



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Института химии
твердого тела УрО РАН
доктор химических наук
/М.В. Кузнецов/

«4» февраля 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Закирьянова Дмитрия Олеговича
«Неэмпирические расчеты температур плавления, коэффициентов
теплопроводности и локальной структуры галогенидных и оксигалогенидных
расплавов», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Закирьянова Дмитрия Олеговича посвящена теоретическому исследованию структуры и физико-химических свойств ионных расплавов на основе галогенидов металлов с использованием молекулярно-динамического моделирования в рамках метода парных потенциалов и современных методов квантовой химии.

Актуальность темы диссертации

Объектами исследования являются группы расплавов на основе индивидуальных и смешанных галогенидов щелочных металлов, а также на основе галогенидов и оксигалогенидов свинца и гадолиния. Первая группа широко используется в промышленных электрохимических процессах в качестве сред, например, при переработке отходов ядерного цикла, разделения и получения редкоземельных элементов – стратегически важных материалов для техники и электроники. В связи с нарастающими экологическими запросами данная группа расплавов также перспективна в солнечной энергетике и в качестве основных компонентов теплоносителей и тепловых резервуаров. Вторая группа рассматриваемых расплавов представляет перспективные электролиты для эффективных технологий регенерации свинецсодержащих отходов и получения гадолиния.

Хотя физико-химические, в частности термодинамические, свойства высокотемпературных солевых расплавов активно исследовались ранее, однако некоторые закономерности их изменения в зависимости от химического состава и структуры остаются неясными до сих пор. Особую сложность для экспериментального

исследования представляют многокомпонентные системы с высокой коррозионной активностью или содержащие радиоактивные элементы. Поэтому прогнозирование свойств кислородсодержащих металгалогенидных расплавов будет востребованным при совершенствовании способов получения металлов и переработки техногенных отходов.

Фундаментом в понимании механизмов, обуславливающих физико-химические свойства любой системы, является восстановление её строения на молекулярном уровне. К сожалению, ни один экспериментальный метод не может дать всеобъемлющей информации о структуре как ближнего, так и среднего порядка в жидкостях, о сольватационном состоянии ионов и их динамических характеристиках. Нередко получаемая информация не может быть трактована однозначно, а в силу упомянутых выше причин использование традиционных структурных методов исследования высокотемпературных ионных расплавов может быть ещё и существенно ограничено. Теоретические методы исследования способны с наименьшими затратами восполнить имеющиеся пробелы в понимании атомистического механизма образования солевых расплавов. Более того, современные вычислительные мощности позволяют уйти от использования простого метода парных межатомных потенциалов к квантово-химическим методам, дающим намного более корректное описание межатомных взаимодействий, а, следовательно, и ряда физико-химических свойств полезных в практических приложениях. Разработка и апробация расчётных методов, соотнесение теоретически наблюдаемых величин с экспериментальными или полученными в рамках других теоретических подходов, несомненно, являются важными и актуальными задачами, решению которых и посвящена диссертационная работа Д.О. Закирьянова.

Структура и основное содержание работы

Работа Д.О. Закирьянова изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка и 20 таблиц. Диссертация состоит из введения, четырёх глав с индивидуальными литературными обзорами, результатами исследования и заключений к каждой главе, основных выводов, списка цитируемой литературы.

Введение содержит цели и задачи диссертации, обоснование актуальности темы исследования, научной новизны полученных результатов, теоретического и практического значения работы. Кратко представлена методология и обоснована достоверность исследования. Приведены положения, выносящиеся на защиту, личный вклад соискателя, перечень публикаций и выступлений на конференциях по теме диссертации, а также дана структура диссертационной работы с кратким описанием её глав.

Первая глава содержит информацию об экспериментальных температурах плавления галогенидов щелочных металлов с упоминанием аномалии в их ряду для литиевых представителей. Приведен обзор по методу парных потенциалов с его преимуществами и недостатками, перечислены способы его параметризации и приведены собственные параметры с привлечением автором первопринципных методов на основе теории Хартри-Фока и теории возмущений. Далее, критически описываются и на примере галогенидов щелочных металлов, как классических модельных соединений, реализуется несколько методик молекулярно-динамического моделирования температур плавления однокомпонентных систем и температур ликвидуса двухкомпонентных ионных систем. Автор представляет полностью неэмпирическую и единую схему, позволяющую удовлетворительно воспроизводить упомянутые температуры. Особый интерес, на наш взгляд, вызывает редко встречающееся моделирование температуры ликвидуса. Очевидно, предлагаемая автором методика с успехом может быть перенесена и на другие типы ионных соединений, в которых можно пренебрегать трёх- и многоцентровыми потенциалами межчастичного взаимодействия.

Во второй главе приведены экспериментальные методики определения коэффициентов теплопроводности и молекулярно-динамическими схемами их расчёта. Отмечаются имеющиеся в литературе разночтения в величинах коэффициентов и их температурной зависимости на примере расплавов семейства галогенидов щелочных металлов. В отличие от подавляющего большинства других работ, автором для расчёта коэффициентов теплопроводности с успехом применяется схема непосредственного моделирования теплового потока в неравновесном ансамбле «жидкость-твёрдое тело». Идеологически, такой подход, видимо, более перспективен, поскольку близок к группе экспериментальных методов непосредственно регистрирующим теплоперенос через межфазную границу. С использованием метода парных потенциалов по такой схеме автором теоретически установлена температурная зависимость коэффициентов теплопроводности для галогенидов лития, натрия, калия. На основе анализа всех данных предложено уравнение, позволяющее оценивать коэффициенты теплопроводности этих соединений с погрешностью 13% и подтверждающее представления о колебательном механизме как основном в процессе переноса тепла.

Третья глава представляет результаты расчётов спектров комбинационного рассеяния хлоридов свинца и кальция в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базисных наборов волновых функций, оптимизированных автором. В качестве структурной модели привлекается модель расширенного кластера, претерпевающего ввиду малого размера естественную аморфизацию в процессе

оптимизации геометрии. Рассматривается координационное окружение ионов в центральных областях оптимизированных кластеров хлоридов. Расчётные линии спектров получены в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными, что позволяет уточнить или дополнить имеющиеся сведения о локальном окружении двухзарядных катионов в расплавах.

Четвёртая глава посвящена обзору и исследованию локальной структуры расплавов галогенидов свинца в зависимости от типа аниона, оксигалогенидов свинца, а также хлорида гадолиния и мультикомпонентных систем на его основе с оксидом гадолиния и хлоридом калия. В качестве инструмента исследования используется метод теории функционала электронной плотности, что и в третьей главе, но уже в режиме молекулярной динамики (квантово-химическая молекулярная динамика). Использование такой ресурсозатратной схемы обосновывается специфическими многоцентровыми взаимодействиями в расплавах, содержащих двух- или трёхзарядные катионы и анионы с высокой поляризуемостью. Автором получены данные о координационном окружении кислорода в расплавах галогенидов свинца и гадолиния. Продемонстрировано, что в первых присутствуют слабо связанные разветвленные цепочки из ионов свинца и кислорода, а во вторых ионы кислорода окружены триплетом ионов гадолиния. Существование обнаруженных комплексных группировок обсуждено на основе анализа рассчитанных плотностей колебательных состояний и коэффициентов самодиффузии ионов и имеющихся экспериментальных сведениях об ионной проводимости расплавов.

В заключении приведены основные выводы по результатам исследования.

Список литературы содержит достаточное количество материала для общего представления о современном состоянии исследований в области диссертационной работы, а также о личном вкладе автора в работу.

Научная новизна и практическая ценность работы не вызывают сомнений. Представлен весомый вклад в теоретическое развитие физикохимических представлений о структуре простых и многокомпонентных ионных расплавов на основе галогенидов металлов, её связи с колебательными спектрами и основными теплофизическими характеристиками - температурах плавления, ликвидуса, теплопроводности и ионной проводимости в жидком состоянии как индивидуальных соединений, так и их смесей. Развитые и апробированные в работе методологические подходы молекулярно-механического и квантово-химического моделирования свойств, а также их комбинации, обладают предсказательным характером и могут существенно помочь интерпретации или улучшению технологических процессов с участием ионных расплавов. Они могут быть использованы в исследованиях ионных сред в Институте высокотемпературной

электрохимии УрО РАН, Институте металлургии УрО РАН, Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН; в учебном процессе подразделений материаловедческого профиля в высших учебных заведениях.

Достоверность результатов диссертационной работы обоснована адекватным выбором методов исследования для поставленных задач, систематическим апеллированием к имеющимся экспериментальным сведениям. Она также подтверждена 8 публикациями в зарубежных и российских журналах из списка ВАК. Представленная работа и используемые в ней подходы соответствуют современному мировому уровню. Результаты диссертации были представлены на международных и всероссийских конференциях.

Замечания по диссертационной работе

1. По нашему мнению, обнаруженная феноменологическая зависимость приведённой температуры плавления галогенидов щелочных металлов как функции катионного и анионного радиусов вызывает некоторый диссонанс с остальными частями работы. Модели такого рода были популярны несколько десятков лет назад за неимением вычислительных мощностей (например, Nature, V. 218 (1968) P. 765). Попытка описать такое коллективное явление, как плавление, всего лишь двумя геометрическими величинами кажется упрощенной. Автор всей дальнейшей работой успешно демонстрирует, что современные вычислительные возможности позволяют перейти к атомистическому моделированию коллективных свойств с приемлимой погрешностью.

2. В описанной методологии по расчёту температуры ликвидуса (раздел 1.5.1.) не даётся критерия, определяющего «температуру, при которой исчезают всякие фрагменты кристаллических фаз». Что служило критерием?

3. В разделе 2.2. автор предлагает оценивать характерные частоты колебаний в расплаве как частоты колебаний пары «ион-катион». Почему для этого не рекомендуется использовать частоты колебаний координационного полиэдра, например, катиона в октаэдрическом окружении анионов?

4. В разделе 2.3. автор упоминает, что использует для моделирования коэффициентов теплопроводности параметры Фуми-Този. Неясно, тестировались ли с этой же целью собственные параметры, предложенные автором в п. 1.3.2?

5. В разделе 3.1. и 3.3. локальное окружение иона кальция в расплаве хлорида кальция сравнивается с таковым в кристалле флюорита. Почему не в кристалле самого хлорида кальция, имеющего свой тип кристаллической решётки?

6. Начальные модели расплавов оксигалогенидов свинца были сконструированы на основе кристаллических фаз уже содержащих цепочки Pb-O, а выводы о существовании похожих структур в расплавах сделаны на основе моделирования на временных интервалах порядка десятков пикосекунд. Какова вероятность, что существование Pb-O цепочек в расплаве не есть артефакт начальной модели и они разрушатся на более длинных временах?

7. Замечания по оформлению. В работе отсутствует список условных сокращений и обозначений. Ряд обозначений имеет разный смысл в разных главах (например, d на с.8,14,35,54). В разделе 1.2. не указано использовавшееся для проведения расчётов программное обеспечение; в разделе 2.2. на с. 58 не упомянута использованная для МД параметризация и временной шаг; в таблице 2.2. неясно значение и происхождение величины E .

Некоторое затруднение при ознакомлении с работой может вызвать отсутствие развёрнутого описания величин, методов и изображённых структур в подписях к рисункам и таблицам – для их понимания будет необходимо обращаться к поиску в основном тексте работы.

Имеется ряд стилистических неточностей, а именно: с. 21, с. 36 «...кристалл ...состоял из 512 атомов...», когда имеется ввиду ячейка или суперячейка кристалла; с. 29, с. 94 «...не требующими большого количества базисных функций (иными словами, системами с небольшим количеством электронов)», вместо «электронов» должно быть «атомных орбиталей»; с. 48 «...тепло, обусловленное разницей температур в системе» - непонятно; с. 55 «среднее геометрическое масс катиона и аниона», когда имеется ввиду «приведённая масса»; с. 60 в табл. 2.1. «волновых чисел» вместо «частоты»; с. 65 «отдельно следует выделить..., требуется отдельное рассмотрение.»; с. 81 «энергию электронной подсистемы» вместо «энергию основного состояния»; с. 81 «автоматически учитывается отталкивание электронов» вместо «задётся обменно-корреляционный потенциал».

Используются англоязычные термины вместо устоявшихся в русскоязычной литературе терминов и размерностей, а именно: с. 31 «коэффициент детерминации R-квадрат» вместо «квадрат коэффициента корреляции»; с. 56, уравнение (2.6) с англоязычными размерностями; с. 67, с. 72 «радиус обрубания» вместо «радиус обрезания».

Найдены опечатки: на с. 45 в подписи к рис. 1.9 «мол.%»; с. 59 «...в таблице 2.5.»; с. 60 «разница частотах».

Имеются замечания по оформлению автореферата, особенно в подписях к рисункам и таблицам. На наш взгляд, он недостаточно полно отражает содержание диссертационной работы, особенно в представлении результатов главы 2.

Отмеченные вопросы и замечания не носят принципиальный характер для заявленных научных результатов и выводов и не снижают общей положительной оценки работы.

Заключение

Поставленные Д.О. Закирьяновым задачи актуальны, а результаты его диссертационного исследования аргументированы, логично изложены и имеют научную и практическую значимость. Их достоверность подтверждается систематической проверкой с использованием имеющихся на сегодня литературных данных из экспериментальных работ. Основные результаты отражены в 8 публикациях в открытой печати, в том числе пять из них в рейтинговых журналах по теории жидкостей или компьютерному моделированию, и представлялись на тематических российских и международных конференциях. Полученные результаты важны с точки зрения фундаментальной науки и практических приложений для специалистов в области химии, физики, термодинамики жидкостей. Представленные методологии прогнозирования свойств могут быть использованы в практической деятельности научно-исследовательских учреждений, занимающихся исследованиями систем на основе ионных расплавов.

Тема и содержание диссертационного исследования соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.04 – «Физическая химия» и отрасли науки. Согласно формуле специальности, в работе изучены количественные взаимодействия между химическим составом галогенидных и оксигалогенидных расплавов, их структурой и свойствами. В соответствии с п. 4 «межчастичные взаимодействия» всех пар ионов в галогенидах щелочных металлов и их смесях параметризованы для потенциала Борна-Майера. Согласно п. 5, проведено изучение теплопроводности галогенидов щелочных металлов и особенностей локальной структуры галогенидных и оксигалогенидных расплавов свинца и гадолиния «в экстремальных условиях высоких температур». При этом теплопроводность изучали с привлечением неравновесной молекулярной динамики, что соответствует п. 6 «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах». Расчеты температур ликвидуса отвечают п. 7. «Растворение и кристаллизация».

Считаем, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения

ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями от 21.04.2016 г. № 335, а её автор, Закирьянов Дмитрий Олегович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат составлен кандидатом химических наук Еняшиным Андреем Николаевичем и доктором физико-математических наук Медведевой Надеждой Ивановной. Работа обсуждена, а отзыв заслушен и одобрен на научном семинаре лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук (протокол № 1 от 15 января 2021 года).

Ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН, заместитель директора по научной работе ИХТТ УрО РАН, к.х.н.
телефон: (343) 374-53-31
электронная почта: enyashin@ihim.uran.ru
почтовый адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Екатеринбург, ул.Первомайская, д. 91

Андрей Николаевич Еняшин



27 января 2021 г

Главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН, д.ф.-м.н.
телефон: (343) 362-35-54
электронная почта: medvedeva@ihim.uran.ru
почтовый адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Екатеринбург, ул.Первомайская, д. 91

Надежда Ивановна Медведева



27 января 2021 г

Подписи А.Н. Еняшина, Н.И. Медведевой заверяю:
учёный секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

Екатерина Анатольевна Богданова



27 января 2021 г.

Согласны на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 004.002.01 при ФГБУН ИВТЭ УрО РАН и их дальнейшую обработку.

27 января 2021 года