

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Наздрачевой Т.Ф. «Исследование адсорбционных процессов на базальных поверхностях каолинита и монтмориллонита методом инфракрасной спектроскопии» посвящена исследованию механизмов адсорбции воды и ионов на поверхностях частиц алюмосиликатов, а также разработке методов диагностики состояния конструкционных материалов, а именно увлажненных глин на основе каолинита и монтмориллонита, на основании сведений об инфракрасных (ИК) спектрах. ИК спектроскопии обладает рядом преимуществ, связанных с её доступностью в лабораторных условиях, сочетаемой с высокой чувствительностью к атомному строению материалов.

Для исследования ИК спектров автором применён метод базисного разложения спектров, который выгодно отличается своей детерминированностью по сравнению с широко используемым методом подгонки линейной комбинацией спектров. Сильной стороной диссертационного исследования является привлечение методов первопринципного моделирования для интерпретации экспериментальных ИК спектров ряда глин, отличающихся составом, влажностью и наличием примесей соли. Использование такой комбинации методов для изучения процессов адсорбции воды на поверхностях каолинита и монтмориллонита

на атомном уровне является **актуальной** задачей в области физики конденсированного состояния.

Практическая значимость обусловлена выбором объектов исследования – глин, имеющих важную конструкционную значимость и связана со сложностью и длительностью традиционных методов определения параметров пластичности материалов, которые критически влияют на свойства конечного изделия.

Достоверность полученных результатов и выводов обусловлена использованием регулярно поверяемого оборудования, включая лабораторный спектрометр Alpha (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany). Для оценки чувствительности спектров автор многократно измерял их для выбранных образцов. В пользу достоверности результатов свидетельствует также использование современных апробированных программ компьютерной алгебры (LSADS / IMSL) и первопринципного моделирования (FireFly). Также достоверность подтверждается надёжностью источника получения образцов (The Clay Minerals Society). Дополнительно, результаты работы автора опубликованы в высокорейтинговых реферируемых научных журналах и доложены на всероссийской научной конференции, а спектроскопический метод определения пределов пластичности и текучести материалов запатентован в РФ.

Автором получен ряд **новых научных результатов**. К наиболее значимым относятся следующие:

1. Установлена зависимость формы полосы валентных колебаний воды в ИК спектрах каолинита и монтмориллонита от влажности образцов, что позволяет определять влажность материалов спектроскопическими методами.
2. Разработан эффективный способ определения состава образцов, основанный на оригинальном методе разложения ИК спектров на базисные компоненты
3. Установлены механизмы адсорбции молекул воды и ионов раствора

- хлорида натрия на базальных поверхностях каолинита и монтмориллонита
4. Разработаны эффективные спектроскопические методы определения параметров пластичности материалов, которые могут представить альтернативу трудоёмким стандартным методам.
 5. Показано, что при увлажнении каолинита растворами хлорида натрия процессы адсорбции молекул воды на базальных поверхностях минерала и формирования сольватных оболочек ионов конкурируют, при этом сольватация ионов раствора препятствует адсорбции воды.

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

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, а также сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту. Показана научная новизна, обоснованы достоверность, теоретическая и практическая значимость основных результатов и выводов, отмечен личный вклад автора на всех этапах работы над диссертацией.

Первый раздел представляет собой краткий литературный обзор, посвящённый исследованиям адсорбционных процессов на базальных поверхностях алюмосиликатов. Описаны основные экспериментальные и теоретические методы проведённых исследований. Отмечена существенная проблема, связанная с особенностями увлажнения глинистых грунтов, используемых в строительстве, заключающаяся в возможности их набухания, что делает исследование механизмов увлажнения алюмосиликатных материалов крайне актуальной задачей.

Во втором разделе описаны экспериментальные и теоретические методы, использованные в работе. Проведено исследование точности и воспроизводимости результатов спектральных измерений. Обосновано применение кластерного моделирования в рамках ТФП приближения.

В третьем разделе исследованы изменения в спектрах каолинита и монтмориллонита по мере роста их влажности и формирования слоёв воды на поверхностях частиц минералов. Механизмы, приводящие к изменениям в спектрах по мере роста влажности образцов интерпретированы с помощью кластерных ТФП расчётов. Рассчитаны средние энергии адсорбции молекул воды на гидроксильной и силоксановой поверхностях каолинита.

В четвёртом разделе исследованы изменения в ИК спектрах каолинита и монтмориллонита, а также их механической смеси в массовом соотношении, происходящие при увеличении влажности образцов. Спектры материалов представлены в виде суперпозиции базисных спектров сухих минералов, воды и минералов стандартных влажностей в широких диапазонах. Показано, что анализ коэффициентов участия базисных спектров в спектрах исследуемых материалов может быть применён для спектроскопического определения пределов пластичности и текучести материалов.

В пятом разделе проанализированы спектры воды и растворов хлорида натрия максимальной и 50% концентрации. Изменения в спектрах с ростом концентрации NaCl объяснены в модели, рассматривающей раствор, как совокупность кластеров чистой воды, а также кластеров частично и полностью диссоциированных молекул NaCl.

В шестом разделе исследованы процессы, происходящие при увлажнении каолинита растворами NaCl. Показано, что процесс адсорбции молекул воды на базальных поверхностях каолинита и процесс образования молеку-

лами воды сольватных оболочек вокруг ионов растворенной соли конкурируют друг с другом, и сольватация затрудняет адсорбцию молекул воды.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в работе.

Работа Наздрачевой Т.Ф. оставляет весьма положительное впечатление, но вместе с тем, к работе имеется несколько замечаний:

1. На рисунке 2.6 сравниваются плотности состояний, рассчитанных для бесконечного кристалла и для кластера. Из сопоставления делается вывод, о том, что «в кластерном подходе ширина валентной зоны больше, однако хорошо воспроизводится запрещённая зона» и отмечается общее согласие результатов. Однако имеются качественные отличия в форме валентной зоны, которые не обсуждаются.
2. При построении атомных моделей смоченных базальных поверхностей каолинита представлено по одной модели на каждую величину влажности. Однако, как отмечает автор, имеется несколько неэквивалентных позиций адсорбата («над стороной шестиугольника» и «над вершиной шестиугольника»), и это должно приводить к гораздо большему числу комбинаций размещений молекул и большему числу моделей для одной величины влажности.
3. В диссертации построены атомные модели воды, содержащие несколько молекул (до девяти), в которую затем добавляется пара атомов натрия и хлора. Однако, известно, что вода характеризуется не только жёсткостью (солями), но и растворенными газами и индексом рН. Могут ли подобные, не рассмотренные параметры растворителя повлиять на выводы диссертационного исследования?
4. К работе также имеется ряд технических замечаний:

На стр. 11 переставлены местами слова «Каолинитовые глины относительно набухают слабо ...». Должно быть «слабо набухают».

На стр. 30 сказано, что на рис. 2.6 рассчитанные плотности состояния сравниваются с опубликованными в работе [32], а в подписи к рис. 2.6 указано, что данные взяты из работы [33]. Видимо, допущен сбой нумерации ссылок.

На стр. 32 в подписи к рис. 3.1 сказано, что спектр воды приведён штриховой линией, однако такой линии нет на рисунке. Найти спектр воды на этом рисунке удаётся по косвенным признакам.

На стр. 46 неожиданный разрыв предложения «Различие может быть обусловлено деталями моделирования и точностью потенциалов, используемых в расчётах. проводились методами ТФП [31, 33] и МД [33].»

Перечисленные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации Наздрачевой Татьяны Федоровны. Эта работа является завершённым исследованием, прошедшей всестороннюю апробацию. Ряд результатов работы получены при выполнении гранта РНФ и гранта РОСЖЕЛДОР, предоставленных на жёсткой конкурсной основе

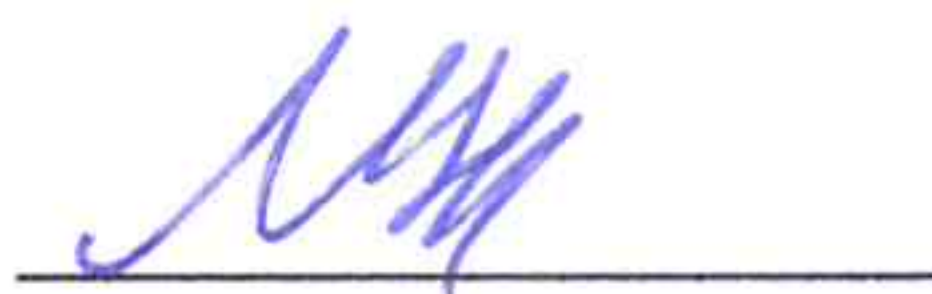
Автореферат полностью отражает основные результаты диссертации, которые опубликованы в 5 статьях российских и международных рецензируемых журналах. Диссертация «Исследование адсорбционных процессов на базальных поверхностях каолинита и монтмориллонита методом инфракрасной спектроскопии» является завершённой научно-квалификационной работой, которая выполнена на высоком научном уровне и соответствует требованиям, предусмотренным пунктами 2.1 - 2.4, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук действующего «Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", утверждённого Приказом № 66-ОД от 29.03.2025, а её автор - Наздрачева Татьяна Федоровна - заслуживает присуждения ей искомой учёной степени

кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

09 октября 2025

Я согласен на обработку моих персональных данных:

Официальный оппонент



Авакян Леон Александрович,

доктор физико-математических наук по специальности

01.04.15 Физика и технология наноструктур,

атомная и молекулярная физика,

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,

физический факультет,

кафедра теоретической и вычислительной физики,

профессор

Личную подпись Авакяна Л.А.

удостоверяю

Ученый секретарь

Южного федерального университета

Михайленко О.С.



Адрес места работы: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5;

e-mail: laavakyan@sfnedu.ru; тел.: +7 918 563 08 54