

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.306.04
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РФ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 25 января 2023г., № 23

О присуждении Королевой Ольге Николаевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Физико-химическое моделирование структуры силикатных и германатных расплавов с учетом данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите «14» октября 2022 года, протокол № 22, диссертационным советом 24.2.306.04 на базе ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», Министерство науки и высшего образования РФ, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, приказы Минобрнауки России № 1110/нк от 20.11.2019 и № 561/нк от 03.06.2021.

Соискатель Королева Ольга Николаевна, 1979 года рождения, в 2009 г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Термодинамическое моделирование и спектроскопия комбинационного рассеяния силикатных расплавов» в диссертационном совете Д 004.001.01 при ГУ Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук. Работает старшим научным сотрудником Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). Диссертация выполнена в лаборатории экспериментальной минералогии и физики минералов Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1. Еремин Николай Николаевич, доктор химических наук (25.00.05 - минералогия, кристаллография), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», и.о. декана геологического факультета, кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета, заведующий кафедрой, профессор, член-корреспондент РАН;
 2. Корсаков Андрей Викторович, доктор геолого-минералогических наук (25.00.05 - минералогия, кристаллография), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория теоретических и экспериментальных исследований высокобарического минералообразования, главный научный сотрудник, профессор РАН;
 3. Слободов Александр Арсеньевич, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра физической химии, профессор
- дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук в своём положительном заключении, подписанным Дорогокупцом Петром Ивановичем, доктором геолого-минералогических наук, главным научным сотрудником, Пашковой Галиной Валерьевной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником, Шарыгиным Игорем Сергеевичем, кандидатом геолого-минералогических наук, ведущим научным сотрудником, указала, что диссертационная работа О.Н. Королевой представляет собой целостное научно-квалификационное исследование, выполненное на высоком научном

уровне, которое содержит решение актуальной научной задачи по разработке метода физико-химического моделирования оксидных расплавов на примере структуры силикатных и германатных расплавов, основанного на сопоставлении рассчитанных данных с результатами экспериментальных высокотемпературных измерений. Ведущая организация считает, что диссертационная работа О. Н. Королевой отличается новизной метода исследования оксидных стеклообразующих систем, который является объединением двух подходов – теоретического и экспериментального. Особенно это касается германатных стекол и расплавов, для которых известно крайне мало экспериментальных данных, а работ по моделированию зависимости структуры систем от состава и температуры найдется не более десятка. Более того, абсолютной новизной обладают результаты, полученные в диссертационной работе о структуре полищелочных систем. Происхождение полищелочного эффекта, о котором ведутся дискуссии, впервые объясняется на основе вычисленных концентраций структурных компонентов оксидных систем. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в «Положении о присуждении учёных степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции, пункты 9-14), а её автор, Королева Ольга Николаевна, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 70 опубликованных работ, в том числе, по теме диссертации – 27 статей в рецензируемых научных изданиях, проиндексированных в базах данных Web of Science и Scopus, 37 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций. Общий объём научных работ по теме диссертации 190 страниц. Вклад автора заключается в выборе темы и объектов исследования, постановке задач, выборе методов выполнения работы, синтезе части стекол и уточнение интерпретации спектров комбинационного рассеяния, моделировании структуры оксидных расплавов, в интерпретации полученных результатов, в подготовке и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Melts and glasses of the K_2O-GeO_2 system: Physicochemical modelling with correction based on the results of Raman spectroscopy / **O.N. Koroleva**, M.V. Shtenberg, V.A. Bychinskii // J. Non-Cryst. Solids. – 2022. – Vol. 594. – P. 121795.
2. Thermodynamic modelling of M_2O-SiO_2 (M – Li, Na, K) melts as applying to mixed alkali systems / **O.N. Koroleva**, V.A. Bychinsky, A.A. Tupitsyn // J. Non-Cryst. Solids. – 2021. – Vol. 571. – P. 121065.
3. Evaluation of thermodynamic properties of alkaline borogermanates and germanosilicates using the regression analysis method / M.V. Shtenberg, **O.N. Koroleva**, V.A. Bychinsky, A.A. Tupitsyn // Int. J. Thermodyn. – 2020. – Vol. 23. – P. 252–258.
4. Structural variations of germanosilicate glasses with change in modifier cation type or Ge/Si ratio / N.M. Korobatova, **O.N. Koroleva** // Spectrochim. Acta A. – 2020. – Vol. 237. – № 8. – P. 118361.
5. Структура стекол системы $K_2O-SiO_2-GeO_2$ по данным спектроскопии КР и ИК / Н.М. Коробатова, М.В. Штенберг, **О.Н. Королева** // ФХСт. – 2020. – Т. 46. – № 3. – С. 250–257.
6. In situ Raman spectroscopy of K_2O-GeO_2 melts / **O.N. Koroleva**, A.A. Osipov // J. Non-Cryst. Solids – 2020. – Vol. 531. – № 3. – P. 119850.
7. Vibrational spectroscopy and density of $K_2O-B_2O_3-GeO_2$ glasses depending on B/Ge ratio / **O.N. Koroleva**, M.V. Shtenberg, R.T. Zainullina, S.M. Lebedeva, L.A. Nevolina // PCCP. – 2019. – Vol. 21. – P. 12676–12684.
8. The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy / **O.N. Koroleva**, M.V. Shtenberg, T.N. Ivanova // J. Non-Cryst. Solids. – 2019. – Vol. 62. – № 11. – P. 1464–1468.
9. Способы определения термодинамических характеристик компонентов, используемых в физико-химическом моделировании / В.А. Бычинский, **О.Н. Королева**, А.В. Ощепкова, М.В. Штенберг // Изв. ТПУ. – 2018. – Т. 329. – № 5. – С. 48–56.

10. Расчет энтальпии образования, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости щелочных и щелочноземельных германатов / М.В. Штенберг, В.А. Бычинский, **О.Н. Королева**, Н.М. Коробатова, А.А. Тупицын, С.В. Фомичев, В.А. Кренив // ЖНХ. – 2017. – Т. 62. – № 11. – С. 1470–1475.
11. The structure of lithium silicate melts revealed by high-temperature Raman spectroscopy / **О.Н. Королева** // Spectrosc. Lett. – 2017. – Vol. 50(5). – P. 257–264.
12. Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния расплавов щелочных пиросиликатов / **О.Н. Королева**, Н.М. Коробатова // ЖНХ – 2015. – Т. 60. – № 11. – С. 1518–1521.
13. Физико-химическая модель как метод расчета и согласования термодинамических свойств структурных единиц щелочно-силикатных расплавов / **О.Н. Королева**, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, М.В. Штенберг, В.А. Кренив, С.В. Фомичев // ЖНХ. – 2015. – Т. 60. – № 9. – С. 1211–1217.
14. Изучение кристаллических фаз системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методами колебательной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа / **О.Н. Королева**, М.В. Штенберг, П.В. Хворов // ЖНХ. – 2014. – Т. 59. – № 3. – С. 402–405.
15. Raman spectroscopy of the structures of $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ melts / **О.Н. Королева**, Т.Н. Иванова // Russ. Metall. (Metally). – 2014. – Vol. 2014. – № 2. – P. 140–146.
16. Structure of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ melts as a function of composition: in situ Raman spectroscopic study / **О.Н. Королева**, V.N. Anfilogov, A. Shatskiy, K.D. Litasov // J. Non-Cryst. Sol. – 2013. – Vol. 375. – P. 62–68.
17. Specifics of representation of thermodynamic functions in the method of thermodynamic potential minimization / V.A. Bychinskii, A.A. Tupitsyn, **О.Н. Королева**, K.V Chudnenko, S.V. Fomichev, V.A. Krenev // Rus. J. Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 58. – № 7. – P. 824–829.
18. Влияние соотношения $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ на структуру стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / **О.Н. Королева**, Л.А. Шабунина // ЖОХ. – 2013. – Т. 83. – № 2. – С. 184–190.
19. Структуры $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ расплавов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / **О.Н. Королева**, Т.Н. Иванова // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 76–84.
20. Спектроскопия комбинационного рассеяния боросиликатных и германосиликатных стекол и расплавов / В.Н. Быков, Т.Н. Иванова, **О.Н. Королева** // Расплавы – 2011. – № 1. – С. 38–42.

На диссертацию и автореферат поступили 5 отзывов. Все отзывы положительные. Отзывы получены от специалистов:

1. Васильевой И.Г., д-ра хим. наук, ведущего научного сотрудника ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). *Вопросы и замечания:* (1) Отсутствуют количественные критерии и принципы отбора исходных компонентов или химических форм (по содержанию, по стабильности). (2) Отсутствует информация о природе и объеме оценочных данных в термодинамических расчетах германиевых систем и о методах их оценки. (3) Было бы интересно знать природу и статистику наблюдаемых расхождений моделей с экспериментом. Чего было больше – отклонений от равновесия, недобор исходных форм или неточность используемых термодинамических данных.
2. Алиханяна А.С., д-ра хим. наук, заведующего лабораторией физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва). *Вопросы и замечания:* (1) На рисунках 9-14 приводится погрешность экспериментальных результатов, при этом не обсуждается погрешность моделирования. (2) Как разработанный метод моделирования структуры стекол и расплавов может помочь в прогнозировании их физико-химических свойств?
3. Трофимова Е.А., д-ра хим. наук, профессора кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» ФГБОУ ВО «Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (г. Челябинск). *Вопросы и замечания:* (1) В работе приведены результаты моделирования структуры расплавов в виде распределения

структурных единиц в зависимости от состава (рисунки 9, 11). Однако из текста невозможно понять, как связаны полученные данные с активностями. Сопоставлялись ли результаты с экспериментальными данными по активностям оксидов щелочных металлов в расплавах?

4. Шахтштейндер Т.П., д-ра хим. наук, старшего научного сотрудника ФГБУН. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск). *Вопросы и замечания:* (1) В чем преимущество разработанных моделей по сравнению с существующими в литературе теоретическими подходами к моделированию стеклообразующих расплавов и стекол? (2) Из автореферата неясно, насколько хорошо предлагаемые физико-химические модели описывают экспериментальные данные и каков масштаб их корректировки на основе экспериментальных данных.

5. Полякова В.Б., д-ра хим. наук, главного научного сотрудника лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва). *Вопросы и замечания:* (1) На странице 9 автореферата диссертант заявляет: «Пятикоординированные атомы германия $^{[5]}\text{Ge}$ в стеклах были обнаружены методами рентгеновской и нейтронной дифракции [16], методом спектроскопии комбинационного рассеяния [1] и методом молекулярной динамики [17]». Но метод молекулярной динамики является методом компьютерного моделирования и существенно зависит от входных параметров и принципов, на которых построена модель. В этом плане он не является методом обнаружения. В этой связи остаётся нераскрытым вопрос о шестикоординированных атомах германия $^{[6]}\text{Ge}$ при моделировании методом молекулярной динамики. (2) «С учетом результатов исследования способов определения эмпирических функций, заменяющих неизвестные истинные значения энергии Гиббса составляющих системы [23], появилась возможность их расчета на основе экспериментальных данных о состоянии систем, например, по их содержанию в системе». Непонятно каким образом функции могут заменять значения и что стало возможным рассчитывать.

В отзывах подчеркивается, что высказанные замечания не влияют на высокую оценку выполненной диссертационной работы. Работа Королевой О.Н. актуальна по научному направлению, выполнена на современном уровне теоретических исследований и содержит большой объем новых данных. В целом автореферат дает полное представление о работе и квалификации автора и позволяет считать, что диссертационная работа, безусловно, является важным современным исследованием. Полученные результаты будут полезны для многих исследователей, работающих в области химии, материаловедения и геохимии. Материалы диссертации опубликованы в 27 статьях в высокорейтинговых журналах и представлены на конференциях различного уровня. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения, научной и практической значимости работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в области физико-химического моделирования и спектроскопических методов исследования веществ, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

- **разработан** метод физико-химического моделирования структуры силикатных расплавов с учетом данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света, учитывающий образование в системе высококоординированных атомов германия;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **применительно к проблематике диссертации результативно использован** программный комплекс «Селектор-С», на котором реализован метод физико-химического моделирования с учетом результатов спектроскопии комбинационного рассеяния света;

- **доказано, что** положение «германатной аномалии» связано со степенью полимеризации щелочно-германатных систем: образованием немостиковых атомов кислорода и изменением координационного числа атомов германия;
- **создан** набор из 24 базовых моделей силикатных и германатных систем, учитывающих изменения химического состава и температуры, и **расширена** экспериментальная база для интерпретации спектров комбинационного рассеяния щелочно-силикатных и щелочно-германатных стекол и расплавов;
- **изучены** причины полищелочного эффекта в многокомпонентных системах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **создан** метод физико-химического моделирования, применимый для прогнозирования физико-химических свойств германийсодержащих материалов (плотности, вязкости, проводимости и т.д.), а также для экспрессного определения оптимальных составов при синтезе функциональных материалов с заданными свойствами;

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

- **использованы** современные методы исследования структуры оксидных систем, общепризнанные в мировой практике;
- **установлена** надежность используемых методов в приложении к задачам исследования, подтверждаемая согласием результатов с данными прецизионных расчетов.

Личный вклад соискателя состоит в выборе темы, методов, уточнении интерпретации спектров комбинационного рассеяния стекол и расплавов, выполнении расчетов, проведении корректировки моделей, обсуждении и интерпретации результатов исследований, формулировке выводов и подготовке публикаций. Принадлежность указанных научных результатов лично соискателю признана всеми соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе по диссертационной работе необходимо более ясно изложить процедуру получения экспериментальных данных; уточнить алгоритм разложения получаемых КР-спектров с помощью функций Гаусса; количественно указать характеристики точности и погрешности результатов.

Соискатель Королева О.Н. ответила на все задаваемые ей в ходе заседания вопросы и согласилась с критическими замечаниями.

На заседании 25 января 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Королевой Ольге Николаевне ученую степень доктора химических наук за решение научной проблемы разработки физико-химического метода моделирования структуры оксидных расплавов на примере силикатных и германатных систем, учитывающего высокотемпературные экспериментальные данные спектроскопии комбинационного рассеяния света.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 15, против присуждения учёной степени - нет, воздержавшихся - нет.

Председатель диссертационного совета
Д 24.2.306.04 доктор химических наук, профессор

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 24.2.306.04 кандидат химических наук

«25» января 2023 г.



Шмидт А.Ф.

Курохтина А. А.