

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.002.01 НА БАЗЕ
Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 24 февраля 2021 г., № 1

о присуждении Закирьянову Дмитрию Олеговичу, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Неэмпирические расчеты температур плавления, коэффициентов теплопроводности и локальной структуры галогенидных и оксигалогенидных расплавов» по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» принята к защите 17 декабря 2020 г., протокол № 14, диссертационным советом Д 004.002.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Закирьянов Дмитрий Олегович 1993 года рождения, в 2016 году окончил ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ); в 2020 г. окончил аспирантуру ИВТЭ УрО РАН; работает младшим научным сотрудником лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – Ткачев Николай Константинович, доктор химических наук, заведующий лабораторией расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

Марков Вячеслав Филиппович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Химико-технологического института УрФУ,

Рыльцев Роман Евгеньевич, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией неупорядоченных систем Института металлургии УрО РАН *дали положительные отзывы на диссертацию.*

Ведущая организация ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, в своём положительном отзыве, подписанном ведущим научным

сотрудником лаборатории квантовой химии и спектроскопии, кандидатом химических наук Еняшиным Андреем Николаевичем и главным научным сотрудником той же лаборатории, доктором физико-математических наук Медведевой Надеждой Ивановной, указала, что диссертационная работа вносит весомый вклад в теоретическое развитие представлений о структуре и физико-химических свойствах простых и многокомпонентных галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов, широко используемых в технологических процессах.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, в том числе 13 работ по теме диссертации, из них **8 статей** в рекомендованных ВАК научных журналах, 5 публикаций в материалах конференций.

Наиболее значимые научные работы:

1. **Zakiryanov D.O.**, Zakiryanova I.D., Tkachev N.K. Study of local structure and ion dynamics in $\text{GdCl}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ and $\text{KCl} - \text{GdCl}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ melts: In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular dynamics // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 301. – P. 112396. (Доля авторского вклада 40%).

2. **Zakiryanov D.O.**, Tkachev N.K. Local structure and vibrational properties of molten lead halides PbX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) from ab initio molecular dynamics // Computational and Theoretical Chemistry. – 2019. – V. 1156. – P. 20-24. (Доля авторского вклада 75%).

3. **Zakiryanov D.O.**, Kobelev M.A., Tkachev N.K. Melting properties of alkali halides and the cation-anion size difference: A molecular dynamic study // Fluid Phase Equilibria. – 2020. – V. 506. – P. 112369. (Доля авторского вклада 35%).

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Кандидат физико-математических наук **Чернышев В.А.**, доцент кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем УрФУ, г. Екатеринбург. Сделаны замечания:

- Нет информации о программе, использованной для ab initio расчетов.

2. Доктор химических наук **Викторов А.И.**, профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного университета:

- Скупое описание и обсуждение данных, приведенных на рис. 1.

- Присутствуют технические огрехи в оформлении автореферата.

3. Доктор физико-математических наук **Крылов А.С.**, профессор кафедры математической физики МГУ имени М.В. Ломоносова:
- Не оценена изотропия радиальных функций для небольшого кластера.
 - Не мал ли кластер в 24 формульные единицы для квантовых расчетов?
 - Как обеспечивалось сохранение энергии при неравновесной динамике?
4. Доктор физико-математических наук **Гафуров М.М.**, заведующий Аналитическим центром коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, г. Махачкала:
- Не указана программа для квантовых расчетов.
 - На рис. 1 не приводятся данные для RbBr и CsBr, с чем это связано?
5. Кандидат химических наук **Чернова О.В.**, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств Вятского государственного университета, г. Киров:
- Не везде указаны единицы измерения.
 - Нет расшифровки обозначения ΔE .
6. Доктор химических наук **Кушхов Х.Б.**, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета имени Х.М. Бербекова, г. Нальчик:
- Не раскрыто в какой аппроксимации проводились расчеты методом MP2.
 - Не объясняется заметное завышение температур плавления LiBr и LiI.
 - Не объяснен выбор функционала PBE.
 - Коэффициенты самодиффузии для $GdCl_3$ не сопоставлены с литературой.
7. Доктор химических наук **Сафонова Л.П.**, главный научный сотрудник лаборатории “Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов” Института химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, г. Иваново:
- Не указано какими программными продуктами пользовались при расчетах.
8. Доктор химических наук **Хохряков А.А.**, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии металлургических расплавов Института металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург:
- Не раскрыт физический смысл параметра δ .
 - Почему разнятся частоты кластера $PbCl_2$ и частоты VDOS его расплава?

9. Доктор химических наук **Шабанов О.М.**, профессор кафедры физической и органической химии Дагестанского государственного университета, г. Махачкала:

- Расчет намного отличается от эксперимента для температуры плавления LiI.

10. Доктор химических наук **Кондратюк И.М.**, профессор кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета:

- Нет сравнения фазовой диаграммы LiCl-KCl с экспериментом.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Оппоненты являются признанными специалистами в области химических равновесий в растворах и химической кинетики (В.Ф. Марков), теоретических исследований структуры и динамических свойств топологически неупорядоченных систем (Р.Е. Рыльцев). В ведущей организации на базе лаборатории квантовой химии и спектроскопии имени А.Л. Ивановского развивается научная школа по изучению электронной структуры и свойств конденсированных сред с применением первопринципных методов моделирования (В.А. Кузнецов, А.Н. Еняшин, Н.И. Медведева).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработан не требующий эмпирических параметров способ определения физико-химических свойств солевых расплавов, сочетающий квантово-химические подходы с молекулярно-динамическим моделированием;

предложено универсальное соотношение для расчета коэффициента теплопроводности галогенидов щелочных металлов вблизи температуры плавления, в котором впервые учитываются отдельные вклады колебаний катиона и аниона;

доказана возможность *ab initio* оценки локальной структуры и характеристических частот колебательных спектров галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов, содержащих катионы кальция, свинца и гадолиния.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

доказана перспективность рассчитанных неэмпирических параметров парных взаимодействий ионов галогенидов щелочных металлов, с помощью которых впервые описано влияние различия в размерах катиона и аниона на температуры

плавления, а также вычислены на основе учета микроскопических взаимодействий коэффициенты теплопроводности;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс классических и квантовых методов, включающих теорию возмущений Меллера-Плессе для расчета парных потенциалов, и теорию функционала электронной плотности для изучения локальной структуры расплавов с многозарядными ионами в комбинации с молекулярной динамикой;

изложены аргументы в пользу формирования в расплавах $Pb_3O_2X_2$ ($X = Cl, Br, I$) и $GdCl_3-Gd_2O_3$, $KCl-GdCl_3-Gd_2O_3$ ассоциаций катионов вокруг кислорода [...-O-Pb₂-O-Pb₂-...] и [OGd₃] соответственно.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

определены неэмпирическим методом параметры парных потенциалов в галогенидах щелочных металлов, с помощью которых можно проводить молекулярно-динамические расчеты физико-химических свойств как индивидуальных солей, так и многокомпонентных систем, использующихся в качестве сред при переработке отходов ядерного цикла, разделения и получения редкоземельных элементов;

представлены оценки параметров локальной структуры и коэффициентов самодиффузии ионов в галогенидных и оксигалогенидных расплавах, содержащих ионы свинца и гадолиния, которые могут быть полезны для оптимизации процессов получения редкоземельных металлов и переработки техногенных свинецсодержащих отходов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с использованием физически обоснованных и широко используемых научным сообществом методов теории функционала электронной плотности, молекулярной динамики, а также хорошо апробированных программных пакетов ORCA, CP2K, LAMMPS;

установлено количественное совпадение вычисленных ab initio величин с имеющимися в литературе экспериментальными данными для коэффициентов

теплопроводности галогенидов щелочных металлов (Y. Nagasaka), структуры расплава $GdCl_3$ (Y. Okamoto), колебательных частот расплавов (V. Dracopoulos).

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, участии в постановке задач, определении оптимальных условий и параметров моделирования, проведении расчетов, анализе и обработке всего массива расчетных данных, в интерпретации и обсуждении полученных результатов, написании статей.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.04 – «Физическая химия»** в работе изучены количественные взаимодействия между химическим составом, структурой и свойствами расплавленных галогенидов, содержащих ионы щелочных металлов, свинца, гадолиния и кислорода.

Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решены важные для развития физической химии солевых и оксидно-солевых систем научные задачи: предложена теоретическая интерпретация зависимости температуры плавления и коэффициентов теплопроводности галогенидов щелочных металлов от химического состава, впервые получены данные об особенностях строения содержащих ионы свинца, гадолиния и кислорода галогенидных расплавов, которые могут служить средами для эффективных технологий переработки отходов свинца и получения редкоземельного металла.

Полученные результаты рекомендуются для применения таким организациям, как Институты высокотемпературной электрохимии и металлургии УрО РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Уральский федеральный университет, МГУ, Санкт-Петербургский, Кабардино-Балкарский, Дагестанский и Вятский государственные университеты, Самарский государственный технический университет.

На заседании **24 февраля 2021 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Закирьянову Д.О.** ученую степень кандидата **химических** наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человека, из них **9** докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **26** человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – **17**, «против» – **0**, недействительных бюллетеней – **4**.

Председатель диссертационного совета

Зайков Юрий Павлович

Ученый секретарь диссертационного совета

Кулик Нина Павловна

25 февраля 2021 г.

