

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Марченко Екатерины Игоревны
«Атомистическое и квантово-химическое моделирование кристаллических структур
и физических свойств мантийных фаз переменного состава»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 25.00.05 - Минералогия, кристаллография

Диссертационная работа Марченко Екатерины Игоревны посвящена изучению кристаллической структуры и физических свойств ряда силикатных минералов в условиях экстремальных давлений и температур мантии Земли на основе вычислительного эксперимента методами полуэмпирического атомистического и неэмпирического квантовохимического моделирования; особое внимание уделено исследованию влияния химического состава и распределения катионов по позициям на структуру и свойства мантийных фаз. Решаемые вопросы установления закономерностей состав-структура-свойство в зависимости от Р,Т-условий несомненно актуальны как с позиций минералогии и термодинамики минералов, так и химического материаловедения. Практическая важность определяется предсказательной возможностью вычислительных методов для разработки функциональных материалов с заданными свойствами. Тема работы соответствует специальности 25.00.05 - Минералогия, кристаллография в области химических наук.

В автореферате достаточно полно отражены полученные Е.И.Марченко новые научные результаты и обоснованы защищаемые положения. В частности, на примере ортофосфатов редкоземельных элементов, иттрия и плутония убедительно продемонстрирована предсказательная возможность созданного набора потенциалов межатомного взаимодействия для полуэмпирических расчетов структуры и свойств твердых растворов. С помощью данного набора автором на основе сравнительного анализа различных схем изоморфизма выполнены теоретические оценки изоморфной емкости предполагаемых главных нижнемантийных минеральных фаз CaSiO_3 и MgSiO_3 по ряду примесных элементов (натрий, калий, хром, редкоземельные элементы) в зависимости от давления. К числу важных результатов работы, по мнению рецензента, следует отнести выполненную оптимизацию потенциалов $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}$ и $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ и успешные расчеты на их основе структуры и упругих свойств твердых растворов скиагит – Fe-мэйджорит; результаты подобных расчетов с переменнo-валентными ионами железа часто востребованы для интерпретации экспериментальных данных спектроскопии минералов. Большой интерес представляет также выполненное Е.И.Марченко моделирование структуры Fe-мэйджорита при варьировании распределения катионов по позициям, показавшее возможность определения типа предпочтительного катионного упорядочения. Для системы Ca-Al-O автором установлена возможность существования минеральных фаз с новыми кристаллическими структурами; уточнена фазовая диаграмма CaAl_2O_4 при Р-Т-условиях мантии Земли, что имеет фундаментальное значение. Достоверность полученных результатов подтверждена согласием данных моделирования различными методами между собой, а также сопоставлением с экспериментальными данными в тех случаях, когда таковые имеются.

По содержанию автореферата есть несколько вопросов:

1. Чем обосновано применение набора расчетных потенциалов, оптимизированных на примере кристаллических структур фосфатов, для моделирования частично ионных структур из других классов химических соединений, в том числе оксидных и силикатных фаз?

2. В тексте автореферата отсутствуют пояснения по методике численных оценок упорядочения катионов в твердых растворах. Является ли параметр χ^2 , отражающий степень близости распределения катионов к случайному в конкретных (генерируемых программой Binar [Eremin et al., 2008]) атомных конфигурациях, однозначной характеристикой частичного упорядочения?

3. Какие экспериментальные данные могут быть использованы для подтверждения полученных автором теоретических кристаллических структур в мантийных условиях? Есть ли в литературе какие-либо данные, полученные в экспериментах *in situ* в условиях высоких давлений?

Работа Марченко Екатерины Игоревны представляет собой законченное исследование, которое вносит вклад в понимание структуры и физических свойств минералов и их твердых растворов в зависимости от внешних P,T-условий; в работе получены новые результаты, представляющие научную значимость и практическую ценность. По материалам диссертации опубликовано (или принято в печать) пять статей в рецензируемых журналах; результаты прошли апробацию на Всероссийских и международных конференциях.

Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Марченко Екатерина Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 25.00.05 - Минералогия, кристаллография.

10 апреля 2019 г.

Щапова Юлия Владимировна,

Кандидат физико-математических наук, доцент,

Ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией физических и химических методов исследования минерального вещества, Институт геологии и геохимии Уральского отделения Российской академии наук

620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15

<http://www.igg.uran.ru/>

shchapova@igg.uran.ru

+7(343)287-90-27

Я, Щапова Юлия Владимировна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Ю.В.Щапова