



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Института химии
растворов им. Г.А. Крестова РАН
доктор химических наук

/ М.Г. Киселев /

«03» 11 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Давыдова Александра Георгиевича
«Влияние поляризационных взаимодействий на термодинамику жидкого
состояния и ликвидус галогенидов щелочных металлов», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.4. Физическая химия

Актуальность тематики диссертации

Диссертационная работа посвящена разработке термодинамической теории возмущений для описания физико-химических характеристик расплавов галогенидов щелочных металлов. Большой практический и научный интерес к этим расплавам обусловлен, во-первых, актуальными потребностями новых ядерных технологий (жидкосолевые реакторы), электрометаллургии, электрохимической энергетики. Во-вторых, с фундаментальной точки зрения расплавы галогенидов являются электролитами с высокой плотностью носителей заряда, что делает их незаменимыми модельными объектами в теоретических исследованиях. Данный подкласс солевых расплавов проявляет значимое разнообразие термодинамических свойств и фазовых равновесий в зависимости от их химического состава. Однако к настоящему времени многие из экспериментально наблюдаемых закономерностей в расплавах ГЦМ не получили объяснения с позиций микроскопической теории. В первую очередь, это касается чувствительности тех или иных термодинамических характеристик к соотношению ионных радиусов катиона и аниона соли. Кроме того, недостаточно разработан вопрос о роли поляризуемостей в формировании величины свободной энергии и ее производных. В частности, известны работы по молекулярному моделированию расплавленных солей, содержащих двух- и трехзарядные катионы металлов (Madden, Salanne и др.), в которых доказывается важная роль поляризационных эффектов даже и для структурных характеристик. Однако методология указанных работ не позволяет проанализировать то или иное свойство для какого-либо подкласса солей в силу значительной ресурсоемкости.

Научная новизна и практическая значимость работы

Статистико-механический подход к описанию химической термодинамики и фазовых равновесий в солевых расплавах, реализованный в диссертационном исследовании, позволяет, во-первых, проанализировать изменение кулоновского и индукционного вкладов, а во-вторых, значительно снизить вычислительную ресурсозатратность по сравнению с *ab initio* методами и молекулярной динамикой. При этом предлагаемый подход имеет веское микроскопическое обоснование, которое базируется на квантово-механической теории возмущений при расчете потенциальной энергии взаимодействия ионов в расплаве. Эти представления были развиты еще школой Кирквуда, но не были применены в области физической химии расплавленных солей. В работе показано, что химическая термодинамика расплавленных солей может успешно описываться с помощью термодинамической теории возмущений (thermodynamic perturbation theory – ТРТ) при выборе в качестве системы сравнения аналитической модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров. Такой вариант ТРТ в статистической теории жидкофазных систем ранее рассмотрен не был.

Развитый подход может быть распространен на многокомпонентные растворы галогенидов щелочных металлов, в том числе и на практически значимые для ядерной энергетики смеси фторидов. Важным практическим достижением является полученное уравнение состояния, позволяющее рассчитать мольный объем или давление расплавов при высоких температурах. Отметим и перспективность метода вычисления ликвидуса для более сложных ионных расплавов.

Достоверность результатов исследования

Достоверность результатов диссертационной работы обоснована методами квантово-механической теории возмущений, которые хорошо зарекомендовали себя для родственных задач химии и физики растворов. Термодинамическая теория возмущений на сегодняшний день также является одним из наиболее эффективных инструментов вычисления физико-химических характеристик конденсированных фаз. Нет сомнений, что модель заряженных твердых сфер, использованная в качестве системы сравнения, является первоосновой при обсуждении свойств жидких электролитов. Первый кумулянт за счет поляризационной поправки для всех 20 рассмотренных ГЦМ понижает свободную энергию на выбранном базисе, что согласуется с неравенством Гиббса-Боголюбова. Данный подход дает возможность количественной оценки вкладов в термодинамику для задач «свойство-состав». Можно отметить тесную взаимосвязь и систематическое сопоставление результатов с имеющимися экспериментальными и

расчетными данными других авторов. Представленная работа и используемые в ней подходы соответствуют современному уровню теоретических расчетов. По материалам диссертации имеется 6 публикаций в зарубежных и российских журналах, рекомендованных ВАК, которые прошли соответствующее рецензирование. Результаты также были апробированы на 10 международных и всероссийских конференциях и опубликованы в виде 20 тезисов докладов. Содержание диссертации соответствует содержанию и качеству опубликованных работ.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа изложена на 142 страницах. Основная часть диссертации состоит из введения и пяти глав, в которых представлен обзор литературы, а также изложены отдельные части работы, содержащие описание теоретической модели, деталей расчетов и обсуждение полученных результатов. Работа завершается общими выводами, обобщающими все главы, включает 9 таблиц и 23 рисунка, 1 приложение, список сокращений и условных обозначений, список цитируемой литературы из 178 ссылок.

Во введении довольно четко сформулированы актуальность, цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит подробный обзор литературы, посвященный теоретическим представлениям о природе возникновения сил между ионами, а также описанию современных методов компьютерного моделирования для вычисления свойств расплавов солей. В последней части главы рассмотрены различные подходы термодинамической теории возмущений, применяемые для описания структурных и термодинамических свойств жидкостей.

Во второй главе автор приводит оценки и сопоставление величин заряд-дипольного, диполь-дипольного и диполь-квадрупольного вкладов в парный потенциал взаимодействия, что позволяет обосновать учет только наиболее существенного из них типа. Здесь же описана модель сравнения заряженных твердых сфер, и изложен вариант термодинамической теории возмущений для учета заряд-дипольной добавки в свободную энергию. Далее представлены результаты расчетов заряд-дипольного вклада в свободную энергию, и показано, что он является отрицательным, составляя по своей величине не более 10 % от полной свободной энергии Гиббса расплавов ГЦМ. Кроме того, в главе показано хорошее согласие результатов расчетов энтальпии всех расплавов ГЦМ с экспериментом. На основании полученных результатов проанализировано влияние заряд-дипольного вклада на указанные термодинамические свойства ГЦМ в зависимости от их состава.

В третьей главе разработанная ТРТ-модель применяется для расчета первой производной энергии по температуре, то есть теплоемкости щелочно-галогидных расплавов. Важно отметить, что для сопоставления результатов расчетов автором проработан довольно большой массив экспериментальных данных. Предложенный подход позволил автору проанализировать роль кулоновского и заряд-дипольного вкладов в теплоемкость ГЦМ, в том числе с математической точки зрения объяснить ее четный характер в зависимости от различия в размерах катиона и аниона. Это позволило систематизировать имеющиеся в литературе экспериментальные данные разных авторов, а также составить таблицу рекомендованных значений теплоемкостей галогенидов щелочных металлов.

Четвертая глава работы посвящена выводу ТРТ-уравнения состояния для описания плотности расплавленных солей. Здесь автором предложено четыре варианта уравнений состояния, среди которых выбрано наиболее точное для задачи вычисления плотности расплавленных галогенидов щелочных металлов. Показано, что наилучшего согласия с экспериментом удастся достичь при использовании теоремы вириала как для кулоновского, так и для заряд-дипольного вкладов в давление. Расхождения между расчетными и экспериментальными значениями коэффициентов упаковки расплавов ГЦМ в этом случае составили всего несколько процентов. С помощью вириального уравнения состояния также впервые проведен анализ и обсуждение зависимости различных вкладов в давление ГЦМ от их катион-анионного состава, в том числе от разности ионных радиусов.

В последней, *пятой главе* разработанный ТРТ-подход применен к задаче описания и анализа температур плавления ГЦМ. Здесь, как и в предыдущих главах, автору удалось дать простое математическое объяснение четной зависимости приведенных температур плавления солей ГЦМ от различий в радиусах катиона и аниона. При этом полученное согласие между расчетными и экспериментальными значениями температур плавления в нескольких сериях расчетов является довольно хорошим. Кроме того, в данной главе предложенная модель ионного расплава обобщена на бинарные смеси ГЦМ, и на примере ряда фторидных и хлоридных эвтектик показана возможность описания кривых ликвидус на диаграммах состояния.

Список литературы содержит достаточное количество ссылок, которые в полной мере освещают современное состояние данной области исследований и личный вклад автора в работу.

Сформулированные *выводы* хорошо отражают важнейшие результаты диссертационной работы, а полученные автором результаты в полной мере соответствуют поставленным в исследовании цели и задачам.

Диссертационная работа А.Г. Давыдова представляет из себя целостное законченное исследование, обладает внутренним единством, материал диссертации изложен последовательно и логично. Автореферат полностью отражает основные идеи и выводы диссертации.

Диссертационная работа и автореферат хорошо оформлены как технически, так и с точки зрения наглядности представления результатов. Представленный графический материал легко читается и воспринимается. В диссертации и автореферате выдержано единообразие в оформлении графиков, формул, размерностей величин. Присутствие в диссертации списка сокращений и условных обозначений значительно упрощает восприятие материала. Текст диссертации и автореферата написан грамотным научным языком. Идеи, заключения и выводы изложены автором доступно и понятно. Значимых недостатков в оформлении диссертации и автореферата нет.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Результаты диссертационной работы имеют несомненный практический интерес для коллективов, работающих в области физической химии и электрохимии расплавов и растворов электролитов, а также занимающихся моделированием термодинамических свойств и фазовых равновесий в жидкофазных ионных системах, в частности Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), Самарского государственного технического университета (г. Самара), Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново), Объединенного института высоких температур РАН (г. Москва), Вятского государственного университета (г. Киров), Дагестанского государственного университета (г. Махачкала).

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Во второй главе автор проводит сопоставление величины вкладов второго порядка в парный потенциал взаимодействия ионов. Однако, по нашему мнению, здесь напрашивается более точная оценка вклада за счет взаимодействий Маргенау в термодинамику галогенидов щелочных металлов хотя бы для свободной энергии нескольких расплавов. Возможно, в случае солей рубидия и цезия этот вклад в термодинамические свойства был бы соразмерен рассматриваемой в данной работе заряд-дипольной поправке.

2. Насколько реально с помощью данной модели провести учет вклада заряд-дипольных взаимодействий при вычислении термодинамических характеристик растворов электролитов?

3. В своей работе автор не обсуждает перспективы разработки других методов термодинамической теории возмущений для более точного по сравнению с моделью твердых сфер описания отталкивательной части парного потенциала. Интересно было бы обсудить применение методов, например, типа Баркера-Хендерсона или Викса-Чандлера-Андерсена (основанных на вариационном принципе).

4. Данная работа посвящена учету поправки второго порядка в термодинамические характеристики с помощью теории возмущений. Существуют ли возможность точного решения среднесферической модели для потенциала взаимодействия, учитывающего как кулоновское, так и индукционное взаимодействие непосредственно в парный потенциал?

5. Возможно ли использовать предлагаемый подход для вычисления локальной части свободной энергии в теориях типа функционала ионной плотности, например, для задачи контакта солевого расплава с электродом?

6. Можно ли применить изложенную теорию к описанию термодинамических свойств ионных жидкостей?

Отмеченные вопросы и замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение

Решаемые в данном исследовании задачи, безусловно, являются актуальными для физической химии ионных расплавов. Сделанные в заключении выводы являются оригинальными, обладают высокой научной и практической ценностью. Диссертационная работа А.Г. Давыдова 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. В рамках диссертационной работы решены важные для физической химии задачи: объяснена взаимосвязь термодинамических свойств с микроскопической природой расплавов галогенидов щелочных металлов, а также проведен системный анализ зависимости этих свойств от химического состава солей.

Таким образом, тема диссертационной работы, область и объекты исследования, методики проведения расчетов, полученные результаты и сделанные выводы соответствуют паспорту заявленной специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно: 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.4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования»; 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 молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства».

На основании вышеизложенного считаем, что диссертационная работа А.Г. Давыдова «Влияние поляризационных взаимодействий на термодинамику жидкого состояния и ликвидус галогенидов щелочных металлов» по своей актуальности, новизне, значимости и научному содержанию удовлетворяет пунктам 9–14 раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 26 сентября 2022 г. № 1690, а ее автор, Давыдов Александр Георгиевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа А.Г. Давыдова была обсуждена, а отзыв был одобрен на семинаре лаборатории структуры и динамики молекулярных и ион-молекулярных растворов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук 2 ноября 2022 г.

Заведующий лабораторией структуры
и динамики молекулярных и ион-молекулярных растворов
ФГБУН Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
д.ф.-м.н., Будков Юрий Алексеевич
E-mail: urabudkov@rambler.ru
Телефон: +7 (4932) 351869

03.11.2022

дата

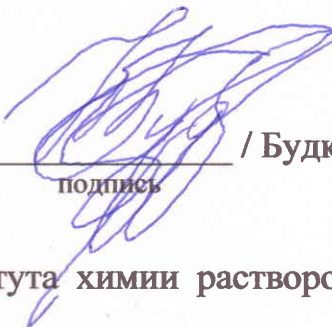
Подпись Будкова Ю.А. заверяю

Ученый секретарь ФГБУН Института химии растворов им. Г.А. Крестова
РАН, к.х.н. Иванов К.В.

03.11.2022

дата




/ Будков Юрий Алексеевич

подпись



/ Иванов Константин Викторович

подпись, печать