

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский
государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

(МГУ им. М.В. Ломоносова),

д.ф.-м.н., профессор



А.А. Федянин
А.А. Федянин

« 3 » марта 2015 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
НА ДИССЕРТАЦИЮ СКОРИКОВОЙ НИЁЛЕ СТАНИСЛАВОВНЫ
«РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЁМНЫХ ПОРОШКОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного
состояния**

Диссертационная работа Скориковой Н.С. посвящена рентгенодифракционному исследованию металлосиликатных порошков, полученных по золь-гель технологии из систем на основе щелочно-силикатного раствора, и компьютерному моделированию расположения атомов в областях когерентного рассеяния, основываясь на данных о характеристиках упорядочения атомов в таких композитах.

Данная тема исследования затрагивает актуальное направление в физике конденсированного состояния, поскольку вопрос о строении материалов, находящихся в стеклообразном состоянии, не прояснен даже в случае простых систем. С увеличением числа компонент, входящих в состав композита, находящегося в рентгеноаморфном состоянии, количество экспериментальных работ, существующих на данный момент в мировой литературе, крайне мало.

Другим важнейшим аспектом развиваемого направления является то, что в настоящее время высокодисперсные кремнеземные порошки, синтезированные на основе

жидкого стекла, широко используются в промышленности, поскольку обладают уникальными характеристиками, которые в первую очередь определяются их структурой.

Таким образом, область диссертационного исследования, с учетом вышеуказанного, представленного к защите Скориковой Н.С., обладает несомненной актуальностью. Тематика работы соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, описания экспериментальной работы, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (122 наименования). Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 67 рисунков и 22 таблицы.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, изложены цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы представлены данные о структурных характеристиках материалов в стеклообразном состоянии и современных методах их исследования. Подробно рассмотрена структура различных силикатов натрия в кристаллическом и аморфном состояниях и данные по исследованию ближнего порядка в аморфных натриево-силикатных стеклах. Также представлен анализ современного состояния в области компьютерного моделирования структуры аморфных кремнеземов.

Во второй главе приведено описание методики приготовления образцов, проведения рентгеноструктурных исследований и обработки получаемых данных, описан метод Уоррена-Финбака и особенности расчетов характеристик ближнего порядка в случае многокомпонентных систем. Также подробно представлена методика построения теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов и моделирования ближнего порядка в ксерогелях на основе жидкого стекла методом молекулярной динамики.

Третья глава посвящена исследованию ближнего порядка в ксерогелях на основе жидкого стекла в исходном и модифицированном состояниях.

В немодифицированных образцах, полученных при двух условиях дегидратации до постоянного веса, обнаружено и объяснено наличие включений кристаллической фазы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установлено, что процесс старения этих образцов характеризуется образованием фазы $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Также приведен анализ структурного состояния ксерогелей на основе жидкого стекла после модифицирования их солями кобальта, никеля, титана и железа. Установлены регулярно расположенные неоднородности электронной плотности во всех

образцах и существенная зависимость дифракционной картины от соли металлов после модифицирования ксерогелей. При изучении структуры успешно использовался метод Уоррена – Финбака, который позволил из полученных кривых распределения парных функций получить информацию о радиусах координационных сфер и координационных числах для всех исследованных образцов.

Проведенный анализ характеристик ближнего порядка показал, что при легировании жидкого стекла сульфатами кобальта и никеля обнаруживается однотипный характер в расположении атомов в области ближайшего окружения. Для модифицированного оксалатом титана ксерогеля было установлено, что его структура хорошо описывается моделью механической смеси кристаллитов различного состава. В случае ксерогеля, модифицированного хлоридом железа, структура состоит из ультра-малых областей когерентного рассеяния, организованных по типу кристаллитов $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, $\alpha\text{-SiO}_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$, NaCl . Катионы натрия в процессе модифицирования взаимодействуют с анионами солей, что приводит к возрастанию, обедненным натрием, доли областей когерентного рассеяния.

Можно заключить, что тщательно проведенный рентгенодифракционный эксперимент позволил автору с хорошей точностью установить картину распределения атомов компонент по координационным сферам в исследованных образцах.

Полученные характеристики ближнего порядка легли в основу компьютерного моделирования атомной структуры областей ближнего упорядочения, которое осуществлялось путем построения моделей структуры исследуемых образцов и расчете теоретических дифракционных картин. Результатам таких исследований посвящена IV глава.

Была рассмотрена модель хаотически ориентированных ультра-малых кристаллитов в исследованных ксерогелях на основе жидкого стекла, которая удовлетворительно описывала их структуру в пределах первых координационных сфер. Также проведено моделирование структуры ксерогелей в исходном и модифицированном состоянии (Co) методом молекулярной динамики. Рассчитанные модельные кластеры удовлетворительно соответствовали реальной структуре исследованных объектов.

В Заключении сформулированы основные результаты работы.

Новизна диссертационной работы определяется применением методики установления ближнего порядка и использования при обработке данных метода Уоррена-Финбака при исследовании многокомпонентной структурно-неоднородной системы, находящейся в аморфном состоянии, и построении достоверных моделей на основании

сравнения полученных экспериментальных кривых рассеяния и функций радиального распределения атомов с теоретически рассчитанными.

Впервые определены количественные характеристики ближнего порядка ксерогелей на основе жидкого стекла в исходном состоянии и после их модификации солями ряда металлов и установлено, что их структурно-неоднородное состояние может быть описано моделью механической смеси ультра-малых кристаллитов различных фаз, размеров и формы. Показано, что ионы кобальта слабо проникают в кремнекислородную матрицу ксерогелей на основе жидкого стекла, а катионы натрия могут взаимодействовать с анионами солей и вызывать возрастание доли областей когерентного рассеяния, обедненных натрием.

Обоснованность и достоверность результатов исследования подтверждается согласованностью эксперимента с результатами других авторов. Диссертационная работа Скориковой Н.С. выполнена с использованием современных методов получения и обработки данных рентгенодифракционного эксперимента и методов молекулярной динамики при моделировании структуры многокомпонентных систем.

Научно-практическая значимость диссертационной работы Скориковой Н.С. определяется тем, что полученные данные могут иметь определяющее значение при установлении реальной картины структурных изменений, происходящих как при изготовлении композиционных материалов в различных технологических условиях, так и при добавлении различных типов модификаторов в них.

Полученные результаты и выводы, несомненно, будут востребованы в академических институтах (ИОНХ РАН, Институт катализа СО РАН, Институт кристаллографии РАН, Институт геологии Карельского научного центра РАН), а также в высших учебных заведениях (физический и химический факультеты МГУ, МИТХТ, МХТУ, университетах Казани, Санкт-Петербурга, Томска и Новосибирска), где они могут быть рекомендованы для включения в учебные курсы лекций и практикумов.

По диссертационной работе имеются ряд замечаний и вопросов:

1. На странице 81 (рис. 3.15) сказано, что в модифицированных кобальтом и никелем ксерогелях дальность корреляции в расположении атомов возрастает почти в два раза по сравнению с чистым ксерогелем на основе жидкого стекла. Этот интересный факт в работе детально не обсужден. Просто констатация – размер области ближнего упорядочения увеличивается. Каким образом?
2. При проведении расчетов теоретической кривой распределения интенсивности рентгеновских лучей ксерогелем на основе жидкого стекла, модифицированного солями

кобальта или титана, получены условные концентрации для смеси фаз. Непонятно, каким образом было получено лучшее совпадение расчетных и экспериментальных кривых, если экспериментальные кривые имели точность порядка 5-6%?

3. Необходимо разъяснить правомочность выбора модельного потенциала Борна-Хиггинса-Майера при проведении молекулярно-динамических вычислений структуры ксерогеля, модифицированного солями металла, в котором присутствуют межатомные взаимодействия с различным типом химических связей.

4. Рис. 4.15 и 4.20, на которых изображены модельные кластеры в стартовом состоянии и после проведения молекулярно-динамического эксперимента, малоинформативны. Возможно, следовало бы использовать графическое представление в виде кремнекислородных тетраэдров, т.к. далее в работе дан подробный анализ, основанный на их расположении в кластерах по отношению друг к другу и атомам натрия и кобальта.

5. Чем определяется, что при оценке степени совпадения хода теоретической и экспериментальной кривых S-взвешенных интерференционных функций был использован коэффициент детерминации, а не стандартный R – фактор?

В то же время сделанные замечания не снижают впечатления от большой и трудоемкой работы, выполненной с применением рентгенографических методов в случае исследования аморфных материалов и метода молекулярной динамики, которыми автор прекрасно владеет.


Диссертация убедительно демонстрирует высокую профессиональную квалификацию соискателя. Результаты работы прошли достаточную апробацию на 6-ти научных конференциях различного уровня, опубликованы в 2-х статьях из перечня ВАК. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

Можно резюмировать, что работа «Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнезёмных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла» полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842) для кандидатских диссертаций, а ее автор, Скорикова Ниёле Станиславовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Доклад Скориковой Н.С. по диссертационной работе был заслушан и обсужден на научном семинаре кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова «16» февраля 2015 г., протокол № 2, и получил одобрение.

Отзыв составили:

Зав. кафедрой ФТТ
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор физ.-мат. наук, профессор


А.С. Илюшин

Доцент КФТТ
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
кандидат физ.-мат. наук



В.М. Авдюхина

Отзыв ведущей организации по диссертации Скориковой Н.С. «Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнезёмных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла» рассмотрен и одобрен на заседании Ученого совета отделения физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова от «18» февраля 2015 г., протокол № 1.

Заведующий отделением физики твердого тела
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор физ.-мат. наук, профессор

 А.Н. Васильев

Ученый секретарь совета ОФТТ
кандидат физ.-мат. наук

 Е.А. Зверева