

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.053.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
ТЕПЛОФИЗИКИ ИМ. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 03.02.2021 г. № 2/2021

О присуждении Мусихину Анатолию Евгеньевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Теплоемкость и плотность фононных состояний монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ » по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника, принята к защите 11.11.2020 г. (протокол заседания №8-1/2020) диссертационным советом Д 003.053.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН), 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 1, приказ о создании диссертационного совета № 105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Мусихин Анатолий Евгеньевич, 1987 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности инженера I категории в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В 2011 г. соискатель окончил магистратуру Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирского государственного университета» (НГУ) по направлению «физика», по специальности «физика конденсированного

состояния вещества», в 2015 г. закончил очную аспирантуру ИНХ СО РАН по специальности 02.00.04 – Физическая химия. Диссертация выполнена в лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ СО РАН.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Беспятов Михаил Александрович работает в должности старшего научного сотрудника в ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., доцент Горев Михаил Васильевич, ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск; д.ф.-м.н. Мешалкин Аркадий Борисович, ведущий научный сотрудник лаборатории термодинамики веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ), г. Санкт-Петербург, в своем положительном заключении, подписанном д.х.н., профессором, заведующим кафедрой химической термодинамики и кинетики Института Химии СПбГУ Тойкка Александром Матвеевичем, указала, что «данные об экспериментальной теплоемкости монокристаллических объектов и вычисленные на их основе термодинамические функции могут быть включены в международный банк данных Центра термодинамических исследований при национальном институте стандартов и технологий (NIST) и другие банки термодинамических данных», «исследуемые объекты – перспективные материалы для создания криогенных сцинтилляционных болометров для поиска редких ядерных процессов, а полученные автором данные вблизи нуля температур дают возможность прогнозировать рабочие характеристики таких болометров», «оригинальный метод численного решения обратной задачи

имеет общий характер и может быть использован при исследовании широкого класса твердых тел, а также может быть использован при решении других физических задач».

Соискатель имеет 47 опубликованных работ. По теме диссертации опубликована 31 работа, в том числе 12 работ в изданиях из перечня ВАК (общим объемом 98 страниц). Публикации в полной мере отражают основные результаты диссертационной работы. Вклад автора в опубликованных работах состоял в подготовке и проведении экспериментальных измерений теплоемкости; выполнении обзора литературы; обработке полученных экспериментальных данных; выполнении расчетов с проведением анализа и интерпретацией результатов; участие в подготовке текста статей для публикаций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Ivannikova N.V. The heat capacity of Li_2MoO_4 in the temperature range 6–310 K // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 639. – P. 145–148.
2. Naumov V.N., Musikhin A.E. The numerical solution of the inverse problem of reconstructing phonon density of states from experimental heat capacity // Physica B: Condensed Matter. – 2015. – V. 476. – P. 41–49.
3. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Shlegel V.N. Heat capacity and thermodynamic functions of CaMoO_4 at low temperatures // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 655. – P. 165–171.
4. Naumov V.N., Musikhin A.E. Fundamental characteristics of solids from low-temperature heat capacity // Computational Materials Science. – 2017. – V. 130. – P. 257–267.
5. Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Shlegel V.N., Safonova O.E. Low-temperature properties of BaWO_4 based on experimental heat capacity in the range 5.7–304 K // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 802. – P. 235–243.

На автореферат поступило семь отзывов. Все отзывы положительные. В отзывах отмечено, что диссертация выполнена на высоком научном уровне,

тема исследования является актуальной, результаты работы имеют высокую теоретическую, научную и практическую значимость.

Отзыв на автореферат заведующей лабораторией химической термодинамики кафедры физической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова», д.х.н., профессора Успенской Ирины Александровны содержит два замечания: «1. Чем обусловлен выбор именно таких объектов исследования (молибдаты лития, натрия, кальция и вольфрамат бария); проверялась ли возможность реализации предложенного автором подхода на аналогичных соединениях, например, BaMoO_4 или Li_2WO_4 , для которых в литературе представлены результаты измерений низкотемпературной изобарной теплоемкости. 2. В результате проведенных исследований диссертант получил численные значения изохорной и изобарной теплоемкости; в этой связи возникает вопрос, не проводилась ли независимая проверка согласованности этих значений с использованием данных о других термических коэффициентах».

Отзыв на автореферат заведующего лабораторией термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, д.х.н. Гавричева Константина Сергеевича содержит одно замечание: «...диссертант никак не попытался объяснить в Автореферате особый ход температурной зависимости теплоемкости молибдата лития, Li_2MoO_4 , который существенно отличается от вида кривых для CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. На рис. 2 автореферата видно, что в интервале 30–130 К у Li_2MoO_4 кривая $C_p(T)$ имеет вид близкий к линейному, что может свидетельствовать о наличии линейных фрагментов в структуре этого соединения. Оценка по теории Тарасова, которая упомянута в диссертации, позволила бы дать ответ на этот вопрос».

Отзыв на автореферат профессора Сколковского института науки и технологий, профессора РАН, д.ф.-м.н. Оганова Артема Ромаевича содержит четыре замечания: «1. В автореферате и диссертации отмечено, что разработанный метод позволяет рассчитывать энергию нулевых колебаний. На самом деле, можно тривиально определить энергию нулевых колебаний – напрямую из теплоемкости C_V , как интеграл от $T=0$ до бесконечной T : $E_{zp} = \int (C_V - 3nR) dT$. Этот интеграл сходится при не очень высоких конечных температурах и дает нулевую энергию E_{zp} . 2. На стр. 46 упоминаются расчеты плотностей состояния с помощью первопринципных расчетов совместно с методом Монте Карло - но ссылки даны на классические (не первопринципные) расчеты методом Монте Карло. Вероятнее всего, автор имел в виду «квантовый Монте Карло» – это продвинутый метод расчета полной энергии, из которой можно (с трудом) получить динамику решетки. 3. Для некоторых изученных соединений плотности состояний, полученные из теплоемкости, сравниваются с данными первопринципных расчетов. В идеале хотелось бы видеть это для всех соединений. Но это потребовало бы довольно сложных квантово-механических расчетов. 4. Можно предположить, что хорошие результаты могли бы быть получены, если бы вместо гистограммы плотности состояний был выбран более простой подход, где функция представлена в базисе – например, можно было бы использовать базис из двух дебаевских функций, равномерного «ящика», и нескольких гауссовых пиков. Это сократило бы число параметров на порядок. Пробовал ли автор такой подход?»

Отзыв на автореферат заведующей лабораторией химической термодинамики НИИ Химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского», д.х.н., профессора Смирновой Натальи Николаевны содержит два замечания: «1. В автореферате не уточнены характеристики изученных соединений, например, не указана чистота веществ и какими

методами она определялась. 2. Судя по автореферату, автором проделана большая как практическая, так и теоретическая работа. Но в тексте автореферата идет чисто описательное повествование (изучено то-то, получено то-то) и графики, приведено только незначительное число численных значений физико-химических величин. Какие получены значения характеристических температур Дебая, на каких приборах были определены характеристики фазовых переходов и их значения и т.д.?».

Отзыв на автореферат старшего научного сотрудника лаборатории термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, к.х.н. Тюрина Александра Владимировича содержит одно замечание: «Небольшим недостатком работы можно считать отсутствие рентгенограмм, на основании которых делается вывод о кристаллической структуре изученных образцов методом рентгеноструктурного анализа».

Отзыв на автореферат старшего научного сотрудника лаборатории химической термодинамики кафедры физической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова», к.х.н. Воскова Алексея Леонидовича содержит пять замечаний: «1. На стр. 69 упоминается возможность аппроксимации спектра фононных состояний набором дельта-функций Дирака. Насколько этот подход близок к используемому в т.н. базах данных CALPHAD третьего поколения? В них теплоемкость аппроксимируется взвешенной суммой функций Эйнштейна и полиномов. Полиномы используются для аппроксимации ангармонизма, электронной теплоемкости и разницы между изобарной и изохорной теплоемкостями. См., например, [Bigdeli S. et al. // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. V. 39. N 6. P. 832-840. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0679-3>]. 2. В таблицах с табулированными значениями термодинамических функций (например, таблицы 3.9, 3.10, 3.11, 3.14, 3.15, 3.17, 3.19, 3.20) не

указаны неопределенности для энтропий, энтальпий, энергий Гиббса, Гельмгольца и внутренней энергии. 3. Стр. 111 и рис. 3.8: утверждается, что плотность вероятности $P(\Delta g)$ подчиняется нормальному распределению. Однако, это не вполне очевидно из гистограмм, особенно в случае правого рисунка. В таких случаях желательно строить график эмпирической интегральной функции распределения в координатах «нормальной вероятностной бумаги», а также использовать статистические критерии (Пирсона, Колмогорова-Смирнова и т.п.). 4. Стр. 92, рис. 2.18, стр. 93, рис. 2.19 и стр. 94 рис. 2.20. Не вполне понятно, как доказывалось, что отдельно стоящие полосы с $\omega \approx 4000$ К связаны не с ангармонизмом или явлениями предплавления, а с колебаниями атомов водорода. 5. Возможно ли использовать плотность фононных состояний для экстраполяции к 0 К вместо уравнения (132) со стр. 103, а также вместо сглаживания по методу Румшиского (стр. 144)?».

Отзыв на автореферат заведующего отделом физики лептонов Института ядерных исследований Национальной академии наук Украины, д.ф.-м.н., профессора Даневича Федора Анатольевича замечаний не содержит.

Выбор официальных оппонентов обосновывается высокой квалификацией специалистов, наличием публикаций, соответствующих тематике диссертации, способностью определить научную и практическую значимость диссертационной работы. Ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., доцент Горев М.В. является признанным в мире специалистом в области экспериментальных методов исследований фазовых переходов и теплофизических свойств твердых тел. Ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н. Мешалкин А.Б. является одним из ведущих специалистов в области термодинамики веществ и материалов.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что она является признанным лидером по исследованию термодинамических характеристик веществ с использованием как экспериментальных, так и расчетных методов, а также изучению плотности фононных состояний с помощью теоретико-

расчетных подходов. Работающие в ней специалисты, в том числе д.х.н., профессор Тойкка А.М., могут дать обоснованную экспертную оценку достоверности, новизны, научной и практической значимости результатов диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основе выполненных соискателем исследований впервые экспериментально получены прецизионные данные по теплоемкости для монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в интервале 6–310 К, разработан оригинальный численный метод получения плотности фононных состояний из низкотемпературной теплоемкости, этот новый инструмент позволил на основе точных данных о теплоемкости вычислить ряд характеристик изучаемых объектов.

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что на основе проведенных в работе экспериментальных и расчетных исследований, для изученных материалов разработаны таблицы изобарных и изохорных термодинамических функций в широкой области температур, а также набор основных характеристических температур. Эти данные могут быть включены в банки термодинамических данных и использованы в различных научных и прикладных расчетах для моделирования тепловых процессов и разработке оборудования, предназначенного для выращивания совершенных монокристаллов данного класса технически важных материалов. Развитый в работе численный метод восстановления плотности фононных состояний может быть использован при исследовании широкого спектра твердых тел. Полученные автором термодинамические данные вблизи нуля температур для исследуемых кристаллов позволяют прогнозировать рабочие характеристики созданных на их основе низкотемпературных сцинтилляционных болометрических детекторов для поиска редких ядерных процессов.

Оценка достоверности результатов исследований выявила, что в работе использовалось высокоточное научное оборудование, при проведении экспериментального исследования выполнялся комплекс калибровочных экспериментальных исследований и их сопоставление со стандартными

данными. В работе использовались современные физико-химические методы исследования, все расчеты свойств проводились в рамках общих физических принципов, а полученные результаты подвергались тщательному анализу с оценкой их воспроизводимости и неопределенности.

Личный вклад соискателя состоял в его непосредственном участии в разработке плана исследования. Обзор литературы, проведение экспериментальных исследований теплоемкости, обработка полученных экспериментально данных, расчеты с анализом и интерпретацией результатов выполнялись непосредственно соискателем. Обсуждение полученных результатов, подготовка и написание публикаций по теме диссертации выполнялась соискателем совместно с научным руководителем и соавторами. Основные научные результаты и выводы, включенные в диссертацию и выносимые на защиту, получены соискателем лично.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация Мусихина Анатолия Евгеньевича «Теплоемкость и плотность фоонных состояний монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ » представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи экспериментального исследования калорических свойств технически важных оксидных материалов и оригинальный метод решения обратной задачи о восстановлении плотности фоонных состояний из низкотемпературной теплоемкости, имеющей существенное значение для развития теории теплофизических свойств веществ и соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. и другим критериям, установленным в разделе II этого Положения.

На заседании 3 февраля 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Мусихину Анатолию Евгеньевичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, в том числе 10 человек присутствовали лично и 9 человек в удаленном интерактивном режиме, из них 7 докторов наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 19, против 0, воздержался 0.

Председатель
диссертационного совета
д.ф.-м.н., академик РАН

D

Алексеев Сергей Владимирович

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор

Blazer

Кузнецов Владимир Васильевич

«04» февраля 2021 г.

