

Цель и задачи исследований

Цель исследования – развитие методов физико-химического моделирования структуры оксидных расплавов с учетом результатов высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света в широкой области параметров состояния. Следовательно, это предполагает теоретическое обоснование и детальное представление методов физико-химического моделирования путем не только рассмотрения термодинамических равновесий, но и кинетических параметров, метастабильных состояний, потоков вещества и энергии между частями исследуемой системы. Кроме того, это предусматривает создание комплекса методов оценки и согласования термодинамических свойств веществ на основе доступных параметров и разнородных экспериментальных данных, представление этих свойств в адаптированном виде к методам минимизации термодинамических потенциалов.

Отметим, что О.Н. Королева четко обозначила главную проблему, Действительно отсутствует единая теория, объясняющая структурные особенности германатных стекол и расплавов. Существуют противоречивые представления о способах внедрения катиономодификаторов в германиево-кислородную сетку и механизмах протекающих в системе реакций. Прямые экспериментальные исследования ограничиваются как температурными пределами, так и особенностями стеклообразующих систем, которые не позволяют получать информацию о структуре методами, обычно применяемыми для изучения кристаллизующихся соединений. В связи с этим, необходимо разработать методы физико-химического моделирования для исследования расплавов и процессов, происходящих в них. Поскольку структура германатных систем сопоставима со структурой хорошо изученной силикатной стеклообразующей системы, то соискатель считает целесообразным разработку метода моделирования для силикатных расплавов с последующим применением подхода к системе-аналогу. Ключевым этапом процедуры является корректировка модели, которую целесообразно проводить при сопоставлении рассчитанных данных с экспериментальными, полученными из высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света.

На представительном числе экспериментальных данных и физико-химических моделей автору удалось получить достоверное описание структурных изменений в силикатных и германатных расплавах в условиях от комнатных температур до 1500 °С. Автору удалось провести уточнение интерпретации как уже имеющихся спектров комбинационного рассеяния света, так и полученных с её участием. Это позволило использовать их для ключевого этапа моделирования – корректировки физико-химических моделей. Проведение всех необходимых стадий моделирования при исследовании многокомпонентной системы позволяет комплексно подходить к изучению её структуры, особенностей взаимодействия между компонентами в зависимости от внешних условий и состава. Таким образом, синтез экспериментального и теоретического подходов позволяет получать результаты в тех случаях, когда применение одного из методов отдельно недостаточно.

Соискателем поставлены и решены следующие **задачи**:

- из экспериментальных исследований получены распределения структурных группировок в стеклах и расплавах двух- и трехкомпонентных систем силикатной и германатной систем;
- разработан метод физико-химического моделирования структуры двухкомпонентного щелочно-силикатного расплава, одним из этапов которого является ввод поправок с учетом экспериментальных данных;
- разработанный метод применён для исследования структуры двухкомпонентного щелочно-германатного расплава;

– проведено физико-химическое моделирование структуры полищелочных силикатных и германатных систем, тестирование их применимости и определение особенностей распределения структурных элементов в зависимости от состава и температуры расплавов.

Значимость для науки

Разработанная система представления термодинамических свойств индивидуальных веществ позволяет реализовать не использовавшиеся ранее возможности метода минимизации термодинамических потенциалов за счет не противоречащей законам термодинамики экстраполяции термодинамических функций за пределы области температур равновесного существования веществ. Необходимо отметить, что использовавшиеся ранее экстраполяции термодинамических функций веществ в область высоких температур не могли гарантировать отсутствие термодинамических парадоксов при сопоставлении термодинамических свойств вещества в разных агрегатных состояниях.

Усовершенствованные методы физико-химического моделирования (включая подготовку исходной термодинамической информации) могут использоваться как в экспериментальных, так и в теоретических исследованиях в различных областях знания (от геохимии, петрологии и до химической технологии и металлургии).

Практическая значимость

Предлагаемые методы обработки аналитических данных дают возможность оперативно и эффективно определять фазовый, компонентный, и элементный составы расплава. С их помощью можно получать детальную количественную информацию о процессе плавления и кристаллизации, что позволяет сократить число аналитических определений.

В целом приводимые физико-химические модели представляют собой универсальный инструмент для интерпретации разнородных экспериментальных данных о состоянии объектов исследования.

Новизной диссертационной работы является создание метода физико-химического моделирования структуры расплавов, который является по сути объединением двух подходов – теоретического и экспериментального. Моделирование стекол расплавов и до этого проводилось многими исследователями, но предложенный соискателем подход, который позволил провести корректировку моделей, несомненно показан впервые. Особенно это касается германатных стекол и расплавов, для которых известно крайне малое количество экспериментальных данных, а работ по моделированию зависимости структуры систем от состава и температуры найдется не более десятка. Более того, абсолютной новизной обладают результаты, полученные в диссертационной работе, о структуре расплавов в полищелочных системах. Происхождение полищелочного эффекта, о котором ведутся дискуссии, впервые объясняется на основе вычисленных концентраций структурных компонентов оксидных систем.

Первое защищаемое положение касается разработанного подхода для интерпретации спектров комбинационного рассеяния света расплавов двухкомпонентных систем M_2O-SiO_2 и M_2O-GeO_2 ($M = Li, Na, K$) с учетом второй координационной сферы атомов кремния и германия. Проведя обзор существующих на данный момент результатов спектроскопии комбинационного рассеяния света силикатных и германатных стекол и расплавов, можно заключить, что не существует единого подхода как к интерпретации спектров, так и к их количественному анализу. Несмотря на то, что часть спектров была представлена ранее в публикациях в различной интерпретации, соискатель пересмотрел подход к их описанию, применив более совершенную технику. Основываясь на зависимости положения полос, на которые можно разложить колебательные спектры не

только от типа структурной единицы, но и от того, в каком окружении она находится, были получены уточненные данные о структуре расплавов. Исходя из результатов, представленных в главах 3 и 4, именно учет влияния соседних структурных единиц на положение характеристических линий колебания тетраэдров определенного типа на спектрах комбинационного рассеяния света позволил получить соискателю количественные характеристики структуры расплавов в зависимости от температуры и состава.

Второе защищаемое положение посвящено разработке подхода к созданию в программном комплексе «Селектор-С» физико-химических моделей щелочно-силикатных расплавов, работающих в диапазоне составов от SiO_2 до M_4SiO_4 для $\text{M} = \text{Li}$ и Na и до M_2SiO_3 для $\text{M} = \text{K}$. Все модели были откорректированы с учетом данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Введение поправок на неидеальность системы для описания экспериментальных данных позволило уточнить термодинамические характеристики структурных единиц Q^n в области температур от 25 до 1500 °С. Изменение энтальпии реакции типа $2Q^n \rightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$ зависит от типа катиона и увеличивается в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ с уменьшением ионного потенциала щелочного металла.

Третье защищаемое положение касается щелочно-германатных систем, для описания которых был применен разработанный метод. Необходимо отметить, что при выборе набора компонент, достаточного для определения особенностей структуры, О.Н. Королева учла наличие не только тетраэдрических группировок, но и возможность существования пяти- и шестикоординированных атомов германия, формирующих в германатных системах германиево-кислородные пентаэдры и октаэдры соответственно. Рассчитанные диапазоны составов, характерные для образования ^{51}Ge и ^{61}Ge в щелочно-германатной системе, соответствуют данным, полученным из спектроскопии комбинационного рассеяния света. Более того, было определено, что при содержании оксида щелочного катиона 11 и 18 мол. % количества ^{51}Ge и ^{61}Ge максимальны.

Отдельно стоит отметить, что полученная температурная зависимость «германатной аномалии», а также связь с типом катиона-модификатора, определяемая появлением немостиковых атомов кислорода в системе, рассчитываются исходя из модели и согласуются с единичными данными о свойствах германатных систем. Наиболее ценным является то, что полученные результаты о распределении структурных единиц в стеклах и расплавах являются намного более точными по сравнению с двумя имеющимися по литературным данным моделями. Их чувствительность к типу катиона-модификатора и температуре позволяет заявить о высоком уровне полученных результатов.

В седьмой главе проводится апробация разработанного метода на многокомпонентных оксидных системах, результаты которой составляют содержание **четвертого защищаемого положения**. На основании результатов, полученных в 5 и 6 главах, соискателю удалось получить поправки для термодинамических величин структурных единиц бинарных силикатных и германатных систем. На основании этого были сформированы модели многокомпонентных систем составов $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, определены распределения катионов-модификаторов разного типа среди силикатных и германатных анионных группировок различной степени полимеризации. Основным выводом 7 главы является возможность успешного применения физико-химического моделирования методом минимизации энергии Гиббса для описания особенностей строения полищелочных силикатных и германатных систем, а также способность объяснять зависимость их свойств от типов катионов-модификаторов и соотношения их концентраций в системе. Однако, наиболее важными, можно считать те следствия, которые приводятся в качестве результатов моделирования полищелочных систем: в полищелочных системах обнаружено отклонение от аддитивности

распределений структурных единиц, что является объяснением полищелочного эффекта для свойств стекол, связанных со структурной релаксацией (в т.ч. температуры стеклования). Отклонение от аддитивности ряда динамических свойств полищелочных стекол (в т.ч. ионной проводимости) объясняется избирательностью катиономодификаторов при распределении между структурными единицами различного типа. С ростом температуры полищелочной эффект уменьшается в связи с увеличением степени неупорядоченности в системе при переходе стекло – расплав.

В качестве замечаний можно высказать следующее.

– В работе приводится сопоставление результатов моделирования структуры германатных стекол с данными из литературы, полученными в рамках других теоретических подходов, однако отсутствует сопоставление результатов по германатным расплавам. Существуют ли подобные исследования по силикатным расплавам? Упомянутые соискателем в литературном обзоре расчеты структуры силикатных систем на основе метода реакций имеют достаточно широкое распространение. Необходимо провести анализ результатов, полученных с помощью различных подходов и выявить основные преимущества и недостатки.

– Что касается эксперимента, то из текста не ясно, как проводилось определение химического состава образцов. Известно, что в процессе высокотемпературного синтеза возможны потери вещества, связанные с его летучестью. Каким образом подтверждались химические составы?

– На наш взгляд, описание установки для высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света представлено в слишком краткой форме. Поскольку этот экспериментальный метод является основным в работе, следовало привести рисунок с наглядной схемой установки.

– Немаловажный момент в работе – этап корректировки модели. Какие критерии используются для того, чтобы выявить целесообразность данного этапа? Может ли сформированная модель выдать результат, не нуждающийся в корректировке? Кроме того, в работе не указаны критерии успешно проведенной корректировки.

– При сравнении результатов, полученных методом физики-химического моделирования, с экспериментальными данными автор употребляет следующие термины «результаты коррелируют» и «показывают хорошую сходимость». На наш взгляд, если бы автор предложил количественную оценку сходимости, чтобы сопоставлять в каком случае сходимость «хорошая», а каком наблюдается меньшая сходимость, это бы усилило работу. Таким образом, можно было бы сравнивать для каких систем или подходов результаты моделирования и экспериментов сопоставляются лучше или хуже. И говорить в каком случае модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные.

– Сопоставление результатов моделирования и экспериментальных данных, а также литературных данных можно представить более наглядно. Автором результаты для распределения структурных единиц показаны для каждого метода на разных графиках. Например, рис. 6.16. Более наглядно было бы кривые распределения для каждой структурной единицы, полученные разными методами, представить на одном графике. Это бы упростило визуальное сопоставление экспериментальных данных с результатами физики-химического моделирования, полученными как с использованием метода автора, так и подходов из литературных источников.

– В главах 5 и 6 автор приводит графическое сопоставление результатов физико-химического моделирования с экспериментальными данными. Однако в главе 7 автор делает отсылку к экспериментальным данным только в тексте. Здесь так же, как для глав 5 и 6, можно было бы привести графики.

– Небольшим замечанием является то, что подписи на рисунках лучше было бы перевести на русский язык. Например, на рис. 6.16 не понятно – параметр «% Species» на врезке «а» и параметр «Распределение структурных единиц» на врезках «б» и «в» для оси Y являются одной характеристикой или нет.

– Разработанный автором метод физико-химического моделирования является достаточно хорошим и уже сейчас может быть широко использован. Однако, если бы в заключении автор предложил (суммировал) какие шаги необходимо предпринять для усовершенствования модели(ей) в будущем, это бы усилило работу.

Выводы

Таким образом, можно утверждать, что соискателем сделан серьезный научный вклад в совершенствование методов согласования и расчета термодинамических свойств веществ. Отметим умение соискателя кратко сформулировать цели и задачи на всех этапах исследования, выделить и определить конкретно свой вклад на фоне того, что было уже сделано другими.

Разработанный метод оказался успешным и позволяет приступить к физико-химическому моделированию структуры оксидных расплавов с учетом результатов высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света. У нас есть все основания считать, что защищаемые положения обоснованы с большой убедительностью. Полученные результаты концептуально обладают необходимой общностью, следовательно, имеют силу некоторых итоговых общетеоретических положений, что является их несомненным достоинством. Оригинальность работы заключается в самой технологии физико-химического моделирования от постановки проблем, теоретического обоснования, процедур вычислительных экспериментов до формирования научных следствий, открывающих новые перспективы физико-химических исследований.

Соискатель убедительно показал способность организовать материал работы, соединить в единое целое отдельные разделы в их логической связи и последовательности. Емкость критического обзора, полнота библиографии, стиль изложения, расположение таблиц, иллюстраций, рубрикаций полностью соответствуют требованиям, выдвигаемым к диссертационным работам.

Содержание диссертационной работы полностью отражено в автореферате и соответствует специальности 1.4.4 «Физическая химия». Основные результаты работы изложены в 27 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в библиографических базах данных WoS, Scopus и RSCI. Результаты работы докладывались на российских и международных научных конференциях. Диссертационная работа «Физико-химическое моделирование структуры силикатных и германатных расплавов с учетом данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света» представляет собой законченный научный труд. По научному уровню и объему выполненных исследований, научной новизне и практической ценности она соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук (п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями и дополнениями), а ее автор Королева Ольга Николаевна достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».

Отзыв подготовили:

Главный научный сотрудник
ИЗК СО РАН,
доктор геолого-минералогических наук
25.00.05 – минералогия, кристаллография



П.И. Дорогокупец

Старший научный сотрудник
ИЗК СО РАН,
кандидат химических наук
02.00.02 – аналитическая химия

Г.В. Пашкова

Ведущий научный сотрудник
ИЗК СО РАН,
кандидат геолого-минералогических наук
25.00.05 – минералогия, кристаллография,
25.00.09 – геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

И.С. Шарыгин

15 декабря 2022 г.

Мы, Дорогокупец П.И., Пашкова Г.В., Шарыгин И.С. даем согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры
Сибирского отделения Российской академии наук

Почтовый адрес: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128, ИЗК СО РАН

Телефон: 8 (3952) 427000, 426900; факс: 8 (3952) 427000

e-mail: log@crust.irk.ru

Отзыв одобрен и утвержден в качестве официального отзыва ведущей организации на заседании Ученого совета ИЗК СО РАН (протокол № 10 от 15 декабря 2022 г.).

Уч. секретарь

А.А. Добрынина

Ученый секретарь Ученого совета, к.г.-м.н.

А.А. Добрынина

Подпись *Дорогокупец П.И.*
Пашкова Г.В., Шарыгин И.С. заверяю
Специалист по документообороту Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института земной коры Сибирского отделения
Российской академии наук *Тыркова М.Г.*
15.12.2022 г.

