

ОТЗЫВ

официального оппонента, д.г.-м.н., Профессора РАН Корсакова Андрея Викторовича на диссертацию Королевой Ольги Николаевны «Физико-химическое моделирование структуры силикатных и германатных расплавов с учетом данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Диссертационная работа Королевой О.Н. посвящена физико-химическому моделированию структуры силикатных и германатных расплавов с учетом данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Применение современных методик для исследования структурных особенностей силикатных и германатных стекол и расплавов позволило автору на новом уровне подойти к выявлению структурных группировок и последующему физико-химическому моделированию их поведения в области температур от 25 до 1500 °С. В основу работы положены результаты высокотемпературных экспериментов и КР-спектроскопические исследования структуры расплавов *in situ*, в ходе этих опытов.

Актуальность работы определяется развитием современных локальных методов анализа вещества и физико-химического моделирования. Их применение позволяет получить новые данные о поведении расплавов и стекол, как в геологических, так и технологических процессах, направленных на получение новых материалов с заданными свойствами.

Научная новизна и практическая значимость работы не вызывают сомнения. В диссертации Королевой О.Н. показано, что данные полученные в результате высокотемпературных исследований структурных особенностей силикатных и германатных стекол и расплавов методом КР-спектроскопии могут использоваться для уточнения термодинамических параметров необходимых для моделирования и предсказания свойств стекол и расплавов в широком диапазоне температур и давлений. Предложенный автором подход может быть использован для анализа и уточнения структурных особенностей и других стекол и расплавов (боратных, боросиликатных и многих других), широко используемых в современном производстве.

Достоверность полученных данных в работе Королевой О.Н. подтверждается применением современных физико-химических методов исследования, подробным описанием проведенных экспериментов и расчетов. Спектроскопические характеристики расплавов были получены на многократно апробированной установке высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния. Расчеты проводились на базе программного комплекса «Селектор-С».

Диссертация О.Н. Королевой состоит из введения, семи глав, общих выводов, списка цитированной литературы из 326 наименований. Объем диссертации составляет 326 страниц, в том числе 138 рисунков и 48 таблиц.

Во Введении автор диссертации формулирует актуальность своей работы, определяет ее цели и задачи, характеризует фактический материал и методы исследования, рассматривает научную и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных конференциях и в публикациях. Далее во Введении формулируются четыре защищаемых положения, которые доказываются в последующих семи главах.

В Главе 1 систематизированы литературные данные о существующих представлениях о структурных особенностях стекол и расплавов в оксидных системах. Приводится обзор основных направлений эволюции теории стеклообразования в

силикатных и германатных системах. Охарактеризованы различные экспериментальные методы исследования оксидных стекол и расплавов. Существования структурных единиц в силикатных расплавах, рассматривается в рамках теории Морера и Боуэна (1924), а количественные характеристики степени полимеризации определяется количеством тетраэдров SiO_4 и переменным количеством мостиковых атомов кислорода. Соединение этих структурных единиц, имеющих различную степень полимеризации, приводит к формированию полианионов в расплаве или неупорядоченной сетки в стекле. Определение концентрации этих структурных единиц при различных температурах и составах расплава получают экспериментально с помощью метода ядерного-магнитного резонанса и КР-спектроскопии. Автор сделал свой выбор в пользу последнего метода.

Глава 2 посвящена описанию методов экспериментальных исследований и основ физико-химического моделирования в модельных двух- ($\text{M}_2\text{O-SiO}_2$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и трехкомпонентных системах ($\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-GeO}_2$). А также описана методика регистрации спектров комбинационного рассеяния света при высоких температурах. Для описания КР-спектров использовано их разложение на суперпозицию нескольких функций Гаусса в программном пакете PeakFit v.4.11. Этот момент является основополагающим в диссертационной работе, но ему не уделено должного внимания. Автор не указал, сколько функций Гаусса использовалось в качестве начального приближения, и как изменялось их число в процессах уточнения. Почему были выбраны именно функции Гаусса, а не Лоренца или Войта или псевдо-Войта, которые традиционно используются при описании КР-спектров кристаллических фаз. К сожалению, также в данном разделе недостаточно внимания уделено характеристике однородности изучаемых образцов. При описании измерений высокотемпературных КР-спектров не указывается локальность данного метода, иными словами в каком объеме образца снимается спектр. Вместе с тем, эти данные являются основой достоверности получаемой информации, и используются для оценки концентраций различных структурных единиц, существующих в расплаве или стекле.

Глава 3 содержит результаты экспериментальных исследований как заимствованных из литературных данных, так и собственно авторских наработок. В этой главе описывается каким образом из спектральных характеристик получают количественные оценки структурных единиц. На мой взгляд этот блок было бы уместнее разместить в методической главе 2, при этом было бы очень интересно сопоставить результаты разложения КР-спектров учитывая влияние первой и второй координационной сферы. В данной главе убедительно показано, что в зависимости от содержания щелочного катиона в системах $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ наблюдаются вариации структурных единиц $\text{Q}^0\text{-Q}^4$. Показано различное поведение этих структурных единиц для натрий- и калийсодержащих силикатных систем, в которых с ростом температуры отмечается разупорядочение этих систем. В литий-силикатной системе эта величина не изменяется при увеличении температуры в пределах погрешности измерений. На основании результатов КР-спектроскопических исследований бинарных систем была проведена интерпретация КР-спектров трехкомпонентных стекол, полученных в системе $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$.

В Главе 4 приводятся результаты экспериментальных исследований стекол и расплавов в модельных системах $\text{M}_2\text{O-GeO}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Выполнен анализ КР-спектров германатных стекол, причем отдельно рассматривались низкочастотная ($400\text{-}700\text{ см}^{-1}$) и высокочастотная ($800\text{-}1200\text{ см}^{-1}$) области. Этот выбор был обусловлен тем, что в низкочастотной области присутствуют полосы характерные для колебания GeO_5 и GeO_6 группировок, тогда как в высокочастотной области содержится информация о колебаниях немостиковых атомов кислорода в SiO_4 тетраэдрах (Q^n). Следует отметить, что интерпретация низкочастотной области КР-спектров была проведена по аналогии спектров щелочно-германатных стекол с кристаллическими фазами $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ и $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$,

для которых предполагается существование ^{51}Ge и ^{61}Ge , соответственно. Вероятно, следовало более предметно обсудить данное допущение в этой главе, так как кристаллические фазы имеют фиксированный состав, а составы стекол и расплавов в данной системе могут меняться в значительном диапазоне составов. На рисунках в этой главе (один из них представлен в автореферате на рисунке 5, стр. 16) часто отмечается наличие «скрытых» пиков или перегибов на исходных кривых, которые не описываются функциями Гаусса, при этом комментарии в тексте по этому поводу отсутствуют.

Глава 5 содержит результаты физико-химического моделирования расплавов в бинарных силикатных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. В данной главе следует подчеркнуть важный вклад Королевой О.Н., которая в отсутствие согласованной термодинамической базы данных, смогла осуществить оценку параметров необходимых для расчета уравнения теплоемкости этих соединений. Все термодинамическое моделирование структуры силикатных расплавов осуществлялось в программе «Селектор-С». В результате этого блока работ были получены согласованные базы данных для различных структурных единиц. Использование этой базы в термодинамическом моделировании позволяет получить хорошую сходимость результатов моделирования с результатами экспериментальных измерений.

В Главе 6 суммируются все полученные автором результаты физико-химического моделирования бинарных щелочно-германатных систем. В отличие от силикатных систем, термодинамические данные для щелочных германатов являются отрывочными, что привело автора к необходимости восполнить существующий пробел. С чем она успешно справилась. Как и в предыдущей главе показано, что результаты моделирования хорошо согласуются с результатами, полученными экспериментально. Королевой О.Н. установлено, что положение максимума «германатной аномалии» зависит не только от содержания ^{51}Ge и ^{61}Ge , но и наличия в системе немостиковых атомов кислорода Ge-O. В качестве небольшого замечания к этой главе можно отнести отсутствие каких-либо аналогий в поведении германатных систем и силикатных систем при высоких давлениях, хотя это отмечалось во Введении.

В Главе 7 диссертантом представлены результаты физико-химического моделирования системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, а также германатной системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. В данной главе отмечается отклонение от аддитивности ряда свойств полищелочных стекол и расплавов в этих системах, которые автор связывает с избирательностью распределения катионов-модификаторов между различными структурными единицами. При этом, показано, что при высоких температурах распределение катионов-модификаторов различного типа среди силикатных и германатных анионных группировок различной степени полимеризации является стохастическим. При снижении температуры происходит упорядочение катионов-модификаторов различного типа между слоистыми и цепочными структурными единицами в полищелочных силикатных расплавах, тогда как в германатных расплавах – между ^{51}Ge и ^{61}Ge . Одним из наиболее значимых результатов этой главы является то, что все расчеты структуры стекол и расплавов для этих сложных систем были получены на основе авторских моделей бинарных систем.

В целом, следует отметить, что защищаемые положения хорошо обоснованы результатами проведенных автором исследований. Текст автореферата полностью соответствует тексту диссертации. Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 27 печатных работах, в том числе в 27 статьях – в изданиях из перечня ВАК рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Web of Science, Scopus).

Диссертация Королевой Ольги Николаевны «Физико-химическое моделирование структуры силикатных и германатных расплавов с учетом данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света» представляет собой законченную научную квалификационную работу, содержащую решение научной проблемы анализа, моделирования и предсказания структуры расплавов и стекол. По своему объёму и научному уровню работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, которые установлены требованиями пп. 9-11, 13, 14 «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), а ее автор - Королева Ольга Николаевна - заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Официальный оппонент,
Г.н.с. лаб. 452 ИГМ СО РАН,
Д.г.-м.н., Профессор РАН
Тел.:+73833730526(325)



Корсаков
Андрей Викторович

e-mail: korsakov@igm.nsc.ru

26.12.2022

630090, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

