эксперимента и определил ограничения использования моделей в случае ограниченного количества экспериментальных данных. В связи с ограниченностью термодинамических данных для германатных систем, входные данные, необходимые для их физико-химического моделирования оценивались регрессионным методом, а температурные зависимости теплоемкостей – методом инкрементов. Все представленные в этих главах расчеты проведены на высоком методическом уровне. Анализ результатов, представленных автором в главах 5-7, **позволяет считать второе, третье и четвертое защищаемые положения**

доказанными. Можно сделать вывод о перспективности созданного автором метода для исследования более сложных оксидных стекол и расплавов, их структуры и свойств в зависимости от состава и внешних условий.

В качестве итога проведенного анализа диссертационной работы Королевой Ольги Николаевны можно сказать следующее. Автор представил законченное научное исследование, в которой успешно решена фундаментальная задача – использование нового метода физико-химического моделирования оксидных расплавов с учетом результатов высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света для предсказания конкретных структур в бинарных и многокомпонентных силикатных и германатных расплавах. Это позволило автору определить влияние химического состава, типа катиона-модификатора и температуры на структурные особенности изученных систем.

Отмеченные в отзыве вопросы и незначительные замечания не изменяют весьма положительную оценку рецензируемой работы; они носят в большинстве случаев рекомендательный характер. Содержание диссертационной работы полностью отражено в автореферате и соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия. Основные результаты работы изложены в 27 статьях в журналах, индексируемых в базах данных WoS, Scopus и RSCI. Результаты работы докладывались на 34-ех российских и международных научных конференциях.

Диссертация Королевой Ольги Николаевны «Физико-химическое моделирование структуры силикатных и германатных расплавов с учетом данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света» по своему объёму и научному уровню удовлетворяет требованиям, пп. 9-11, 13, 14 предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, установленным в «положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями).

Автор диссертации Королева Ольга Николаевна за важное научное достижение – успешную разработку и использование метода физико-химического моделирования оксидных расплавов с учетом результатов высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света

заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Официальный оппонент

Еремин Николай Николаевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии, и.о. декана геологического факультета. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, оф.523. Телефон: +7(495) 939-2970; e-mail: neremin@geol.msu.ru; neremin@mail.ru

«26» декабря 2022 г.

Я, Еремин Николай Николаевич, даю согласие на использование моих персональных данных в документах, связанных с защитой диссертации Королевой Ольги Николаевны, и их дальнейшей обработкой.

Подпись Еремина Николая Николаевича заверяю

