

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Гринева Ильи Викторовича на тему “ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ПЛОСКИХ И ИСКРИВЛЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛАССИЧЕСКОГО МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ”, представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния**

Описание адсорбционных явлений на межфазных границах является одной из важных задач физики конденсированного состояния. Хотя исследования адсорбции широко развернулись еще в прошлом 20 веке, в настоящее время их актуальность еще более возрастает в связи с разнообразными задачами создания новых функциональных материалов с заданными свойствами и задачами создания микро и наноконтейнеров для водородной энергетики. Особенное значение сейчас представляет развитие методов расчета, которые давали бы картину не только интегральных адсорбционных характеристик, но и позволяли анализировать структуру адсорбционных слоев. Метод функционала плотности для классических равновесных систем, который активно развивался в последние десятилетия, в задачах расчета адсорбционных характеристик оказывается как раз таким инструментом теоретического анализа, поскольку дает возможность прямого расчета профилей локальной плотности адсорбата. Все это обуславливает актуальность и практическую ценность диссертационной работы И.В. Гринева.

Данная диссертационная работа (общим объёмом 159 страниц) состоит из введения, четырех глав, раздела с основными результатами, приложения с выводом выражений для весовых плотностей, межчастичных потенциалов и сумм интегралов от вариационных производных и списка литературы из 187 наименований.

Первая глава диссертации носит обзорный характер и посвящена обсуждению типов и моделей описания адсорбционных слоев и конденсированных пленок, рассматриваются более ранние работы по приложениям метода функционала плотности в теории конденсации и адсорбции, дается введение в проблемы водородной энергетики и использования различных абсорбентов и адсорбентов для хранения водорода. Этот обзор детализирован и представляет интерес. Его включение в диссертацию считаю оправданным.

Во второй главе диссертации формулируются теоретические основы метода функционала плотности для классических систем и обсуждается его связь с методом функционала электронной плотности, который возник раньше. Рассматриваются две основные нелокальные модификации МФП для профиля плотности в приближении весовых множителей,

предложенные П. Таразоной и Розенфельдом, приближения для вклада твердых сфер. В этой главе представлены новые результаты, относящиеся к расчету профилей плотности и изотерм адсорбции леннард-джонсовского газа на плоской поверхности твердого тела при различных значениях химического потенциала газа и энергетического параметра подложки. Результаты конкретизируются на примере адсорбции метана на графите. Кроме того, во второй главе представлены новые результаты по расчетам локального профиля плотности, адсорбции и теплот адсорбции газообразного водорода в плоскопараллельной щелевидной поре адсорбента при различных значениях параметров стенок поры, и, в частности, при параметрах, соответствующих реальным пористым графитам. Важным новым результатом здесь является обнаружение корреляции между пиками на температурной зависимости изостерической теплоты адсорбции и степенью заполнения монослоев в процессе адсорбции.

В третьей главе диссертации для твердых подложек различной геометрии (плоской двумерной (графен) и массивной, отвечающей полупространству, внутри сферической поры в веществе и для шарообразного тела, внутри цилиндрической поры в веществе и для цилиндрического стержня) были получены одночастичные адсорбционные потенциалы, отвечающие леннард-джонсовскому взаимодействию молекул адсорбента и адсорбата. Найденные потенциалы могут быть полезны при рассмотрении адсорбции, конденсации и формирования смачивающих жидких пленок, а также при компьютерном моделировании соответствующих систем. Было исследовано влияние границ поры и неоднородности адсорбента, в частности, его возможной слоистой структуры, на адсорбционные потенциалы. Была проанализирована возможность выделения в эффективном адсорбционном потенциале вкладов первых молекулярных слоев в подложке.

Четвертая глава диссертации посвящена вычислениям в рамках метода функционала плотности локальных профилей плотности адсорбата и соответствующих полных адсорбций на внешней и внутренней сторонах сферического двумерного и трехмерного адсорбента. В качестве физической иллюстрации адсорбции на сферическом двумерном адсорбенте была рассмотрена адсорбция водорода внутри и снаружи фуллеренов  $C_{540}$ ,  $C_{60}$  и  $C_{240}$ . В качестве физической иллюстрации адсорбции на сферическом трехмерном адсорбенте была рассмотрена адсорбция газа внутри сферической поры и снаружи шарообразного тела при дополнительном учете отдельных вкладов первых нескольких монослоев. Основными результатами четвертой главы являются апробация методов расчета локальных плотностей, адсорбций и теплот адсорбции внутри и снаружи сферических адсорбентов и сравнительный количественный анализ адсорбционной емкости фуллеренов при разных внешних давлениях и температурах.

Результаты диссертации существенно расширяют представления о характере адсорбции неполярных молекул из газовой фазы на углеродных адсорбентах различной геометрии. В

диссертации представлены расчеты для конкретных адсорбентов и адсорбатов, что подтверждает практическую значимость работы.

По содержанию работы имеются следующие замечания:

1. Формулировка на с. 13. «...С термодинамической точки зрения адсорбция связана с самопроизвольным выравниванием химических потенциалов веществ в объеме системы и поверхностном (межфазном) слое. При физической адсорбции указанный процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии системы, а при хемосорбции – вследствие химического взаимодействия вещества с поверхностью...» является неточной и неудачной.
2. На с.43 странице в рамках теоремы 2 утверждается, что в рамках метода функционала плотности «...При равновесном распределении плотности большой потенциал как функционал плотности принимает минимальное значение...». На самом деле достаточно экстремальности большого термодинамического потенциала, например при образовании критических зародышей новой фазы большой термодинамический потенциал имеет максимум.
3. Обсуждение нелокальных модификаций на с.46 могло бы быть более ясным и подробным.
4. На с.47 дается неверное утверждение «...В рамках приближения среднего поля [119] принимается  $g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1 \dots$ » На самом деле, это приближение случайной фазы.
5. На с.84 имеется ошибочное утверждение... «Общая теория ван-дер-ваальсова притяжения макроскопических тел была предложена в работах Е.М. Лифшица и И.Е. Дзялошинского. В этом подходе, который позже получил известность как теория ДЛФО»...Теория ДЛФО была разработана Дерягиным, Ландау, Фервеем и Овербеком для описания взаимодействия (как притяжения, так и отталкивания) коллоидных частиц в растворах электролитов. Это другая теория.

Приведенные замечания не отражаются на высокой оценке работы в целом.

Автору принадлежит 10 публикаций по теме диссертации, из них 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК. Содержание диссертации соответствует выбранной специальности. Автореферат и опубликованные работы правильно и достаточно полно отражают содержание диссертации. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, ее основные результаты опубликованы в рецензируемых журналах и доложены на международных конференциях.

Таким образом, диссертация полностью удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по

специальности 01.04.07, а её автор **Гринев Илья Викторович** заслуживает присуждения  
искомой степени.

Официальный оппонент

профессор кафедры статистической физики

физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета,

д.ф.-м.н.

А. К. Щёкин

### Контактная информация СПбГУ

Россия, 199034, Санкт-Петербург,

Университетская наб. д.7-9.

Тел: +7 (812) 328-20-00

Эл.почта: [spbu@spbu.ru](mailto:spbu@spbu.ru)

сайт: [spbu.ru](http://spbu.ru)

*А. К. Щёкина*  
*12.14*

