

ОТЗЫВ

официального оппонента 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 темы исследования

Развитие количественных теоретических методов расчета свойств расплавов является важной задачей в контексте создания и исследования новых функциональных материалов и технологической реализации более эффективных и энергосберегающих процессов электрометаллургии. Данная задача особенно актуальна для таких термодинамических характеристик, которые трудно поддаются экспериментальному изучению в силу несовершенства существующих методик и/или трудности при проведении высокотемпературных экспериментов над химически активными, токсичными или агрессивными средами. Яркими примерами таких характеристик являются такие важнейшие наблюдаемые величины как свободная энергия, энтальпия, теплоемкость и плотность солевых расплавов. Другая важнейшая функция теории – поиск взаимосвязи между экспериментальными данными и микроскопическими параметрами, которые характеризуют взаимодействие между частицами вещества. Одним из классических методов теории жидкости является термодинамическая теория возмущений (Thermodynamic Perturbation Theory – ТРТ), которая доказала свою эффективность при исследовании простых металлов и молекулярных жидкостей. Применительно к солевым расплавам этот теоретический инструмент ранее почти не рассматривался. Важно отметить, что квантово-механическая теория возмущений, которая была давно разработана для электролитов с произвольной плотностью заряда, обеспечивала предпосылки развития ТРТ, так как кулоновское взаимодействие в первом ее порядке напрашивается в качестве базиса. Кроме того, в солевых расплавах плотность заряда велика, и эффекты деформируемости электронных оболочек также могут вносить заметный вклад в термодинамические характеристики. В связи с этим тема диссертационного исследования Давыдова А.Г., безусловно, является актуальной. Основная цель работы – описание комплекса термодинамических свойств расплавов на примере солей галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) посредством развитой термодинамической теории возмущений, учитывающей как базовое кулоновское взаимодействие, так и эффекты поляризации ионов.

Научная новизна и теоретическая значимость работы в первую очередь заключаются в разработке варианта ТРТ для расчета термодинамических характеристик солевых расплавов, а также в их интерпретации в зависимости от состава для широкого круга свойств: свободной энергии, энтальпии, энтропии, теплоемкости, плотности, а также температур плавления. Результаты, полученные в работе, обладают несомненной новизной и соответствуют мировому уровню исследований в данной области.

Практическая значимость заключается, во-первых, в цельном и единообразном описании широкого массива экспериментальных данных по химической термодинамике важного подкласса ГЦМ, а во-вторых, в возможности применения разработанного подхода к исследованию более сложных по составу солевых расплавов при различных условиях.

Наиболее существенными результатами, полученными в работе, мне представляются результаты проведенного анализа термодинамических характеристик не только в зависимости от соотношения ионных радиусов, но и от поляризуемостей ионов. Отдельно хочется отметить полученное наиболее точное уравнение состояния для расчета плотности ГЦМ, которое может и дальше послужить для исследования вопросов сжимаемости, коэффициента теплового расширения и т.д. Подчеркну, что исчерпывающее исследование подобных вопросов на микроскопическом уровне ранее осуществлено не было. Еще одним сильным результатом является теоретическое описание диаграмм плавкости методами статистической теории.

Достоверность результатов и выводов. Сделанные в работе выводы выглядят достаточно обоснованными, поскольку опираются на результаты, полученные хорошо апробированными методами для систем с другим типом взаимодействий. Большая часть представленных данных верифицируется путем сравнения с экспериментальными данными других авторов, а также модельными оценками. Полученные результаты опубликованы в рецензируемых профильных изданиях, в том числе и в журналах с высокими наукометрическими показателями (*Journal of Molecular Liquids*, *The Journal of Physical Chemistry* и др.).

Работа прошла апробацию на таких научных конференциях всероссийского и международного уровней как Менделеевский съезд, Международная конференция по химической термодинамике в России, Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, *International Conference «High Temperature Materials Chemistry»* и др.

В процессе ознакомления с диссертационной работой Давыдова А.Г. возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Для большинства рассмотренных в работе характеристик автор приводит сопоставление результатов своих расчетов только с литературными экспериментальными. Сравнение с модельными расчетами показано только для кривых ликвидуса на фазовых диаграммах щелочно-галогидных смесей. Почему в работе не проводится сопоставление рассчитанных термодинамических свойств ГЦМ с другими теоретическими данными, например, полученными с помощью молекулярного моделирования?
2. На мой взгляд, в работе уделено недостаточно внимания вопросам вариации ионных радиусов и поляризуемостей. Известно, что представленные в работах Фуми-Тоси и последователей ионные радиусы отличаются от значений, предложенных Полингом. Более того, в некоторых работах рассматриваются и их температурные зависимости (Абрамо и др.). В этой связи напрашивается методическое исследование, направленное на выяснение погрешностей оценки термодинамических величин вследствие разброса значений радиусов и поляризуемостей ионов ГЦМ.
3. Учитывалась ли при вычислении химических потенциалов кристаллов галогенидов лития особенность, связанная с возможностью ионов лития быть скрытыми в октаэдрической поре анионов при соотношении радиусов аниона и катиона больше значения 2.42 \AA ?
4. Автор указывает, что для вычисления диэлектрической проницаемости расплавов во всей работе была использована формула Клаузиуса-Моссоти. Были ли проведены оценки диэлектрической проницаемости этих расплавов с использованием других известных формул, например, уравнения Онзагера?

Заключение

Указанные замечания являются техническими и не снижают общую ценность диссертации. Данная работа, безусловно, обладает внутренней целостностью и единством, поскольку посвящена последовательному анализу ряда термодинамических свойств всего подкласса расплавов галогенидов щелочных металлов. Полученные результаты и сделанные выводы отражают заявленную цель и задачи. Содержание и качество диссертации, автореферата, опубликованных работ полностью соответствует друг другу и не вызывает замечаний. Работа Давыдова А.Г. по своей актуальности, научному содержанию, используемым методикам расчетов, а также полученным результатам и сделанным выводам соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.4. Физическая химия.

В работе решены важнейшие для физической химии задачи, а именно: предложена модель для учета заряд-дипольных взаимодействий между ионами в расплавах, проанализировано влияние различных видов межионных взаимодействий на широкий набор термодинамических величин целого подкласса солей галогенидов щелочных металлов, установлена взаимосвязь различных вкладов в термодинамику расплавов ГЦМ с их катион-анионным составом. Учитывая практический интерес к этим расплавам, решаемые в рамках данного исследования задачи, без сомнений, являются актуальными с точки зрения физической химии.

Диссертационная работа Давыдова А.Г. «Влияние поляризационных взаимодействий на термодинамику жидкого состояния и ликвидус галогенидов щелочных металлов» является законченной научно-квалификационной работой, удовлетворяющей требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного 24.09.2013 Постановлением Правительства РФ № 842 с дополнениями от 26 сентября 2022 г. № 1690, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Давыдов Александр Георгиевич, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
заместитель директора по научной работе,
заведующий лабораторией неупорядоченных систем
ФГБУН Института металлургии УрО РАН,
д.ф.-м.н. по специальности 01.04.07 –
«Физика конденсированного состояния»
Рыльцев Роман Евгеньевич

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

электронная почта: ryltsev@gmail.com

Телефон: +7 (343) 232-91-04

11.11.2022

дата



подпись

/ Рыльцев Роман Евгеньевич

Подпись Рыльцева Р.Е. заверяю
заместитель директора по общим вопросам
Института металлургии УрО РАН

к.т.н. Пайвин А.С.