

## 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*

Развитие количественных неэмпирических методов расчета наблюдаемых свойств конденсированных систем является важнейшей задачей в контексте создания и исследования новых функциональных материалов. Данная задача особенно актуальна для таких характеристик системы, которые с трудом поддаются экспериментальному изучению, в силу несовершенства существующих экспериментальных методик и/или трудности при проведении высокотемпературных экспериментов над химически активными, токсичными или агрессивными средами. Такие важнейшие наблюдаемые величины как температуры плавления, транспортные коэффициенты и локальная структура солевых расплавов являются яркими примерами таких характеристик. Действительно, прямое экспериментальное измерение данных величин сопряжено со значительными техническими трудностями, а иногда и попросту невозможно. Естественным выбором в такой ситуации является изучение указанных характеристик исходя из результатов атомистического моделирования структуры и атомарной динамики, поскольку молекулярная динамика позволяет получать траектории отдельных частиц и, в принципе, дает исчерпывающее описание любых микроскопических процессов. В связи с этим, тема диссертационного исследования Д. О. Закирьянова, безусловно, является актуальной. Основная цель работы – развитие неэмпирических методов расчета температур плавления, коэффициентов теплопроводности и локальной структуры солевых расплавов. Результаты, полученные в работе, обладают несомненной новизной и соответствуют мировому уровню исследований в данной области.

Новизна работы, в первую очередь, заключается в усовершенствовании существующих методов расчета наблюдаемых свойств солевых расплавов, а также исследовании локальной структуры и транспортных свойств оксигалогенидов свинца и гадолиния.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке новых эффективных методов расчета наблюдаемых свойств расплавов. Практическая значимость заключается в применении разработанных методов к исследованию важных для приложений систем, таких как оксигалогениды свинца и оксидно-хлоридные расплавы, содержащие гадолиний.

Наиболее существенными результатами, полученными в диссертации, мне представляются результаты исследования локальной структуры и атомарной динамики галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов методами первопринципной молекулярной динамики. Отдельно здесь хочется отметить исследование взаимосвязи между локальной структурой и наблюдаемыми свойствами расплавленных солей. В силу тенденции к образованию относительно устойчивых ассоциативных комплексов в таких системах, можно ожидать наличие корреляций между эволюцией локальной структуры и температурными и/или концентрационными зависимостями транспортных или термодинамических свойств. Снова подчеркнем, что исчерпывающее исследование подобных вопросов на микроскопическом уровне невозможно осуществить только экспериментальными методами и методы атомистического моделирования приобретают ключевое значение. Важно отметить, что изучение локальной структуры расплавов является одним из немногих примеров, когда пространственно-временные масштабы задачи доступны для рассмотрения методом *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) в рамках теории функционала электронной плотности.

С использованием AIMD автором были рассчитаны парные функции распределения, плотности колебательных состояний и характеристики локальной структуры расплавов  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$  вблизи температуры плавления. Было обнаружено, что в данных системах отсутствуют устойчивые ионные группировки. В то же время, было показано что структура расплавов  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) представляет собой пространственное распределение свинцово-кислородных ассоциатов, окруженных галогенами.

Отдельного упоминания заслуживают представленные в работе результаты первопринципного компьютерного моделирования локальной структуры и динамики ионов оксидно-галогенидных расплавов, содержащих ионы РЗМ. Такое моделирование было осуществлено впервые, что позволило прояснить важные особенности строения таких систем. Так, например было показано, что, при небольших концентрациях оксида, структуру расплава можно представить в виде комплексов  $\text{OGd}_3$ , встроенных в сетеподобную структуру изначального хлоридного расплава. Образование таких ассоциатов приводит к уменьшению подвижности частиц в расплаве.

Сделанные в работе выводы выглядят достаточно обоснованными, поскольку опираются на анализ результатов, полученных хорошо апробированными методами. Большая часть представленных данных верифицируется путем сравнения с экспериментом, теоретическими данными других авторов, а также модельными оценками. Полученные результаты опубликованы в рецензируемых профильных изданиях, в том числе и в журналах с высокими наукометрическими показателями. Работа прошла достаточную апробацию на научных конференциях Российского и международного уровней.

В процессе ознакомления с диссертационной работой Д. О. Закирьянова возникли следующие вопросы и замечания.

1) При моделировании первопринципной молекулярной динамикой автор использует около сотни частиц в ячейке. Понятно, что значительно больше считать трудно, но тем не менее 500 частиц это вполне реальные размеры системы для доступных нам компьютерных мощностей. Порядок тот же, но качество результатов может быть иным. Например, на Рис. 4.1-4.3 приведены функции радиального распределения расплавленных галогенидов свинца  $PbX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ), полученных из данных первопринципной молекулярной динамики. Из рисунков видно, что, при выбранном размере системы, парциальные функции для пар Pb-Pb описываются до расстояний, не превышающих радиус первой координационной сферы. Это наводит на мысль, что выбранное число частиц в моделируемой системе возможно слишком мало и какие-то важные структурные корреляции для атомов свинца за пределами первой координационной сферы могут быть описаны некорректно. Моделирование 500 частиц будет охватывать уже как минимум две координационные сферы даже для свинца. То же самое относится и к расчету транспортных свойств, например коэффициентов диффузии.

В этой связи позволю себе рекомендацию, которая не относится к критике текущей работы, но может быть полезной для будущих исследований автора. Очевидно, что моделировать большие системы чисто первопринципными методами тяжело, и существенно увеличивать масштабы такого моделирования практически невозможно. Одним из трендов современного моделирования материалов является использования методов машинного обучения. Идея состоит в использовании квантовомеханических траекторий в качестве обучающих датасетов для создания многочастичных потенциалов с гибкой функциональной формой (например, нейронных сетей), которые эффективно аппроксимируют поверхность потенциальной энергии изучаемой системы. Это, в частности, позволяет на порядки увеличивать пространственно-временные масштабы моделирования при сохранении точности первопринципных расчетов. Поэтому я рекомендую автору в дальнейших исследованиях оценить перспективы использования машинного обучения для решения актуальных задач.

2) Автор для определения равновесных плотностей  $Pb_3O_2Cl_2$  расплавов при заданной температуре использует моделирование при постоянном давлении. Такой метод имеет свои методические тонкости. Например, требуется моделирование с увеличенной обрезкой по энергии (для плосковолновых методов) или с более точным атомоподобным базисом с целью минимизации влияния напряжений Пьюли (Pulay stresses). Также необходимо аккуратно выбирать параметры баростата и тестировать точность метода на системах с известной экспериментальной плотностью. К сожалению, в диссертации не было приведено достаточно подробное описание данных методологических аспектов.

3) В разделе 4.3.3 автор делает вывод о существовании супрамолекулярной тетраэдрической структуры только на основе расчета радиальных функций

распределения и визуального анализа атомных конфигураций. Можно порекомендовать использование более строгих методов, таких, например, как функции углового распределения.

4) При исследовании коэффициентов диффузии методом молекулярной динамики автору следовало бы проверить данные на самосогласованность путем сравнения результатов расчета двумя способами, по формуле Эйнштейна и формуле Грина-Кубо.

Указанные замечания являются техническими и не снижают общую ценность диссертации. Диссертационная работа *«Неэмпирические расчеты температур плавления, коэффициентов теплопроводности и локальной структуры галогенидных и оксигалогенидных расплавов»* является законченной научно-квалификационной работой, удовлетворяющей требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 с дополнениями от 21 апреля 2016 года № 335, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Закирьянов Дмитрий Олегович, заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Автор отзыва согласен на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,  
заведующий лабораторией неупорядоченных систем  
Института металлургии УрО РАН,  
доктор физико-математических наук  
по специальности 01.04.07 –  
«Физика конденсированного состояния»

Рыльцев Роман Евгеньевич

Дата: «2» февраля 2021 г.

620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101, Институт металлургии УрО РАН  
Рабочий телефон: 8 (343) 232-91-04, адрес электронной почты: [rrylcev@mail.ru](mailto:rrylcev@mail.ru)

Подпись Рыльцева Р.Е. заверяю:

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.



Долматов Алексей Владимирович