

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

На отзыв представлена диссертационная работа на 150 страницах, состоящая из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 157 наименований. Диссертация содержит 43 рисунка и 20 таблиц.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена важностью развития теоретических подходов для определения физико-химических свойств такого ряда систем как расплавленные соли, затрагивая как макроскопические (теплопроводность, температура плавления), так и их микроскопические характеристики (локальное окружение ионов в расплавах). Тема настоящей работы является актуальной с нескольких точек зрения. Так на сегодняшний день остаются пробелы в понимании особенностей плавления даже простых ионных кристаллов типа галогенидов щелочных металлов (ГЦМ). Механизм переноса тепла в расплавах этого класса солей также является предметом современной научной дискуссии. Наконец, для разработки и оптимизации электрохимических процессов – например, при выделении свинца из аккумуляторного лома и получении редкоземельных металлов путем электролиза – востребованы данные о внутреннем строении соответствующих расплавов. В связи с этим поставленная в работе цель исследований является важной и своевременной.

Методы исследования и обоснованность принятых физических, математических, экспериментальных моделей

С учетом поставленной задачи, автором были использованы методы классической или квантовой молекулярной динамики, а также квантовое моделирование изолированных ионных систем. Метод молекулярной динамики является перспективным научным инструментом для расчета свойств конденсированных сред. Для описания свойств галогенидов щелочных металлов применен парный потенциал Борна-Майера, который хорошо зарекомендовал себя в десятках работ, посвященных моделированию этих солей. Описание систем, содержащих многозарядные ионы свинца, кислорода и гадолиния выполняли на уровне теории функционала электронной плотности. В последнее время этот метод, позволяющий достоверно описывать взаимодействия через приближенное

решение уравнения Шредингера, приобрел особо высокую популярность, в том числе, благодаря появившемуся возможностям использования высокопроизводительных ЭВМ. Выбранные методы позволяют решить поставленные в исследовании задачи в полном объеме. Принятая в работе для модельного описания ГЦМ концепция парного потенциала Борна-Майера отличается от используемого в большинстве работ для этого класса объектов потенциала Борна-Майера-Хаггинса исключением из парного потенциала слагаемых, учитывающих эффекты диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействия. Автор обосновывает такое упрощение облегчением анализа результатов моделирования и предполагает, что термов, описывающих короткодействующее отталкивание и дальнедействующее кулоновское взаимодействие, достаточно для описания ключевых физико-химических свойств расплавов, рассматриваемых в рамках поставленных задач. Хорошее согласие результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными позволяет заключить, что использование автором потенциала Борна-Майера оправдало себя для задач описания изменения температур плавления и коэффициента теплопроводности для катион-анионного состава всех галогенидов щелочных металлов. Важно, что параметры парного потенциала Борна-Майера, определенные предварительно *ab initio*, позволяют описывать не только индивидуальные соли, но и любые смеси ГЦМ. Следует отметить разнообразие использованных в работе методик классической молекулярной динамики применительно к задаче о плавлении (двухфазная ячейка жидкость-кристалл) и к прямому моделированию потока тепла для задачи о теплопроводности.

Для описания многозарядных ионов свинца, кислорода и гадолиния диссертант в своей работе использовал один из наиболее рациональных и перспективных методов - квантовую молекулярную динамику в приближении Борна-Оппенгеймера.

Структура, анализ новизны и основных результатов работы

Во введении сформулированы актуальность диссертационной работы, ее цель и задачи, научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

Глава 1 посвящена теоретической интерпретации экспериментальных данных по температурам плавления галогенидов щелочных металлов. Проведен анализ известных экспериментальных данных по температурам плавления ГЦМ. Результаты анализа продемонстрировали, что температура плавления зависит не только от суммы радиусов ионов (или параметра Маделунга), но и от их разницы. Кроме того, в главе из двух апробированных методик для расчета температур ликвидуса бинарных смесей ГЦМ с простой эвтектической фазовой диаграммой показано, что предпочтителен метод прямого

нагрева, поскольку позволяет при меньших временных ресурсах более точно рассчитывать температуры ликвидуса. Методом двухфазного моделирования и предварительно вычисленных *ab initio* парных потенциалов для всех 20 галогенидов щелочных металлов рассчитаны температуры плавления, количественно согласующиеся экспериментом.

В главе 2 описывается теоретическая интерпретация изменений коэффициента теплопроводности для ГЦМ, учитывающая различия в периоде колебаний катиона и аниона, а также расчеты коэффициентов теплопроводности методом неравновесной молекулярной динамики, в котором непосредственно задается тепловой поток и регистрируется установившийся градиент температур. В рамках доминирующего колебательного механизма передачи тепла предложена полуэмпирическая формула для расчета коэффициентов теплопроводности расплавов ГЦМ, в которой **впервые** учитываются отдельные вклады колебаний катиона и аниона.

В главе 3 описывается *ab initio* моделирование наноразмерных кластеров хлоридов кальция и свинца для задачи о расчете характерных колебательных частот спектров комбинационного рассеяния. Проведены квантово-химические расчеты наноразмерных кластеров конфигураций составов $\text{Ca}_{24}\text{Cl}_{48}$ и $\text{Pb}_{24}\text{Cl}_{48}$. Показано, что положения основных колебательных полос, рассчитанные для группировок локальной структуры внутри кластеров для хлоридов кальция и свинца соответственно, хорошо соотносятся с экспериментальными данными для расплавов этих солей. Расчет статического кластера хлорида кальция показал возможную координацию кальция из 8 атомов хлора близкую к кристаллической структуре флюорита.

Глава 4 посвящена исследованию локальной структуры расплавленных сред с двухвалентными ионами свинца и кислорода, а также трехвалентными ионами гадолиния. **Впервые** получены данные о плотности расплава оксигалогенидов свинца, а также **впервые** представлены подробные данные о ближнем порядке (координационные радиусы и числа окружения) в расплавленных оксигалогенидах свинца и расплавах, содержащих ионы гадолиния. Найдены координационные числа и радиусы, плотности колебательных состояний и коэффициенты самодиффузии ионов расплавленных галогенидов свинца PbX_2 и его оксигалогенидов $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Сделаны выводы об отсутствии устойчивых связанных группировок в галогенидах свинца, однако, для оксигалогенидов, получены свидетельства существования свинцово-кислородных ассоциатов, окруженных галогенами. Представляющие особый интерес для практики ввиду возможного комплексообразования сведения о локальном окружении кислорода в галогенидных расплавах гадолиния в диссертации были затронуты **впервые**. Методом квантовой

молекулярной динамики показано, что гадолиний в расплавах GdCl_3 , $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-KCl}$ имеет от шести до семи ближайших соседей хлора.

Практическая значимость выполненных исследований

Значительную практическую ценность представляют анализ температур плавления ГЦМ и выявленная зависимость этих величин от различий в радиусах катиона и аниона. Несомненно, что полученные из *ab initio* параметры парного потенциала Борна-Майера будут востребованы в других расчетах свойств расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей. Определенную методическую ценность имеют также сделанные выводы о перспективных молекулярно-динамических схемах расчета температур ликвидуса смесей ГЦМ без привлечения эмпирических данных. Весьма плодотворная, используемая в работе концепция раздельного учета колебаний катиона и аниона и расчет характерных частот методом молекулярной динамики с потенциалом Борна-Майера могут быть распространены на все смеси ГЦМ.

Полученные приоритетные данные о микроскопической структуре расплавов оксигалогенидов свинца и коэффициентах самодиффузии ионов представляют ценность при обсуждении практических вопросов растворимости техногенного свинецсодержащего сырья при электрохимической переработке. Полученные впервые структурные данные, касающиеся гадолинийсодержащих расплавов, могут быть востребованы для разработки технологических основ высокотемпературного электролитического получения гадолиния.

Анализ достоверности полученных данных

Результаты диссертационного исследования получены с использованием хорошо апробированных научным сообществом программных пакетов LAMMPS, Orca, Cp2k. Характерные размеры ансамблей, применяемые автором для классических молекулярно-динамических расчетов, равны либо превышают используемые в литературе типичные размеры ансамблей для расчетов температур плавления и коэффициентов теплопроводности. Достоверность результатов гарантируется использованием адекватных теоретических моделей и приближений, а также качественным и количественным согласием теоретических расчетов с экспериментальными данными. Установленные в диссертации закономерности обладают четким физическим смыслом и полностью вписываются в рамки уже существующих представлений (теорий).

Вывод о результатах расчета температур плавления ГЦМ также напрямую подтверждается хорошим согласием с имеющимися достоверными экспериментальными данными. Вывод о предложенной в работе формуле для расчета коэффициентов теплопроводности ГЦМ вполне достоверен, поскольку его значения для всех 20 солей ГЦМ в среднем не превышают ошибку порядка 10%. Выводы о результатах квантово-

химических расчетов структуры небольших кластеров также не противоречат существующим представлениям об отсутствии кристаллического порядка в малых кластерах. Наконец, заключения о локальной структуре расплавов, содержащих двух- и трехвалентные катионы свинца, гадолиния, а также кислорода, представляются вполне обоснованными, поскольку, результаты проведенного моделирования согласуются с имеющимися данными других авторов.

Апробация результатов диссертации. Результаты работы достаточно полно представлены в центральной печати и доведены до научной общественности на ряде международных и Российских конференций. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Содержание автореферата в полной мере отражает материалы диссертационной работы.

Вопросы и замечания по содержанию и оформлению работы

1. Хотелось бы понять, чем обоснован выбор для проведения исследований именно гадолиния из обширной плеяды редкоземельных элементов, получаемых, как правило, по аналогичной технологии?

2. Не всегда указано в какой программе были осуществлены в работе модельные расчеты (в частности это касается раздела 1.2). Кроме того названия используемых методик приводятся, как правило, в виде аббревиатур (NEMD, AIMD, EMD, TDDFT и т.д.) с расшифровкой их на английском языке. Имеют ли они русскоязычные названия?

3. Параметры парного потенциала, рассчитанные *ab initio*, не протестированы для расчета приведенных типичных характеристик галогенидов щелочных металлов (плотности, сжимаемости). Могло ли это повлиять на результаты расчетов?

4. В разделе 2.3 диссертант указывает, что ансамбль из 4 000 частиц достаточен для расчета коэффициентов теплопроводности, и, тем не менее, в разделе 2.4 размер системы для той же задачи был увеличен до 10 000. С чем это связано?

5. Для расчета коэффициентов самодиффузии ионов требуется продолжительное (в идеале бесконечно долгое) время моделирования. Типичные времена моделирования при расчете коэффициентов самодиффузии в работе – десятки пикосекунд, что, по-видимому, продиктовано сложностью выполнения квантовых расчетов. Можно ли как-то оценить погрешность, вызванную ограниченным для анализа временем?

6. При обсуждении результатов расчета локальной структуры расплава $GdCl_3$ почему-то упущена из внимания актуальная работа Окамото с соавторами (High-energy EXAFS study of molten $GdCl_3$ systems//Journal of Molecular Liquids. 2013. 187. P. 94-98),

авторы которой изучали структуру аналогичного расплава, и получили, кстати, данные хорошо согласующиеся с результатами диссертационного исследования.

7. В диссертации и автореферате изредка встречаются неудачные выражения и жаргонизмы типа "...координация кальция из 8 хлоров", "...ионы свинца (окружены) – 6 хлорами ", есть также некоторый разнобой в оформлении подрисуночных подписей и заголовков таблиц.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют высокой научно-практической ценности выполненной диссертационной работы.

ОБЩИЕ И ВЫВОДЫ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация написана доступным и грамотным научным языком. К достоинствам оформления диссертации и автореферата можно отнести большое количество иллюстративного материала, который способствует пониманию текста.

В работе присутствует наличие внутреннего единства; соответствие полученных результатов поставленным цели и задачам, содержанию и качеству опубликованных работ, а также заявленной научной специальности. Объединяющей идеей выступает методологическая сторона вопроса, а именно: стремление автора описать различные свойства и структуру неэмпирически, то есть, не прибегая к экспериментальным данным вообще, основываясь только на первопринципных подходах. Полученные результаты соответствуют поставленным задачам.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, результаты которой имеют важное теоретическое и практическое значение и соответствует паспорту заявленной специальности (02.00.04 – Физическая химия), поскольку исследует «количественные взаимодействия между химическим составом, структурой вещества и его свойствами». Ее содержание отвечает следующим пунктам паспорта специальности: 5. "Изучение физико-химических свойств систем в экстремальных условиях высоких температур", 6. "Неравновесные процессы, потоки энергии в неравновесных системах", 7. "Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, кристаллизация".

Выполненная работа вносит существенный вклад в физическую химию в части выполнения молекулярно-динамических и квантово-химических расчетов солевых расплавов, установления ряда закономерностей в изменении их основных физико-химических свойств, необходимых для создания эффективных электрохимических технологий переработки свинецсодержащего сырья и получения гадолиния.

Диссертационная работа «Неэмпирические расчеты температур плавления, коэффициентов теплопроводности и локальной структуры галогенидных и оксигалогенидных расплавов», отвечает требованиям Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, **Закирьянов Дмитрий Олегович**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой
физической и коллоидной химии
Уральского федерального
университета имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина,
доктор химических наук, профессор



Марков Вячеслав Филиппович

02.02.21 г.

Почтовый адрес: 620002, г. Екатеринбург,
ул. Мира, д. 28, ХТИ
Email: v.f.markov@urfu.ru
Номер телефона (343)375-93-18

Подпись Маркова В.Ф. удостоверяю:

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
УРОУ
КОРОЗОВА В.А.

