

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.045.01 НА БАЗЕ
ФГБУН ИНСТИТУТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРО РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 30 ноября 2022 г., № 15

о присуждении Давыдову Александру Георгиевичу
ученой степени кандидата химических наук

Диссертация «Влияние поляризационных взаимодействий на термодинамику жидкого состояния и ликвидус галогенидов щелочных металлов» по специальности «1.4.4. Физическая химия» принята к защите 22 сентября 2022 г., протокол № 12, диссертационным советом Д 24.1.045.01, 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 Давыдов Александр Георгиевич, 01.10.1994 года рождения, в 2017 году окончил магистратуру в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; в 2021 году - 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, главный научный сотрудник лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

Кондратюк Игорь Мирославович, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»;

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

Ведущая организация ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, в своём положительном отзыве, подписанном Будковым Юрием Алексеевичем, доктором физико-математических наук, заведующим лабораторией структуры и динамики молекулярных и ион-молекулярных растворов, указала, что диссертационная работа вносит весомый вклад в развитие теоретических представлений о влиянии различных видов межйонных взаимодействий, в том числе эффектов поляризуемости, на термодинамические характеристики галогенидных расплавов, широко используемых в технологических процессах.

Соискатель имеет 48 опубликованных работ, в том числе 26 работ по теме диссертации, из них **6 статей** в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 20 тезисов докладов в материалах конференций.

Наиболее значимые научные работы:

1. **Davydov A.G.** Equation of state for molten alkali halides by thermodynamic perturbation theory / **A.G. Davydov**, N.K. Tkachev // The Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – V. 126. – P. 3774–3782. (Доля авторского вклада 50 %).

2. **Davydov A.G.** Heat capacity of molten alkali halides / **A.G. Davydov**, N.K. Tkachev // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 356. – P. 119032-1–119032-8. (Доля авторского вклада 50 %).

3. **Davydov A.G.** Estimation of ion-induced dipole interactions to the thermodynamics of alkali halide melts / **A.G. Davydov**, N.K. Tkachev // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 318. – P. 114045-1–114045-8. (Доля авторского вклада 50 %).

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор химических наук **Кушхов Х.Б.**, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик. Сделаны замечания:

- Не исследовано влияние дисперсионного взаимодействия на расчеты.
- Табл. 2 лучше заменить на график с результатами расчетов для всех ГЦМ.

2. Кандидат химических наук **Бурчаков А.В.**, доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета.

- Непонятно к каким именно солям относятся точки на рис.1

3. Доктор химических наук **Викторов А.И.**, профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного университета:
- Нет обсуждений, почему кривая на рис. 1 имеет минимум, а не максимум?
 - Энергии Гиббса стоило бы представить в виде безразмерных величин.
 - Какому уравнению состояния соответствует каждая серия расчетов (рис. 4)?
4. Кандидат химических наук **Еняшин А.Н.**, ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург:
- Пункт про новизну интерпретации C_V нужно уточнить.
 - Каковы происхождение и значимость данных FactSage (рис. 6)?
 - В двух местах автореферата встречаются жаргонные словосочетания.
 - Можно ли учесть поляризацию ионов с помощью «оболочечной модели»?
 - Применима ли предложенная модель к расплавам галогенидов d-металлов?
5. Кандидат химических наук **Попов И.С.**, научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург:
- Нет анализа зависимости температуры плавления от поляризуемости ионов.
 - Насколько точна формула Клаузиуса-Мосотти?
6. Доктор химических наук **Сидоренко Г.В.**, ведущий научный сотрудник АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», г. Санкт-Петербург:
- Фраза «Отметим здесь и на плотность...» во введении не согласована.
 - Относительно какого стандартного состояния рассчитана свободная энергия?
 - Стоит ввести систематическую поправку в табл. 2.
 - На рис. 1, 2 и 4 не ясно, какие именно соли относятся к разным точкам.
7. Доктор химических наук, академик РАН **Столярова В.Л.**, профессор кафедры общей и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета:
- Зависят ли табличные значения радиусов ионов от температуры?
 - С какой точностью получены экспериментальные данные в табл. 2?
 - IUPAC термин «свободная энергия Гиббса» устарел.

8. Доктор химических наук **Шуняев К.Ю.**, руководитель отдела физической химии Института металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург:

- Сопоставлялись ли структурные факторы системы сравнения с литературой?

9. Доктор химических наук **Кузнецов С.А.**, директор Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева Кольского научного центра РАН, кандидаты химических наук **Стулов Ю.В.** и **Антипов С.В.**, старшие научные сотрудники лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии этого Института, г. Апатиты:

- В расчетах не учитывается изменение объема и энтропии при плавлении.

- Вывод 7 требует уточнения и обсуждения результатов двух серий расчетов.

10. Доктор физико-математических наук **Байдаков В.Г.**, заведующий лабораторией энергетики и криогеники Института теплофизики Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург:

- Почему температуры плавления солей лития выпадают из тренда?

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Оппоненты являются признанными специалистами в области исследований химической термодинамики и фазовых равновесий в солевых смесях (И.М. Кондратюк), моделирования структурных и термодинамических характеристик молекулярных, металлических и наночастичных систем (Р.Е. Рыльцев). В ведущей организации на базе лаборатории структуры и динамики молекулярных и ион-молекулярных растворов проводятся исследования физико-химических свойств и характера межчастичных взаимодействий в растворах электролитов, в том числе методами статистической теории, молекулярной динамики и квантовой химии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработана оригинальная модель для учета поляризационных взаимодействий между ионами в солевых расплавах, основанная на сочетании представлений квантовой механики ионных систем и методов статистической теории жидкостей;

предложено теоретическое описание зависимости термодинамических свойств галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) от их химического состава, определяемого соотношением радиусов и поляризуемостей катионов и анионов соли;

доказана возможность описания термодинамических характеристик и температур плавления ГЦМ с точностью до 10% при использовании лишь табличных значений ионных радиусов и поляризуемостей с помощью разработанного варианта термодинамической теории возмущений, учитывающей поляризационные эффекты в расплавах солей на базе модели заряженных твердых сфер.

Теоретическая значимость исследования:

доказано, что термодинамические характеристики расплавов ГЦМ, а также их температуры плавления зависят не только от радиусов катиона и аниона, но и от их поляризуемостей, что подтверждается расчетами кулоновского и поляризационного вкладов в энтальпию, изохорную теплоемкость и давление;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс классических методов теории жидкофазных систем, включающий представления квантово-механической теории возмущений, а также термодинамическую теорию возмущений для учета эффектов второго порядка при вычислении свободной энергии расплавов и ее производных;

раскрыты причины отклонения зависимости теплоемкости и энтальпии расплавов ГЦМ, а также их температур плавления от параболического вида, описываемого кулоновским потенциалом взаимодействия катиона и аниона, которые связаны с ощутимым увеличением заряд-дипольного вклада у ионных систем с наибольшей разницей радиусов противоположно заряженных частиц;

исследованы разработанные диссертантом варианты уравнения состояния для описания плотности расплавленных солей, среди которых выбрано наиболее точное – вириальное, позволяющее вычислить коэффициенты упаковки расплавов ГЦМ с погрешностями 1–10%;

изложены доказательства возможности использования модели заряженных твердых сфер в качестве базиса для учета заряд-дипольных взаимодействий, поскольку такой вариант теории приводит к понижению свободной энергии расплавов за счет возмущения, что согласуется с теоремой Гиббса-Боголюбова.

Значение результатов исследования для практики:

разработан неэмпирический способ вычисления положения кривых ликвидуса на фазовых диаграммах солевых смесей, широко используемых в качестве реакци-

онных сред и теплоносителей в металлургии, электрохимии, ядерной и солнечной энергетике;

представлены выражения для заряд-дипольного вклада в свободную энергию, энтальпию, давление и химические потенциалы расплавов ГЦМ, которые могут быть использованы для вычисления термодинамических свойств более сложных по своему строению и составу жидких электролитов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с использованием физически обоснованных методов, моделей и подходов квантовой механики и статистической теории, широко используемых научным сообществом при описании структурных, термодинамических и других физико-химических свойств различных жидкофазных систем;

установлено качественное и количественное совпадение полученных значений и зависимостей с имеющимися в литературе экспериментальными и расчетными данными, в том числе из известных справочников и баз данных (NIST, FactSage, I. Varin, В.П. Глушко, В.И. Посыпайко) по свободной энергии, энтальпии, теплоемкости, плотности, температурам плавления и кривым ликвидуса расплавов ГЦМ.

Личный вклад соискателя состоит в подборе и изучении литературных данных, выводе формул в рамках термодинамической теории возмущений, написании расчетных программ, проведении расчетов термодинамических характеристик и фазовых равновесий, обработке полученных результатов. Постановка цели и задач, анализ и обсуждение результатов проводились автором и руководителем совместно.

В соответствии с **паспортом специальности «1.4.4. Физическая химия»** в диссертационной работе проведен «расчет термодинамических функций» ГЦМ, в том числе «на основе методов статистической термодинамики», «изучены фазовые превращения», «межчастичные взаимодействия» в расплавах «на основе представлений квантовой механики» и «статистических методов».

Полученные результаты рекомендуются для применения таким организациям, как Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), Самарский государственный технический университет, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново), Объединенный институт высоких температур

РАН (г. Москва), Вятский государственный университет (г. Киров), Дагестанский государственный университет (г. Махачкала).

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания о недостаточной четкости в объяснении применяемых терминов и формулировок при описании энергии Гиббса, а также неточностях при представлении графической зависимости теплоемкости от размерного фактора.

Соискатель Давыдов А.Г. ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы, согласился с замечанием о необходимости более подробного обсуждения величины энергии Гиббса, и привел собственную аргументацию по поводу имеющих в формулах и тексте диссертации пояснений к используемым единицам измерения теплоемкости расплавов.

Диссертация представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой решены важные для развития физической химии задачи: разработана оригинальная модель для учета эффектов поляризации ионов в расплавленных солях, с помощью которой проведен теоретический анализ комплекса термодинамических свойств всех 20 расплавов ГЦМ, которые используются в качестве реакционных сред для переработки неорганического сырья.

На заседании **30 ноября 2022 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Давыдову А.Г.** ученую степень кандидата **химических наук**.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человека, из них **8** докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **27** человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – **18**, «против» – **2**, недействительных бюллетеней – **1**

Заместитель председателя совета

доктор химических наук

Ученый секретарь совета

кандидат химических наук

02 декабря 2022 г.

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю

Заместитель директора ИВТЭ УрО РАН к.т.н. А.Е. Дедюхин



Степанов Виктор Петрович



Кулик Нина Павловна