

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации  
**Наздрачевой Татьяны Федоровны «Исследование адсорбционных процессов на базальных поверхностях каолинита и монтмориллонита методом инфракрасной спектроскопии»**,  
представленной на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика  
конденсированного состояния

Диссертация Наздрачевой Татьяны Федоровны «Исследование адсорбционных процессов на базальных поверхностях каолинита и монтмориллонита методом инфракрасной спектроскопии», посвящена исследованию процессов увлажнения каолинита и монтмориллонита водой и растворами хлорида натрия, а также влияния влажности этих минералов на их свойства. Каолинит и монтмориллонит относятся к классу алюмосиликатов, глинистых минералов, широко распространенных в природе и активно используемых в различных областях: в строительстве, фармацевтике, производстве материалов для различных отраслей промышленности. Проведенное исследование несомненно является **актуальным**.

Автору удалось обнаружить и интерпретировать зависимости ИК спектров исследованных минералов от степени их увлажнения, а также установить корреляцию спектральных изменений со структурно-механическими свойствами минералов. Интерпретация полученных спектральных данных проведена путем квантово-химического моделирования процессов адсорбции молекул воды и хлорида натрия на базальных поверхностях частиц минералов. Результаты, приведенные в диссертации, получены с использованием хорошо апробированных экспериментальных и теоретических методов и, несомненно, являются **достоверными и новыми**. Выводы, сделанные на их основе, вполне **обоснованы**.

**Практическая ценность** работы заключается, прежде всего, в разработке спектроскопических методов определения таких важных параметров материалов, как влажность на пороге пластичности и влажность на пороге текучести. Стандартные методы определения этих крайне важных характеристик материалов, применяемые сейчас, сложные, трудоемкие и продолжительные по времени, но при этом не обладают необходимой точностью результатов анализа. Предложенные автором спектральные методы определения пределов пластичности и текучести позволяют в значительной мере устранить недостатки стандартных методик и сэкономить время анализов.

К наиболее значимым научным результатам работы можно отнести следующее.

- Установлена корреляция между структурно-фазовым состоянием и строением слоистых алюмосиликатов различной влажности, с одной стороны, и положением и формой полос их ИК-спектров, относящихся к валентным и деформационным колебаниям групп Si-O и O-H – с другой.
- Показано, что ИК-спектры каолинита, монтмориллонита и их смеси несут информацию о пределах их пластичности и текучести; предложены спектральные методы определения этих параметров.
- Теоретическими методами установлены механизмы адсорбции молекул воды и хлорида натрия на базальных поверхностях алюмосиликатных частиц при увлажнении минералов водой и растворами NaCl.

Диссертация состоит из введения, 6 разделов, заключения, списка литературы из 75 наименований, списка публикаций автора из 7 наименований и двух приложений. Она изложена на 116 страницах, включает 57 рисунков и 4 таблицы.

Во **введении** сформулированы цель и задачи исследования, описаны объекты исследования, обоснованы актуальность работы, научная новизна и

практическая значимость основных результатов, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

**Первый раздел** диссертации представляет собой литературный обзор, посвящённый исследованиям адсорбционных процессов на базальных поверхностях алюмосиликатов. Описаны структурные особенности каолинита и монтмориллонита, приведены результаты экспериментальных и теоретических исследования их структуры и свойств. На основе обзора сформулированы цели, поставленные в работе.

Во **втором** разделе описаны экспериментальные и теоретические методы, использованные в работе. Проведено исследование точности и воспроизводимости результатов спектральных измерений. Показано, что максимальные расхождения в интенсивностях спектров от пяти независимо подготовленных образцов каолинита не превышают 2%.

Квантово-химическое моделирование процессов на чистых и увлажнённых базальных поверхностях алюмосиликатов проведено в рамках приближения теории функционала плотности (ТФП). Расчёты электронной и пространственной структуры проведены в кластерном приближении. Исследуемые кластеры включали ограниченные участки базальных поверхностей каолинита и монтмориллонита для сухих минералов и участки базальных поверхностей с адсорбированными молекулами. Допустимость применения кластерного приближения была проверена сравнением результатов расчёта плотности состояний валентной зоны кристалла каолинита, проведённых в кластерном приближении и для бесконечного кристалла. Проведенное сравнение позволило сделать вывод о достаточной точности кластерного приближения при решении задач исследования.

В **третьем** разделе показаны изменения в спектрах каолинита и монтмориллонита по мере формирования слоёв воды на поверхности глинистых частиц. Интерпретация обнаруженных изменений проведена на

основе кластерных расчетов в приближении теории функционала плотности. Рассчитаны энергии связи молекул воды при адсорбции на гидроксильной и силоксановой поверхностях каолинита и монтмориллонита и установлены наиболее энергетически выгодные расположения адсорбированных молекул. Расчет воспроизвел форму спектра и динамику изменения его формы при росте увлажненности.

В **четвёртом** разделе проанализированы изменения в ИК спектрах каолинита и монтмориллонита, а также их механической смеси в массовом соотношении 1:1 при разной влажности. Спектры исследуемых материалов представлены в виде суперпозиции спектров от базисных образцов, включающих спектры сухих минералов, воды и увлажненных образцов в широких интервалах влажности. Показано, что зависимости коэффициентов участия базисных спектров в спектрах увлажненных минералов от степени увлажнения имеют характерные особенности, позволяющие, определять пределы пластичности и текучести чистых минералов и их смесей спектральными методами.

В **пятом** разделе проанализированы изменения в спектрах растворов хлорида натрия с ростом концентрации соли. При теоретическом описании растворов предположено, что раствор NaCl можно представить как совокупность кластеров чистой воды, кластеров частично диссоциированных молекул NaCl и кластеров полностью диссоциированных сольватированных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Рассчитанные в таком предположении спектры растворов полностью воспроизвели изменения, наблюдаемые в ИК спектрах при росте концентрации NaCl.

В **шестом** разделе исследовано влияние увлажнения каолинита растворами NaCl. Показано, что при высыхании каолинита, предварительно увлажнённого солевыми растворами, его поверхность модифицируется за счёт адсорбции молекул NaCl, что приводит к изменению его свойств. С

помощью оптимизации геометрии системы «базальная поверхность + NaCl». найдены два энергетически выгодных расположения адсорбированной молекулы NaCl вблизи поверхности. Проанализировано и оценено влияние на ИК спектры процессов адсорбции и сольватации при увлажнении каолинита растворами соли.

По диссертации Наздрачевой Т. Ф. имеется ряд **замечаний**:

1. Раздел 1.4 литературного обзора называется “Механические свойства каолинита, монтмориллонита и функциональных материалов на их основе”, однако в самом разделе проводится обзор работ по адсорбции воды на базальных и краевых поверхностях каолинита и монтмориллонита, а информация о механических свойствах этих материалов не представлена.
2. В разделе 1.3 упоминается о том, что в работе использовалась теория функционала плотности, которая “базируется на использовании при расчёте электронной структуры  $N$ -частичной системы не многоэлектронной волновой функции системы, как, например, в методе Хартри - Фока, а распределения её электронной плотности”. Однако, в разделе 2.2, в котором описываются использованные в диссертации приближения и программы, теория функционала плотности не упоминается, вместо неё для расчёта геометрии кластеров используется приближение Хартри-Фока с учётом электронной корреляции по теории возмущений Мёллера - Плессета четвёртого порядка (MP4). Далее в разделе 3.2 говорится, что метод MP4 также использовался для расчёта энергии адсорбции молекул воды на поверхности каолинита. Упоминание об использовании ТФП встречается только в разделе 5.1 где она применяется для расчёта ИК-полос молекул воды. Таким образом, в работе остаётся не ясным, в каких случаях и для каких объектов используется приближение ХФ+MP4 или ТФП. Как известно,

метод МР4 является на порядок более трудоёмким, чем ТФП с современными обменно-корреляционными функционалами.

3. В работе не хватает подробного описания всех использованных теоретических приближений и методов с указанием исходных параметров для расчётов. Так, например, при использовании метода МР4 непонятно, какой именно базисный набор использовался при расчётах, в каких случаях и какой использовался псевдопотенциал. Также в работе не удалось найти информацию о том, какие теоретические методы и приближения использовались для расчёта ИК-спектров.
4. К техническим погрешностям текста можно отнести некоторые опечатки и грамматические ошибки.

Указанные замечания в части своей носят характер пожеланий, они не сказываются на общей положительной оценке диссертации, научной значимости основных полученных результатов и выводов, и не влияют на них.

#### **Заключение о соответствии диссертации установленным критериям**

Основные научные положения и выводы обоснованы, достоверны, имеют научную и практическую значимость. В публикациях они отражены с достаточной полнотой. Автореферат корректно отражает содержание диссертации.

Диссертация «Исследование адсорбционных процессов на базальных поверхностях каолинита и монтмориллонита методом инфракрасной спектроскопии» является завершённой научно-квалификационной работой, которая выполнена на высоком научном уровне и соответствует требованиям, предусмотренным пунктами 2.1 - 2.4, предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата физико-математических наук действующего «Положения о присуждении ученых степеней в ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", утвержденного Приказом № 66-ОД от 29.03.2025, а автор диссертации – Наздрачева Татьяна Федоровна – заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

06.10.2025

*Согласен на обработку моих персональных данных*

Ершов Игорь Владимирович,

кандидат физико-математических наук

по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния, доцент,

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»,

кафедра «Физика», доцент,

**официальный оппонент**

(Адрес: 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, д.1,

тел. 7 863 273 13 05 e-mail: [iershov@donstu.ru](mailto:iershov@donstu.ru))

Ученый секретарь Ученого совета



Анисимов В.Н.