«УТВЕРЖДАЮ»:
Проректор
МГУ имени М.В. Ломоносова,
А.А. ФЕДЯНИН

_____

«6» мая 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Диссертация «Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана» выполнена на кафедре физической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

В период подготовки диссертации Архипин Анатолий Сергеевич обучался в очной аспирантуре факультета наук о материалах по кафедре физической химии по специальности 1.4.4 – Физическая химия (по направлению 02.00.04 – Физическая химия) с 01.10.2020 г. по 30.09.2024 г.; а также работал в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова в должности ведущего инженера.

Документ, подтверждающий сдачу кандидатских экзаменов, выдан в 2024 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова».

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Успенская Ирина Александровна, профессор кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

1. **Общая оценка выполненной соискателем ученой степени работы**

Диссертационная работа Архипина Анатолия Сергеевича имеет фундаментальный характер с перспективой последующего практического использования полученных результатов. Она посвящена выявлению закономерностей изменения структурных и физико-химических свойств стекол в системах CaO-Al_2O_3, CaO-Al_2O_3-TiO_2 и CaO-Al_2O_3-MgO при варьировании их химического состава. Работа включает в себя как экспериментальное изучение стекол с использованием современных инструментальных методов, так и расчеты, проведенные с помощью метода классической молекулярной динамики.

Объекты исследования диссертационной работы относятся к классу систем, не содержащих классических стеклообразующих агентов, но в то же время склонных к аморфизации. Особые свойства аморфных материалов, обусловленные их структурой, представляют интерес для специалистов наук о Земле и планетологии, металлургов, материаловедов. Для объяснения особых свойств стекол и прогноза их поведения в условиях эксплуатации важно установить связь между структурными свойствами (расположением атомов / ближним порядком), термодинамическими свойствами (конфигурационной энтропией, стандартной энтальпией образования, теплоемкостью, плотностью), а также связать их с реологическими свойствами (температурой стеклования, вязкостью). Следует отметить, что надежные физико-химические данные редки даже для наиболее распространенных многокомпонентных аморфных оксидов, таких как алюминаты и силикаты кальция, что обуславливает актуальность диссертационного исследования Архипина А.С..

В результате проведенных исследований получен представительный массив новых экспериментальных данных о структурных и физико-химических свойствах некристаллических фаз в системах CaO-Al_2O_3, CaO-Al_2O_3-TiO_2 и CaO-Al_2O_3-MgO, построены их физико-химические модели, выявлены закономерности изменения свойств стекол при варьировании их химического состава.

С помощью классической молекулярной динамики проведены расчеты свойств исследуемых стекол и расплавов, оценена их адекватность.

2. **Личный вклад соискателя** заключается в анализе данных литературы по теме диссертации; постановке и проведении эксперимента по синтезу выбранных стекол, экспериментальному определению структурных (локальное окружение атомов с помощью XANES-спектроскопии), термодинамических (измерение изобарной теплоемкости с помощью метода ДСК, проведение экспериментов по определению энтальпии растворения методом калориметрии сброса и растворения, с последующим расчетом энтальпии образования из оксидов, измерение плотности методом Архимеда) и реологических свойств (температуры стеклования с помощью метода ДСК, низкотемпературной вязкости на экспериментальной установке для измерения вязкости вблизи температуры стеклования) стекол; проведение элементного анализа (ИСП-МС) для определения содержания Pt и Au в стеклах; непосредственном проведении термодинамических расчётов, а также выполнение расчетов методом классической молекулярной динамики; обсуждении результатов; подготовке докладов и текста диссертации. Подготовка материалов к публикациям проводилась совместно с соавторами.

Личный вклад в работы, опубликованные в соавторстве

Автор совместно с соавторами публикаций выполнил экспериментальные и теоретические исследования, осуществил детальный анализ и интерпретацию полученных экспериментальных и расчетных результатов. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад Архипина А.С. является основным в части постановки и проведения эксперимента, расчетов методом классической молекулярной динамики и термодинамического моделирования и анализа их результатов в соотнесении с экспериментальными данными. Подготовка публикаций полученных в работе результатов проводилась совместно с соавторами.

3. **Достоверность результатов** обусловлена использованием сертифицированных методик измерений физико-химических свойств изучаемых образцов; воспроизводимостью характеристик на независимых сериях образцов; согласи-

ем величин, полученных разными методами, в пределах погрешностей их определения. Результаты настоящей работы согласуются с немногочисленными экспериментальными данными, полученными в других научных коллективах при изучении таких же систем. Достоверность полученных результатов дополнительно подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах по тематике диссертационной работы.

4. **Научная новизна работы** определяется тем, что в ней впервые:

1) на основе экспериментальных исследований получен набор термодинамических свойств стекол в изучаемых системах:

а) определены изобарные теплоемкости 9-и образцов стекол разного состава в системах $CaO-Al_2O_3$, $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$ (для 3-х стекол данные получены методами адиабатической вакуумной калориметрии и ДСК в интервале 10-830 К, для остальных – методом ДСК в интервале 370-830 К);

б) определены энтальпии растворения стекол составов C12A7, C12A7+7T ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$+7 масс.% TiO_2) и C8M4A7 ($Ca_8Mg_4Al_{14}O_{33}$) при 1073 К, рассчитаны энтальпии их образования из оксидов при T_{ref} = 298.15 К;

в) определены плотности стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-Al_2O_3-MgO$ при 298.15 К;

2) экспериментально изучены структурные свойства стекол (локальное окружение Ca, Al, Ti) в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-Al_2O_3-MgO$ при 298.15 К;

3) измерены температуры стеклования исследуемых стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-Al_2O_3-MgO$;

4) экспериментально определены вязкости стекол около температуры стеклования в системе $CaO-Al_2O_3-TiO_2$;

5) методом классической молекулярной динамики проведены расчеты структурных и физико-химических свойств стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-Al_2O_3-MgO$.

5. **Практическая и теоретическая значимость работы**: результаты комплексных исследований структурных, термодинамических и реологических

свойств стекол на основе оксидов кальция, магния, алюминия и титана составляют основу для построения единой физико-химической модели изученных объектов. Полученные результаты свидетельствует о том, что изученные стекла можно рассматривать как переохлажденную (метастабильную) жидкость, к которой применимы все термодинамические законы и соотношения. С учетом этого полученные в работе экспериментальные и расчетные данные могут быть использованы при моделировании термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий с участием стекол и расплавов (в т.ч., в рамках методологии CALPHAD 3-го поколения). Использованная в работе методология исследования может быть успешно применена при изучении других оксидных систем в аморфном состоянии, например, для разработки новых, экологически безопасных цементов и металлургических шлаков. Полученные численные значения термодинамических функций представляют особую ценность для решения задач геобаротермометрии; они необходимы в геологических и планетологических исследованиях для моделирования процессов, которые проходили при зарождении планет.

6. Текст диссертации соответствует установленным правилам научного цитирования, библиографические ссылки оформлены корректно.

7. Диссертационное исследование по своему содержанию соответствует следующим пунктам Паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки):

П.2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов.

П.10. Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов моле-

кулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.

8. Основные идеи и положения работы изложены в 11 научных работах автора общим объемом 3,5 п.л., в том числе 4 публикациях (объемом 3 п.л.) в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации результатов диссертаций.

1. A.S. Arkhipin, A. Pisch, G.M. Zhomin, S.V. Kuzovchikov, A.V. Khvan, N.N. Smirnova, A.V. Markin, N.A. Kovalenko, I.A. Uspenskaya. **Thermodynamic properties of selected glasses in the $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ system**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 603:122098, 2023. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122098. (0.5625 печатных листа / вклад Архипина А.С. 60%; Q1, импакт-фактор 3.2)
2. Anatoly S. Arkhipin, Alexander Pisch, Irina A. Uspenskaya, Noel Jakse. **A molecular dynamics simulation study of crystalline and liquid MgO.** *Ceramics*, 7(3): 1187–1203, 2024. DOI: 10.3390/ceramics7030078 (1.0625 печатных листа / вклад Архипина А.С. 85%; Q1, импакт-фактор 2.7)
3. A.S. Arkhipin, A. Pisch, S.V. Kuzovchikov, A.V. Khvan, N.N. Smirnova, A.V. Markin, I.A. Uspenskaya. **Thermodynamic Properties of $(CaO)_{0.5}(Al_2O_3)_{0.1}(SiO_2)_{0.4}$ Glass**. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 98(12): 2681–2690, 2024. DOI: 10.1134/s0036024424701899 (0.625 печатных листа / вклад Архипина А.С. 70%; Q4, импакт-фактор 0.7)
4. A.S. Arkhipin, G.M. Zhomin, S.V. Kuzovchikov, A.V. Khvan, I.A. Uspenskaya. **Structural and physico-chemical properties of selected glasses in the $(Ca_{1-x}Mg_x)O-Al_2O_3$ system**. *Chimica Techno Acta*, 12(2):12218, 2025. DOI: 10.15826/chimtech.2025.12.2.18 (0.75 печатных листа / вклад Архипина А.С. 80%; Q4, импакт-фактор 0.3)

Сведения об апробации работы:

Результаты работы были представлены в виде устных докладов на шести международных и российских конференциях: XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024) (Иваново, Россия, 2024), X

Всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» (Санкт-Петербург, Россия, 2023), XVIII Conference of the European Ceramic Society (XVIII ECerS) (Lyon, France, 2023), USTV-DGG Joint Meeting (Orléans, France, 2023), 26th International Congress on Glass (ICG-2022) (Berlin, Germany, 20222), XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2022» (Москва, Россия, 2022).

9. В своих научных трудах соискатель выявил закономерности в изменении структурных, реологических (динамических) и термодинамических свойств стекол в зависимости от их состава в системах CaO-Al_2O_3-TiO_2 и CaO-Al_2O_3-MgO, доказал корректность используемых экспериментальных методов на тестовой системе CaO-Al_2O_3-SiO_2, а также показал возможность использования метода классической молекулярной динамики применительно к исследуемым системам.

Таким образом, диссертация «Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана» Архипина Анатолия Сергеевича соответствует требованиям, установленным постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 16.10.2024) "О порядке присуждения ученых степеней" и Положением о присуждении ученых степеней в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) к диссертационным исследованиям, на основании вышеуказанных пунктов.

Экспертное заключение о возможности открытого опубликования рукописи диссертации на соискание ученой степени кандидата наук и автореферата диссертации прилагается.

Представленная диссертация рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. физическая химия (по химических наукам) в диссертационном совете 01.4.004.93, ИОНХ РАН.

Заключение принято на заседании кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Присутствовало на заседании 42 чел. Результаты голосования: «за» – 42 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол № 9 от «30» апреля 2025 г.

И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук, профессор С.С. Карлов

Заведующий кафедрой физической химии
Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор химических наук, доцент А.А. Горюнков

Ученый секретарь кафедры,
ст. науч. сотр., кандидат химических наук Л.А. Засурская