

## ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н. Решетова В.А.

На диссертацию Гильдиной Анны Руслановны «Кинетические константы процессов окисления циклопентадиенона и инденила для условий горения углеводородных топлив», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальной задачей для области исследований химической физики является получение надежных кинетических данных о процессах окисления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в условия горения для энергетических установок. Измерение констант скоростей реакций, происходящих в условиях высоких температур и давлений представляет определенную экспериментальную сложность и не дает удовлетворительных значений. Квантово-химические исследования совместно с методами статистической физики на данный момент зарекомендовали себя как надежные и последовательные методы расчета констант скоростей реакций, интересных для процессов горения без привлечения экспериментальных данных. Реакции окисления циклопентадиенона и инденила плохо изучены и на данный момент необходимые значения констант скоростей в литературных источниках отсутствуют, а данные об уже изученных каналах подобных реакций неполные и требуют расчета более современными квантово-механическими методами.

В работе Гильдиной А.Р. впервые найдены каналы реакции и константы скорости, а также коэффициенты ветвления мономолекулярного разложения  $C_5H_4O$ , а также реакции  $C_5H_4O + H$  и  $C_5H_5 + O$ , а также для реакций  $C_9H_7 + O_2$  и  $C_9H_7 + O$ , а также реакции  $C_9H_6O + H$ . Реакция пиролиза  $C_5H_4O$  была рассмотрена с учетом бирадикального характера некоторых переходных состояний для путей реакции пиролиза, а также получены константы скорости и коэффициенты ветвления для всех путей реакции. В первой главе показано, что канал декарболизации (циклобутadiен + CO) в пиролизе  $C_5H_4O$  доминирует, и что образующийся продукт *c*- $C_4H_4$  в условиях горения диссоциирует на две молекулы  $C_2H_2$ . Также расчет кинетических констант показал, что бутadiенил  $C_4H_5$  и моноокись углерода CO являются основными продуктами (84-85 %) реакции  $C_5H_4O + H$ , тогда как выход канала продуктов 1-оксопроп-2-енил  $C_3H_3O + C_2H_2$  незначительный (13-14 %) при

высоких температурах и давлениях. Константа скорости безбарьерной реакции  $C_5H_5 + O$  близка к газокинетической  $1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$  и слабо зависит от давления и температуры.

Во второй главе найдены все вероятные пути реакции  $C_9H_7+O_2$  и получены для них зависящие от температуры и давления константы скорости и коэффициенты ветвления. Показано, что при температурах горения среди всех продуктов реакции соединение 1-Н-инден-1-она  $C_9H_6O$ , образующееся в результате раскрытия кольца и отрыва ОН, является преобладающим. В третьей главе для реакции  $C_9H_6O+H$  и безбарьерной реакции  $C_9H_7+O$  были впервые определены реакционные пути ведущие к разрушению пятичленного кольца. Показано, что при температурах горения основными продуктами реакции  $C_9H_6O+H$  будут *o*-винилфенил/стиренил  $C_8H_7$ , образующиеся посредством раскрытия пятичленного кольца  $C_9H_6O$  и отрывом CO.

Несомненными достоинствами работы являются:

1) Актуальность решаемой задачи – на данный момент экспериментальное детектирование продуктов реакций взаимодействия циклопентадиенона с атомом водорода, пиролиза циклопентадиенона и взаимодействия инденила с молекулярным кислородом возможно, но представляет конструктивные сложности в условиях высоких температур, к тому же не описывает поверхность потенциальной энергии данных реакций, что критически важно для понимания механизмов формирования ациклических соединений в результате данных реакций;

2) Модель сочетания *ab initio* методов с теорией РПКМ, описываемая в диссертационной работе, не является новой, но в очередной раз была подтверждена обоснованность ее использования для определения констант скоростей и коэффициентов ветвления продуктов реакций с кинетической точностью;

3) Диссертация имеет четкую структуру, написана грамотным научным языком, аккуратно оформлена. Все защищаемые положения, выводы и заключения сформулированы кратко и однозначно;

4) Новизна – все результаты, представленные в диссертации, включая большой объем кинетических данных, представленный в виде удобных таблиц, получены автором совместно с соавторами впервые;

5) Приведен исчерпывающий литературный обзор по существующим исследованиям рассматриваемых реакций, сделаны обоснованные выводы о достоверности полученных результатов.

Также в диссертации имеется ряд недостатков:

1) Не совсем ясен из текста принцип работы квантово-механических программ, не достаточно подробно описаны методы исследования.

