

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Политехническая ул., 26, С.-Петербург, 194021
Телефон: (812) 297-2245 Факс: (812) 297-1017
post@mail.ioffe.ru http://www.ioffe.ru



УТВЕРЖДАЮ

Директор ФТИ им. А.Ф. Иоффе
и член-корреспондент РАН

А.Г. Забродский

« 04 » декабря 2014

№ _____

На № _____ от _____

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Гринева Ильи Викторовича «Исследование адсорбционных слоев на плоских и искривленных поверхностях с использованием классического метода функционала плотности», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адсорбционные явления широко используются в химической промышленности, медицине, фармацевтике, защите окружающей среды, системах жизнеобеспечения и многих других областях. В то же время этот класс явлений имеет фундаментальные особенности, связанные с поведением конденсированных сред в ограниченном объеме пор нанометровых размеров и на поверхности твердых тел. Так, двумерные молекулярные слои конденсированного флюида на поверхности аморфных и кристаллических тел характеризуются иными критическими параметрами, температурой плавления, плотностью, теплоемкостью и другими физическими особенностями по сравнению с объемными фазами. Такие системы интенсивно исследуются в мире как экспериментально, так и теоретически, причем в последнее время, главным образом, на основе молекулярных подходов. Одним из эффективных инструментов таких исследований является метод функционала плотности, но используется он почти исключительно за рубежом. Поэтому выбор метода исследования является современным и перспективным. Актуальность работы связана с возрастающим интересом научной общественности к чисто фундаментальным проблемам поверхностных явлений. С практической точки зрения, это имеет отношение, во-первых, к задаче определения структуры нанопористых тел, для чего широко используется именно теория функционала плотности, и, во-вторых, к хранению таких газов, как метан и водород.

В постановке задачи выделено важное направление, связанное с обобщением теории функционала плотности на различные варианты криволинейных поверхностей, что недостаточно широко представлено в литературе.

Диссертационное исследование И.В. Гринева основано на широком и неформальном анализе литературных источников, касающихся широкого диапазона тем: получение тонких пленок, сравнительный анализ молекулярных подходов, критерии эффективности способов хранения энергонасыщенных газов и классификация применяемых для этого материалов.

В проведенном исследовании автор адаптировал вариант Розенфельда теории функционала плотности к различным случаям искривленной поверхности. Особое внимание уделено сферической геометрии, характерной для фуллеренов. Произведен также вывод потенциалов, создаваемых твердыми телами с искривленной поверхностью. Это позволило автору реконструировать структуру молекулярных слоев газов, адсорбированных на плоской поверхности, в цилиндрических и сферических порах, а также на внешней поверхности цилиндров и сфер. Во всех случаях подробно проанализировано распределение локальной плотности по объему адсорбционной фазы. Приведены многочисленные избыточные изотермы адсорбции в зависимости от температуры и геометрии поверхности твердых тел.

Особое внимание уделено адсорбции водорода пористыми телами как перспективного источника энергии. Несмотря на то, что в настоящее время возможность только адсорбционного механизма эффективного хранения водорода считается дискуссионной, исследования в этом направлении продолжаются.

В диссертации большое внимание уделено расчету дифференциальной теплоты адсорбции различных газов. В частности, выявлена очень сложная структура соответствующих кривых, на которых видно множество всплесков. Эта часть работы вызывает некоторую настороженность, поскольку избыточная «информативность» кривых дифференциальной теплоты не очень согласуется с гладкостью изотерм. Вообще теплота сорбции связана с производной от внутренней энергии по величине сорбции, и теория функционала плотности допускает аналитическое выражение для этой производной, что позволяет обойти необходимость численного дифференцирования в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса. Именно так была получена дифференциальная теплота сорбции азота на графите в работе [147], с которой автор сравнивает свою кривую. Эта кривая гладкая и не имеет всплеска при величине сорбции около 11 мкмоль/м^2 , как это следует из расчетов И.В. Гринева на Рис. 35. Другое дело, что в действительности такой всплеск регистрируется калориметрическими измерениями (Rouquerol J., Partyka S., Rouquerol F. Calorimetric evidence for bidimensional phase change in the monolayer of nitrogen or argon adsorbed on graphite at 77 K. // J.

Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1977. – V. 73. – P. 306), и он связан с кристаллизацией азота в момент полного заполнения поверхности молекулярным слоем, т.е. как раз вблизи 11 мкмоль/м^2 . Старые данные Джойнера и Эмметта 1948 года, на которые ссылается автор, недостаточно точны и не обнаруживают фазовый переход. Методом Монте Карло этот феномен воспроизводится (Ustinov E.A., Do D.D. // Langmuir – 2012. –V. 28. – P. 9543), но теория функционала плотности, во всяком случае, версия П. Таразоны, кристаллизацию не описывает. Это весьма интригующий момент, который было бы интересно обсудить.

Основной результат проделанной И.В. Гриневым работы состоит в том, что он освоил довольно сложную в математическом отношении теорию функционала плотности версии Розенфельда и адаптировал ее к описанию поведения газов в микропорах различной формы. Автор работы детально исследовал адсорбцию метана и водорода углеродными материалами и подготовил базу для дальнейшего изучения адсорбционных систем на основе этого метода. Один из путей дальнейшего развития этого подхода – его расширение на многокомпонентные системы, для которых именно модель Розенфельда (в отличие от версии Таразоны) хорошо приспособлена.

Как и в любой серьезной работе, почти невозможно обойтись без недостатков. Они приведены ниже.

1. Вывод 2 утверждает, что кроме метана и водорода, получены изотермы адсорбции аргона, кислорода и азота. Однако для последних трех газов изотермы в диссертации не представлены. Только для азота есть дифференциальная кривая теплоты сорбции.
2. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса в форме (2.18) (уравнение 6 в автореферате) справедливо только тогда, когда плотность газа пренебрежимо мала по сравнению с плотностью адсорбционной фазы. Но это не так, если давление в объемной фазе достигает десятков и сотен атмосфер, что и рассматривается в диссертации. Иначе не было бы необходимости вводить избыточную адсорбцию.
3. Из подписей к рисункам 21 и 22 диссертации следует, что увеличение ширины щелевидной поры приводит к росту величины сорбции при тех же значениях температуры и давления в объемной фазе. Это выглядит довольно неожиданно и требует обоснования.
4. Не следует применять такие жаргонные определения как «обвальная конденсация», или такие неясные обороты как «существенно менее значительное изменение заполнения» (С. 71).

Общее впечатление от диссертации остается определенно положительным, несмотря на отмеченные недостатки. У автора работы есть серьезный научный потенциал, и его нужно использовать в дальнейшей деятельности.

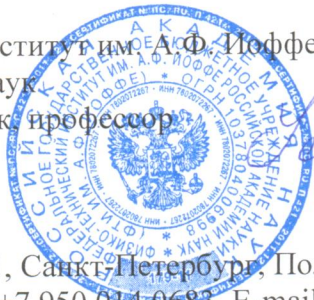
Все сформулированные автором диссертации задачи выполнены, получены новые оригинальные и математически обоснованные результаты по адсорбции газов на искривленной поверхности, а вся работа в целом является законченным и востребованным этапом в развитии фундаментальных представлений о физической химии поверхностных явлений. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации, которое в полной мере представлено в 10 публикациях и 7 выступлениях на конференциях, в том числе, международных.

Считаю полезным использовать полученные в диссертации результаты в курсах лекций для студентов университетов и учебных пособиях, а также для создания программного обеспечения применительно к определению удельной поверхности твердых тел и их пористой структуры адсорбционным методом.

Диссертационная работа И.В. Гринева «Исследование адсорбционных слоев на плоских и искривленных поверхностях с использованием классического метода функционала плотности» по уровню владения математическими методами, оригинальности полученных результатов и их научной значимости соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней и утвержденным постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842. Автор диссертации Гринева Илья Викторович заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв на диссертацию заслушан и обсужден на семинаре лаборатории Новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе 04 декабря 2014 г., протокол № 7.

Ведущий научный сотрудник Лаборатории
Новых неорганических материалов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук
Доктор химических наук, профессор



Устинов
Евгений Александрович

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
04.12.2014 Телефон: +7 950 014 0683, E-mail: eustinov@mail.wplus.net