ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию Архипина Анатолия Сергеевича на тему «Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа А.С. Архипина посвящена изучению свойств некристаллических фаз на основе оксидов кальция и алюминия, допированных оксидами магния и титана. При выполнении работы использован комплекс физико-химических методов, позволяющих определить ключевые структурные, термодинамические и реологические характеристики исследованных стекол. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами молекулярно-динамического моделирования.

Оценивая **актуальность** диссертационного исследования, следует выделить два аспекта – материаловедческий и геохимический.

С точки зрения материаловедения наиболее интересна использованная автором методология изучения рассматриваемых систем. Концентрационные области объектов исследования выбраны таким образом, чтобы можно было выявить корреляции между измеряемыми физико-химическими свойствами стекол и концентрационными изменениями компонентов рассматриваемых систем. Автором проведено моделирование физико-химических свойств стекол в системах CaO-Al_2O_3-TiO_2 и CaO-MgO-Al_2O_3 методом молекулярной динамики и сделан вывод о степени достоверности полученных результатов.

Результаты изучения термодинамических свойств стекол представляют особый интерес для решения современных задач геотермобарометрии, так как позволяют восстанавливать по известным значениям термодинамических функций кристаллических и аморфных фаз условия их образования в процессах формирования планетарных пород.

Анализ содержания работы. Диссертационная работа имеет традиционную структуру: она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной и расчётной частей, основных результатов работы, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Основной текст представлен на 115 страницах, в диссертации 46 рисунков и 22 таблицы. Список цитируемых литературных источников включает 144 наименования. Объем Приложения – 19 страниц; в нем представлены исходные экспериментальные данные в виде таблиц, демонстрация оптимизированных параметров потенциала Борна-Майера-Хаггинса для MgO в виде рисунков; результаты расчета структурных

свойств стекол в исследуемых системах с помощью метода классической молекулярной динамики.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, перечислены объекты исследования, сформулированы цель и задачи, охарактеризована научная новизна, практическая и теоретическая значимость диссертации.

Обзор литературы включает три раздела. Во вводной части главы представлены общие сведения об аморфном состоянии вещества. В первом разделе подробно рассмотрены структурные и физико-химические свойства кристаллических и аморфных фаз двухкомпонентной системы CaO-Al_2O_3. В следующем разделе кратко рассмотрены трехкомпонентные системы CaO-Al_2O_3-TiO_2 и CaO-MgO-Al_2O_3. На основании анализа литературных данных сделан вывод, что стекла в системе CaO-Al_2O_3 изучены достаточно полно с точки зрения структуры, но при этом сведения о термодинамических свойствах фрагментарны, не систематичны и представлены для ограниченного диапазона составов. Для систем большей компонентности структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз в рассматриваемых системах изучены весьма фрагментарно.

Следующая глава посвящена описанию экспериментальной части работы. В отдельных разделах главы приведены сведения о использованных реактивах, пояснен выбор составов изучаемых объектов, подробно описаны методы синтеза, характеристики состава и структуры стекол. Так, в разделе «Структурные свойства» приведена информация об исследованиях локального окружения атомов Ca, Al и Ti методом K-edge XANES-спектроскопии, в разделе «Термодинамические свойства» содержатся сведения об экспериментальных методах для определения термодинамических свойств стекол, таких как теплоемкость, энтальпия образования и мольный объем (плотность). Методики измерений отрабатывались на модельном объекте – стекле, содержащем $(CaO)_{0.501}(Al_2O_3)_{0.098}(SiO_2)_{0.401}$. В разделе «Реологические свойства» описан эксперимент по определению температуры стеклования стекол, а также вязкости в окрестности температуры стеклования.

При выполнении диссертационной работы Архипин А.С. использовал разнообразные инструментальные методы исследования, такие как адиабатическая вакуумная калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, калориметрия сброса и растворения, XANES-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, высокотемпературная вискозиметрия. Успешное привлечение значительного числа экспериментальных методов при проведении настоящего исследования наглядно иллюстрирует высокий уровень общей физико-химической подготовки диссертанта.

Описанию расчетной части работы посвящено два раздела. Во вводной части представлены общие сведения о методе классической молекулярной динамики, обоснован выбор межчастичного потенциала взаимодействия, обозначены основные этапы расчетной части работы. Далее в первом разделе описана методика оптимизации и валидации параметров потенциала взаимодействия для MgO. В следующем разделе представлены методики расчета КЧ Ca, Mg, Al и Ti, а также изобарной теплоемкости, энтальпии образования и плотности стекол, образованных CaO, MgO, Al_2O_3 и TiO_2.

Обсуждение результатов проведенного исследования построено по принципу повышения сложности изучаемых систем. В первую очередь рассмотрены все исследованные свойства аморфной фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$. Показано, что XANES спектры для атомов Ca и Al идентичны спектрам, имеющимся в литературе. Наблюдается соответствие значений плотности и температуры стеклования в пределах погрешности эксперимента в образцах стекол в рассматриваемой системе с величинами, принятыми в литературе. Следует подчеркнуть, что температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропия и энтальпия образования из оксидов при температуре 298 К для стекла, содержащего $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, определены впервые.

При изучении структурных и физико-химических свойств трехкомпонентных стекол в системе CaO-Al_2O_3-TiO_2 диссертант варьировал содержание TiO_2 при CaO/Al_2O_3 = 12/7, молярных долей, соотношение CaO/Al_2O_3 при приблизительно фиксированном количестве TiO_2 и рассматривал замещение одного или двух атомов Al на Ti в стекле исходного состава. В трехкомпонентной системе CaO-MgO-Al_2O_3 автор рассматривал замещение атомов Ca на атомы Mg в стекле состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ вплоть до 4 атомов магния в составе. Полученные экспериментальные данные о физико-химических свойствах рассматриваемых систем сопоставлены с аналогичными результатами, найденными при моделировании методом молекулярной динамики.

Из наиболее интересных полученных результатов следует отметить следующие выявленные закономерности:

- изменение состава стекол в результате допирования матрицы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ оксидом титана или замещения алюминия на титан приводит к аналогичным эффектам: уменьшению температуры стеклования и вязкости стекла, повышению плотности, независимости теплоемкости стекол в исследованной области составов и отрицательным отклонениям энтальпии смешения от идеального поведения при 298 К;
- уменьшение соотношения CaO/Al_2O_3 при постоянном количестве TiO_2, выраженных в молярных долях, и замена CaO на MgO в стекле состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ приводит к увеличению соотношения числа мостиковых атомов кислорода Q^4/Q^2;

уменьшение соотношения CaO/Al_2O_3 при постоянном количестве TiO_2 приводит к уменьшению КЧ (Ca) и росту КЧ (Ti), увеличению температура стеклования, вязкости и теплоемкости стекла; в то время как замена CaO на MgO в стекле $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ приводит к понижению плотности и температуры стеклования, увеличению энтальпии образования из оксидов при температуре 298 К и в пределах погрешности не влияет на значения теплоемкости стекол выше 370 К.

Бесспорным достоинством работы Архипина А.С. является сочетание экспериментальных и теоретических исследований с привлечением метода молекулярной динамики. Автором диссертации показано, что метод классической молекулярной динамики с потенциалом Борна–Майера–Хаггинса позволяет адекватно описать координационные числа Ca и Mg, а также теплоемкость стекол в изученных тройных системах; для таких свойств, как определение КЧ (Al) и КЧ (Ti), плотность и энтальпии образования из оксидов, причем при варьировании концентрации оксидов наиболее достоверно воспроизводятся только общие закономерности изменения указанных свойств.

Теоретическая и практическая значимость. Обобщая результаты диссертационной работы, следует подчеркнуть значительный объем выполненных экспериментальных и расчетных исследований, среди которых наиболее значимыми являются следующие:

- синтез образцов стекол и характеризация ближайшего окружения атомов в стеклах, не содержащих традиционных стеклообразующих оксидов;
- определение термодинамических свойств рассматриваемых стекол с привлечением различных взаимодополняющих термохимических методов экспериментальных исследований, что позволяет отнести полученные величины к категории «рекомендуемых» по классификации ИЮПАК;
- определение реологических свойств изученных стекол и выявленная корреляция этих свойств с результатами структурных исследований;
- оценка возможностей использования молекулярно-динамических расчетов для предсказания свойств стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$.

Новизна исследования определяется следующими основными факторами:

- получением новых структурных и физико-химических свойств кальциевоалюминатных стекол,
- разработкой методологических подходов к изучения рассматриваемых объектов исследования,
- выявлением корреляций между составом, структурой и свойствами стекол, значимых для целенаправленного выбора оптимальных составов стекол с заданными физико-химическими свойствами.

Значения отдельных измеренных величин сопоставлены с результатами, полученными при моделировании методом молекулярной динамики. Это позволяет сделать убедительные выводы о целесообразности применения использованного автором расчетно-теоретического подхода для оценки физико-химических свойств стекол, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана. Привлечение значительного числа экспериментальных методов при выполнении работы, определение физико-химических свойств ряда стекол независимыми экспериментальными методами, современные подходы при обработке результатов, сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе, интерпретация экспериментальных наблюдений с использованием теоретических основ физической химии определяют **достоверность полученных результатов** и обоснованность выводов, сделанных на их основе**. Рекомендации и выводы** диссертационной работы логичны и строго аргументированы, имеют научную и практическую значимость, **положения**, выносимые на защиту, **вполне обоснованы**.

Работа написана лаконично, но представленной информации достаточно для ее критического анализа. В целом, диссертация Архипина А.С. производит очень хорошее впечатление, однако, как и в случае любой другой объемной и разноплановой работы, при ее рассмотрении есть ряд **вопросов и замечаний**, перечисленных ниже:

1. Из текста диссертации не вполне ясны области стеклообразования рассматриваемых систем. Не вполне ясно, как полученные Автором данные о существовании областей стеклообразования в изученных системах соответствуют областям стеклообразования, идентифицированным ранее другими исследователями.
2. Объектами диссертационного исследования являются стекла, но для одного образца, содержащего $C_{12}A_7$, в литературе приведены данные для кристаллического аналога. Возможно ли сопоставить термодинамические свойства кристаллической и стеклообразной фаз, а также какие выводы могут быть сделаны из такого сопоставления?

Указанные замечания не умаляют высокой значимости полученных результатов, оригинальность и достоверность которых не вызывает сомнений. Выводы и рекомендации работы вполне обоснованы. Автореферат и публикации отражают содержание диссертации. Работа апробирована на высоком научном уровне, ее результаты представлены в виде устных докладов на шести профильных отечественных и международных конференциях, а также опубликованы в четырех статьях в Российских и международных журналах из «Белого списка».

Диссертация Архипина Анатолия Сергеевича «Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами каль-

ция, магния, алюминия и титана» по своей научной новизне, объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости полностью соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, и пп.2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степенней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор диссертации Архипин Анатолий Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:
доктор химических наук, специальность 02.00.04 «Физическая химия»,
академик РАН, профессор, профессор ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный университет»

_____ Столярова Валентина Леонидовна

тел. (812) 363-67-22
e-mail: v.stolyarova@spbu.ru
Россия, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., д. 7-9

Личную подпись
Столяровой В.Л.
удостоверяю

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА
УК ГУОРП О.С. СУВОРОВА
15.05.2025

Сведения об официальном оппоненте
по диссертационной работе Архипина Анатолия Сергеевича
«Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. – Физическая химия (Химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Столярова Валентина Леонидовна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04 «Физическая химия»
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук.Химические науки
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Занимаемая должность	профессор ФГБОУ ВО СПбГУ
Почтовый индекс, адрес	199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
Телефон	+7 (812) 363-67-22
Адрес электронной почты	v.stolyarova@spbu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. Thermal stability of hafnia-containing ceramics for high temperature coatings. // Acta Astronautica. 2025. V.229. P. 866-873 DOI: 10.1016/j.actaastro.2025.02.007 2. Евстропьев С. К., Булыга Д. В., Шашкин А. В., Дукельский К. В., Столярова В. Л., Манукян Г. Г., Князян Н. Б. Фотостимулированные процессы в стеклах и стеклокристаллических материалах системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, модифицированных диффузией серебра. // Химический журнал Армении. 2024. Т. 77. N 1. С. 6-20. DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-6 IF=0.123 3. Stolyarova, V. L., Shilov A. L., Lopatin S. I., VorozhtcovV. A., Yurchenko D. A., KnyazyanN. B. Manukyan G.G.. High-temperature mass spectrometric study and modeling of ceramics based on the $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ system. // Rapid Communications in Mass Spectrometry 2023. V. 37, N. 3, e9433. 4. Stolyarova, V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Selyutin A. A., Shugurov S. M., Shilov A. L., Stolyarov V.A., Almjashev V.I.. Mass spectrometric

	study and modeling of the thermodynamic properties of $SrO-Al_2O_3$ melts at high temperatures. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2023. V. 37, N. 5, e9459. 5. Evstropiev S. K., Yurchenko D. A., Stolyarova V. L., Knyazyan N. B., Manukyan G. G., Shashkin A. V. Some features of the surface modification of $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ glass and glass ceramics by Ag diffusion. // Ceramics International. 2022. V. 48. N 17. P. 24517-24522. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.05.090 6. Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И., Альмяшев В.И., Ворожцов В.А., Столярова В.Л. Прогнозирование ликвидуса четверной системы оксидов титана, алюминия, кремния, циркония. // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 3. С. 343–349. DOI: 10.31857/S0132665121060366 7. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shemchuk D.V., Shilov A.L., Lopatin S.I., Almjashev V.I., Shuvaeva E.B., Kirillova S.A. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ system and modeling. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2022. V. 36. N 19. P. e9359. DOI: 10.1002/rcm.9359 8. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shemchuk D.V., Lopatin S.I., Bogdanov O.A. High Temperature Mass Spectrometric Study of the $TiO_2-Al_2O_3$ System. // Russian Journal of General Chemistry. 2021. V. 91. N 10. P. 1999-2007. DOI: 10.1134/S107036322110011X 9. Vorozhtcov V.A. Stolyarova V.L., Semiempirical Methods for calculating liquidus temperatures in Oxide Systems. // Technical Physics. V. 66. N 6. P. 872-882. 10. Yurchenko D., Evstrop'ev S., Shashkin A., Knyazyan N., Manukyan G., Stolyarova V.L. Modification of the $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ Glass by Silver diffusion for the formation of Luminescent Molecular Clusters. // Doklady Chemistry. 2021. V. 499. N 2. P. 159-162. DOI: 10.1134/S0012500821080048

Официальный оппонент:
профессор ФГБОУ ВО СПбГУ, доктор химических наук, академик РАН, профессор
Столярова Валентина Леонидовна

15.09.2025

Личную подпись Столяровой В.Л. удостоверяю.

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА
УК ГУОРП О.С. СУВОРОВА
15.09.2025