

«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор Института физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук  
д.х.н. А.К. Буряк  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

### **Заключение ИФХЭ РАН**

(выписка из протокола заседания № 01/2018 секции Ученого Совета ИФХЭ  
РАН «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах,  
адсорбция, физико-химическая механика» от 31 января 2018 г.)

Диссертация Зайцевой Елены Сергеевны «Применение модели решеточного газа к изучению термодинамики капель в объеме, на поверхностях и в изолированных порах», представлена на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Товбин Ю.К. (филиал акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»).

Присутствовали: д.ф.-м.н. Емельяненко А.М., Попов Д.А., д.х.н. Буряк А.К., к.х.н. Варшавская И.Г., к.х.н. Есипова Н.Е., д.ф.-м.н. Долинный А.И., к.ф.-м.н. Залавутдинов Р.Х., д.х.н. Калинин А.И., к.х.н. Коломиец Л.Н., д.ф.-м.н. Крылов С.Ю., д.х.н. Ларин А.В., д.х.н. Маленков Г.Г., к.х.н. Петухова Г.А., к.х.н. Платонова Н.П., к.х.н. Пыцкий И.С., д.ф.-м.н. Соболев В.Д., д.х.н. Спицын Б.В., к.х.н. Хабаров В.Б., д.х.н. Чалых А.Е.

От диссертационного совета присутствовали: д.ф.-м.н. Емельяненко А.М., д.х.н. Буряк А.К., д.х.н. Калинин А.И., д.ф.-м.н. Крылов С.Ю., д.х.н. Маленков Г.Г., к.х.н. Платонова Н.П., д.ф.-м.н. Соболев В.Д., д.х.н. Спицын Б.В., д.х.н. Чалых А.Е.

Слушали: доклад Зайцевой Е.С. по материалам диссертации, представленный для предварительной экспертизы.

Представленная диссертационная работа посвящена молекулярному моделированию распределения молекул в неоднородных малых системах на примере капель для одно- и двухкомпонентных расслаивающихся фаз пар – жидкость (трехмерных капель в объемной фазе и двумерных монослойных капель на поверхностях, а также в изолированных порах) и расчету их физико-химических характеристик.

Научная новизна представленной работы заключается в следующем:

1. Разработаны алгоритмы на базе модели решеточного газа для расчета физико-химических характеристик, в том числе поверхностного/линейного натяжения границы раздела фаз, малых бинарных систем пар – жидкость и пар – твердое тело, с учетом вклада в термодинамические свойства системы областей с неоднородными молекулярными распределениями, соизмеримых

по размерам с малыми сосуществующими фазами. На их основе созданы программы, тестированные по экспериментальным данным для объемных фаз на низкомолекулярных веществах и металлах в жидком и твердом состоянии.

2. Рассчитаны температурные зависимости поверхностного натяжения  $\sigma(T)$  низкомолекулярных веществ различной природы (инертные газы, двухатомные газы, оксиды неметаллов, углеводороды и галогены) и их смесей и металлов и их сплавов в объемной фазе. Показано, что линейная зависимость  $\sigma(T)$  корректна только на узких температурных интервалах. Предложены новые нормированные координаты  $\tau^*$  по температуре, учитывающие критическую температуру и температуру плавления данного вещества, для унифицированного представления температурной зависимости поверхностного натяжения для различных веществ и смесей. Новые координаты позволяют вывести уравнение аппроксимирующей кривой, дающей оценку поверхностного натяжения  $\sigma(T)$  с ошибкой, не превышающей экспериментальную.

3. Получены размерные зависимости поверхностного натяжения  $\sigma(R)$  капель низкомолекулярных веществ (инертные газы, двухатомные газы, оксиды неметаллов, углеводороды и галогены) и их смесей и металлов и их сплавов. При высоких температурах показана универсальная монотонная размерная зависимость поверхностного натяжения капель, нормированного на поверхностное натяжение макроскопической фазы, увеличивающегося с ростом радиуса капель. При низких температурах получено универсальное поведение  $\sigma(R)$  для веществ, имеющих одинаковый тип потенциальных взаимодействий.

4. Для всех рассмотренных веществ и смесей получены оценки минимального размера  $R_0$  малых капель, обладающих внутри себя свойствами однородной фазы и соответствующие ее термодинамической устойчивости. В широком диапазоне температур для разных по природе капель было получено практически универсальное поведение зависимости  $R_0$  от температуры, нормированной на критическую температуру.

5. Разработана «координационно-сферная» модель переходной области границы расслаивающейся жидкости с собственным паром для уточнения минимального размера  $R_0$  капель малого радиуса. Данная модель структуры капли позволяет уточнить слоевую модель границы, исключая структурный параметр.

6. Исследовано влияние молекулярных параметров адсорбционной системы на кривые бинадали, связывающие между собой плотности сосуществующих плотной и разреженной фаз при данной температуре, и определяющие условия образования двумерных монослойных капель адсорбата на разных гладких гранях монокристаллов. Показано, что в двумерных системах размерные эффекты, связанные с дискретной природой вещества, для линейного натяжения капель проявляются при больших линейных размерах конденсированной фазы, чем для поверхностного натяжения трехмерных капель.

7. Изучено влияние ограниченности размеров системы (объема полостей и площади граней) на состояние сосуществующих фаз (трехмерных и двухмерных капель с собственным паром) и на молекулярные распределения в переходной области между фазами. Впервые прямым молекулярным расчетом для трехмерных и двухмерных капель показано, что при уменьшении объема полостей и площади граней, соответственно, происходит понижение критических параметров расслаивания фаз, ширина неоднородной области между фазами сужается и убывает поверхностное/линейное натяжение капель.

8. Разработана модель для теоретического описания структуры шероховатой поверхности аэрозоля сферической формы малого размера, позволяющая предсказать его адсорбционные свойства. Установлено влияние развитости поверхности аэрозоля на вид изотермы адсорбции адсорбата на нем, что позволило исследовать связь между точкой перегиба изотермы адсорбции и степенью монослойного заполнения поверхности. Получено, что степень заполнения монослоя в точке перегиба всегда меньше единицы.

Личный вклад автора. Автор участвовал в построении математической молекулярной модели на базе кластерного подхода для описания термодинамических свойств объемных сосуществующих фаз и переходной области пар – жидкость и пар – твердое тело с плоской и искривленной границей раздела фаз. Автором разработан алгоритм и составлена программа для прогнозирования физико-химических характеристик рассматриваемых систем в рамках предложенного подхода. Лично автором проводились компьютерные расчеты, обработка рассчитанных данных и их анализ. Автор принимал участие в подготовке докладов и публикаций.

Апробация результатов работы. Результаты настоящей работы докладывались на следующих конференциях: (1) I Всероссийская конференция с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма, 2015; (2) II Всероссийская конференция с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». 13-17 апреля 2015 г. Москва-Клязьма, 2015; (3) Десятые Петряновские и Первые Фуксовские чтения. 21-23 апреля 2015 г. Москва, 2015; (4) XXVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе 2015; (5) XI Всероссийская открытая конференция научно-исследовательских работ учащихся и студенческой молодежи «Научный потенциал – XXI», 13-15 апреля 2016 г. Обнинск, 2016; (6) XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика». 19-30 сентября 2016 г. Туапсе, 2016; (7) III Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции (к 115-летию академика М.М. Дубинина)». 17-21 октября 2016 г. Москва-Клязьма, 2016; (8) Конференция «Одиннадцатые Петряновские и вторые Фуксовские чтения». 19-21 апреля 2017 г. Москва, 2017; (9) XVI Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», 22-26 мая 2017 г. Москва-Клязьма, 2017; (10)

XXIX Симпозиум «Современная химическая физика». 17-28 сентября 2017 г. Туапсе, 2017; (11) XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. 17-20 октября 2017 г. М.: ИМЕТ РАН, 2017.

Публикации. По материалам работы опубликовано 27 работ, в том числе 12 статей в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования (Scopus, Web of Science), 15 публикаций в материалах сборников Международных и Всероссийских научных конференций.

В ходе обсуждения заданы следующие вопросы:

**Д.х.н., Ларин А.В.** (ИФХЭ РАН)

1. На рисунке а) слайда 17 что отложено по оси абсцисс?

**Д.х.н., Чалых А.Е.** (ИФХЭ РАН)

1. Как теоретическая кривая на рис. а) слайда 17 коррелирует с экспериментальными данными?

2. В чем выражен размер капель на графиках? В чем смысл безразмерных величин?

3. Какой минимальный радиус капли отвечает существованию фазы?

**Д.ф.-м.н., Долинный А.И.** (ИФХЭ РАН)

1. Критическая температура фазового расслаивания зависит от размера капли?

2. Как связаны критические показатели с температурой?

**Д.ф.-м.н. Емельяненко А.М.** (ИФХЭ РАН)

1. Как коррелирует минимальный размер капли как фазы с критическим размером зародыша?

2. На какой поверхности проводился расчет поверхностного натяжения капли?

3. Что такое двухмерная монослойная капля?

4. Что такое линейное натяжение этой капли?

**Д.х.н. Калинин А.И.** (ИФХЭ РАН)

1. Какова обоснованность фразы: «Равновесные капли отсутствуют в термодинамике»?

На все вопросы были даны исчерпывающие ответы.

Прозвучали следующие выступления:

**Д.ф.-м.н., С.Ю. Крылов** в выступлении отметил, что выбранное диссертантом направление исследования имеет важное значение для развития методов моделирования физико-химических процессов в малых системах. В обзоре литературы диссертации кратко обобщены методы моделирования, применяемые к малым системам, а также обосновывается выбор из них модели решеточного газа (МРГ) для решения поставленных задач. Описаны данные исследования термодинамических свойств малых капель в объеме, на поверхностях и в порах. Полученные результаты по расчету физико-химических характеристик малых систем, включая поверхностное натяжение капель широкого ряда веществ различной природы имеют большой практический и теоретический интерес. Несомненно, диссертация может быть рекомендована к защите.

Постановили:

1. Представленная диссертационная работа является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований получены экспериментальные результаты, совокупность которых можно квалифицировать как новое научное достижение.

2. Рекомендовать диссертационную работу Зайцевой Е.С. для представления в диссертационный совет Д 002.259.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук в качестве работы на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

3. Рекомендовать диссертационному совету в качестве официальных оппонентов по диссертации: д.ф.-м.н. Лушникова Алексея Алексеевича (Геофизический центр РАН, Москва), д.ф.-м.н. Тытика Дмитрия Леонидовича (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва). Рекомендовать в качестве ведущей (оппонирующей) организации Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

Председатель секции  
академик РАН, доктор  
физико-математических наук

Л.Б. Бойнович

Ученый секретарь секции

Д.А. Попов