

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Закирьянова Д.О. "Неэмпирические расчеты температур плавления, коэффициентов теплопроводности и локальной структуры галогенидных и оксигалогенидных расплавов", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Закирьянова Д.О. посвящена нескольким актуальным приложениям неэмпирических методов квантовой химии к расчету структурных характеристик и свойств галогенидных и оксигалогенидных расплавов.

Особое место занимает первая глава, где анализируются температуры плавления галогенидов щелочных металлов (ГЦМ). Показывается, что изменения приведенной величины температуры плавления в зависимости от разности радиусов катиона и аниона хорошо описывается квадратичной зависимостью, что связано с электростатическим характером ионной связи. Проведенные вычисления по двухфазному методу (жидкость-кристалл) классической молекулярной динамики (МД) с предварительно рассчитанными параметрами парных потенциалов Борна-Майера (программный пакет ORCA) обусловили хорошее количественное согласие с экспериментом. Подход обобщен и на бинарные смеси с удовлетворительными результатами при вычислении линий ликвидус для системы LiCl-KCl.

Также в русле парных взаимодействий борн-майеровского типа во второй главе проведен подробный анализ изменений коэффициента теплопроводности в ряду ГЦМ. Здесь автор предлагает разновидность неравновесной МД с прямым моделированием градиента температуры. Рассмотрены все 20 солей и результаты также оказались в хорошем согласии с экспериментом. Помимо этого, описана физическая интерпретация изменений коэффициента теплопроводности на основе колебательного механизма передачи энергии, учитывающая различия в характерном периоде колебаний катиона и аниона соли.

Последующие главы посвящены квантово-химическим расчетам структуры и колебательных характеристик более сложных расплавов, содержащих двух- и трехвалентные катионы (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Gd^{3+}), а также их растворенные оксиды. Представлены результаты расчетов AIMD (ab initio МД) для функций радиального распределения разнообразных пар ионов, делаются заключения об их преимущественной координации в расплаве. Необходимо отметить, что данные примеры приложения неэмпирических расчетов структурных характеристик солевых систем являются первыми шагами в данную область сложных и ресурсоемких вычислений.

К общим недостаткам автореферата можно отнести недостаточное описание использованных в диссертационной работе моделей и численные методов, выбор галогенидных расплавов свинца и гадолиния в качестве объектов. Несколько замечаний:

1. Не показано насколько достоверно с точки зрения математической статистики можно говорить об изотропии функций радиального распределения при квантовых расчетах статического кластера небольшого размера (24 формульные единицы). Ведь погрешность определения вероятности найти второй ион на заданном расстоянии от первого обратно-пропорциональна корню из данного числа? Особенно критично это должно быть для взаимного распределения катионов друг относительно друга.
2. В случае квантовой молекулярной динамики также следовало бы подробнее объяснить, как решались вопросы верификации получаемых результатов по динамическим средним. Насколько можно понять из автореферата функции Ван-Хова или динамические

структурные факторы не вычислялись. Непонятно достаточно ли 50 пикосекунд для хорошего описания указанных временных средних.

3. Для неравновесного моделирования неизбежно возникает вопрос о стационарном процессе и законе сохранения энергии. Было бы желательно пояснить как контролировались порции энергии в единицу времени подаваемые на «излучатель» и снимаемые с «приемника».

Несмотря на указанные недостатки автореферата, диссертация представляет собой важный вклад в области приложений современных методов вычислительной физики к проблемам физической химии солевых расплавов. Присутствуют все необходимые для такой квалификационной работы признаки, из которых хочется отметить научную новизну (теоретическая интерпретация тепловых свойств ГЦМ) и результативность (8 статей в отечественных и зарубежных журналах). Работа удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени.

д-р физ.-мат. наук, профессор
кафедры математической
физики, факультета
вычислительной математики и
кибернетики, заведующий
лабораторией математических
методов обработки
изображений, МГУ имени М.В.
Ломоносова

Крылов Андрей Серджевич

25.01.2021

<http://istina.msu.ru/profile/askrylov/>

Подпись Крылов А.С. заверяю



В.Ю. Решетов

Крылов А.С.

e-mail

Адрес

kryl@cs.msu.ru

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские
горы, д. 1, стр. 52, факультет ВМК