


УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института проблем
химической физики Российской академии наук
доктор химических наук

 Э.Р. Бадамшина

«» ноября 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем
химической физики Российской академии наук на диссертационную работу

Гильдиной Анны Руслановны

«КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОНА И ИНДЕНИЛА ДЛЯ УСЛОВИЙ ГОРЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 01.04.17
– химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества
(физико-математические науки)

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Гильдиной Анны Руслановны относится к области квантово-химического моделирования процессов окисления/разрушения простейших ароматических углеводородов, которые вносят основной вклад в суммарную долю вредных выбросов при работе различных энергетических установок, использующих углеводородные топлива. Достоверная информация о детальном механизме и кинетических константах для большинства реакций с участием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), прежде всего соединений с пятичленными кольцами (C_5H_4O , C_5H_5 , C_9H_6O , $C_{10}H_8$ и т.д.) чрезвычайно важна для понимания механизмов формирования ПАУ и их деструкции в процессе горения, что необходимо для развития технологий "чистого" горения углеводородных топлив. Однако такая информация скудно представлена в литературе, что резко снижает предсказательную способность кинетических моделей горения ископаемых топлив. Проводимые в диссертационной работе исследования являются актуальными, поскольку они в значительной мере пополняют базы данных для кинетических моделей горения, используемых для нахождения режимов работы энергетических установок с низкой эмиссией ПАУ.

Актуальность темы работы А. Р. Гильдиной подтверждается поддержкой грантом Правительства Российской Федерации (№ 14.Y26.31.0020), стипендией Президента Российской Федерации для студентов, обучающихся за рубежом, а также программой повышения конкурентоспособности Самарского университета в рамках задачи № 4.1 «Поддержка талантливых студентов, аспирантов и стажеров».

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации. Диссертационная работа Гильдиной Анны Руслановны выполнена на пределе современных вычислительных возможностей с использованием наиболее точных на сегодняшний день для рассматриваемого класса соединений квантово-химических методов, позволяющих находить относительные энергии химических соединений с точностью в пределах 1 ккал/моль. Для расчета констант скоростей применен статистический подход Райса-Рамсбергера-Касселя-Маркуса в комбинации с решением основного кинетического уравнения (RRKM-ME), позволяющий получать значения кинетических констант процессов с погрешностями, сравнимыми с экспериментальными, а также коэффициенты ветвления для конкурирующих каналов реакций. Для оценки констант скорости безбарьерных реакций использована теория переходного состояния с варьируемой координатой реакции.

Анализ большого числа российских и международных библиографических источников по теме диссертации позволяет считать полученные результаты достоверными, а сделанные предположения и выводы обоснованными.

Научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные результаты настоящей диссертации обладают несомненной новизной. К наиболее важным научным результатам следует отнести:

- Использована оригинальная методика определения энергетических параметров, необходимых для расчета констант скорости. Расчеты констант скорости требуют предварительного вычисления точных значений энергии, структур и молекулярных параметров (вращательных констант и колебательных частот) для реакционных изомеров и переходных состояний. Геометрические параметры и колебательные частоты большей части изученных соединений были рассчитаны на уровне теории гибридного функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p) и использованы для оценки энергии нулевых колебаний (ZPE). Для того, чтобы подтвердить связь между переходными состояниями и локальными минимумами, были произведены расчеты внутренней координаты реакции. Для уточнения энергий была использована оригинальная модифицированная G3(MP2,CC)//B3LYP/6-311G(d,p) композитная схема: $E_0[G3(MP2,CC)] = E[CCSD(T)/6-311G^{**}] + \Delta E_{MP2} + E(ZPE)$, где $\Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}]$ - поправка на базисный набор и где $E[CCSD(T)/6-311G^{**}]$ - энергия, полученная с использованием ограниченного метода связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями и учётом метода тройных возбуждений MP2. Молекулярные орбитали предварительно были определены с использованием ограниченного метода Хартри-Фока для открытых оболочек; (RHF - RCCSD(T)). $\Delta E_{MP2} = E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}]$ - коррекция, обусловленная применением более широкого базиса и рассчитываемая на основе неограниченной теории возмущений Мёллера-Плессета (UMP2). Подобный метод расчета может быть полезен в случае ограниченности вычислительных ресурсов. Точность значений относительных энергий для рассмотренного класса соединений оценивается в 1-2 ккал/моль и приближается для данного класса соединений к точности метода G4.

- Применение статистического подхода с использованием наиболее точных результатов квантово-химического моделирования (относительных энергий и

колебательных частот) для оценки констант скорости и коэффициентов ветвления химических реакций. Опыт использования такого подхода для нашей страны является уникальным.

- Определение путей реакций мономолекулярного разложения C_5H_4O , реакций взаимодействия $C_5H_4O + H$, $C_5H_5 + O$, $C_9H_7 + O_2$, $C_9H_6O + H$, $C_9H_7 + O$, выявление преобладающих каналов для этих реакций.

- Вычисление констант скорости и коэффициентов ветвления для различных путей реакций при различных температурах и давлениях.

- Выявление доминирующих продуктов рассмотренных реакций в условиях горения.

Вычисление констант скорости и коэффициентов ветвления продуктов в зависимости от температуры и давления, представленные в данной работе для реакций окисления цикlopentadiенона (C_5H_4O), цикlopentadiенила (C_5H_5) и инденила ($C_{10}H_8$) позволяет сделать заключение об основных продуктах данных реакций, что способствует построению надежных кинетических моделей разрушения ПАУ в условиях горения. Определение констант скорости для некоторых из неучтенных в предыдущих работах путей реакции инденила с молекулярным кислородом (формирование 1-Н-инден-1-она C_9H_7O) способствует принципиально новому пониманию процессов эффективного разложения инденила. Понимание окислительных механизмов циклических углеводородов в рассмотренном диапазоне температур и давлений позволит в дальнейшем находить такие режимы горения углеводородных топлив, при которых процессы образования ароматических соединений подавляются.

Структура и основная характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа Гильдиной А. Р., выполненная в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» и Самарском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, по содержанию и структуре отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата наук. Работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 114 страниц машинописного текста, включая 22 рисунка и 8 таблиц. Библиографический список включает 91 наименование.

Во введении выполнена постановка проблемы, определен объект исследований, проведен обзор литературы, обоснована актуальность, выделены научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы, поставлена цель исследования, сформулированы задачи, которые необходимо решить для ее достижения, представлены основные положения, выдвигаемые на защиту, а также приведен перечень подходов, обеспечивающих достоверность полученных в работе данных.

Первая глава посвящена нахождению констант скоростей и коэффициентов ветвления продуктов пиролиза цикlopentadiенона C_5H_4O и реакций $C_5H_5 + O$ и C_5H_4O . Вначале приведен литературный обзор наиболее актуальных работ, посвященных

изучению этих реакций, и описаны основные механизмы, приводящие к формированию 2,4-циклопентадиенона C_5H_4O и циклопентадиенила C_5H_5 . Энергии и оптимизированные геометрии соединений, вовлеченных в пиролиз C_5H_4O , находились с использованием ТФП метода B2PLYPD3/6-311G(d,p). Зависящие от температуры константы скорости были рассчитаны с использованием подхода Райса-Рамсбергера-Касселя-Маркуса в комбинации с основным кинетическим уравнением (RRKM-ME) в программе MESS (MasterEquationSystemSolver). Для оценки кинетических констант в пределе высокого давления для безбарьерного присоединения атома O к C_5H_5 была использована теория переходного состояния с варьируемой координатой реакции VRC-TST.

Во второй главе определены зависящие от температуры и давления константы скоростей и коэффициенты ветвления для основных каналов продуктов реакции инденила $C_9H_7+O_2$. В работе был учтен канал отрыва OH, не упоминающийся в предыдущих работах, и рассчитаны константы скорости формирования 1-Н-инден-1-она.

В третьей главе изучены основные реакционные пути для реагирующих систем C_9H_6O+N и C_9H_7+O . Найдено, что в кинетических моделях горения следует рассматривать только константы скорости, вычисленные для отдельных продуктов реакции $C_9H_6O + N \rightarrow C_8H_7 + CO$. Эти константы скорости были аппроксимированы суммой двух модифицированных уравнений Аррениуса, параметры которых представлены в таблице 3.3, и являются актуальными для приложений кинетического моделирования. Для взаимодействия с кислородом в условиях горения превалирующим является механизм перескока $C_9H_7 + O \rightarrow C_8H_7 + CO$. Продукты *o*-винилфенил C_8H_7 и стиренил C_8H_7 , образующиеся в результате раскрытия 5-членного кольца C_9H_6O и отрыва CO в ходе реакции 1-Н-инден-1-она $C_9H_6O + N$, являются основными продуктами при высоких температурах горения $T=1500.-2500$ К.

В заключении приведены основные выводы, адекватно отражающие результаты проведенных исследований.

Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Опыт применения статистического подхода с использованием результатов квантово-химического моделирования для оценки констант скорости и коэффициентов ветвления химических реакций в нашей стране практически отсутствует и может быть распространен в научных организациях, занимающихся изучением и моделированием кинетики сложных реакций.

Результаты моделирования и научные выводы диссертационной работы Гильдиной А.Р. могут быть использованы для повышения предсказательной способности кинетических моделей горения ископаемых топлив.

Полученные Гильдиной А.Р. результаты могут быть полезны и для научных и учебных организаций, а также предприятий, работающих в области кинетики сложных реакций, а также занимающихся ископаемыми горючими веществами. Среди них можно отметить ФИЦ Химическая физика им. Н.Н. Семенова РАН, ИСМАН им. А.Г. Мержанова РАН, ОИВТ РАН, НИЦ Томский политехнический университет и др.

По содержанию рецензируемой диссертационной работы имеются некоторые замечания:

1. В тексте диссертации слабо отражены подробности методики и особенностей применения статистического подхода с использованием результатов квантово-химического моделирования для оценки констант скорости и коэффициентов ветвления химических реакций.
2. Интересно было бы подробнее исследовать канал W3-W7 прямого (или через OH) обмена O и H и структуру, построенную из W3-аналог P4 (но со связью OH), изомерную структурам W5 и W11, удобную для отрыва CO₂, а так же исследовать возможность существования низкоэнергетического канала продолжения реакции W3 → W14 → W15 → P5 + CO с дальнейшим выделением CO из P5 и P5 → P9.
3. Механизм распада, происходящего в соединении C₅H₅O (слева), и невозможности подобного распада в C₉H₇O (справа) в левой и правой части рисунка 3.4. описан не полностью. Желательно было бы иметь дополнительную информацию о возможности разрыва контактирующей с шестичленным кольцом C-C связи с образованием «хвоста», аналогичного левой части рисунка, и о величине барьера его вращения вокруг этой связи.
4. Вызывает вопрос необходимость введения дополненного уравнения Аррениуса, учитывающего нелинейность полученных зависимостей эффективной константы скорости в результате изменения пути реакции при определенных давлениях и температурах.
5. Выводы в работе сформулированы слишком подробно, однако и в выводах, и при постановке задачи автор недостаточно акцентировал внимание на физических основах полученных закономерностей, сместив важность полученных результатов в сторону рассчитанных химических характеристик, что, несомненно, является важным практическим приложением работы. Автор не уделил достаточно внимания собственно методам расчета и их верификации.
6. Присутствуют некоторые технические ошибки: проблемы с терминологией, пунктуацией и согласованием падежей в предложениях.

Следует отметить, что указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общую высокую оценку выполненной диссертационной работы.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о присуждении ученых степеней

На основании проведенного обсуждения диссертационная работа Гильдиной А.Р. может быть оценена как законченный научно-квалификационный труд, который вносит заметный вклад в изучение окислительных механизмов полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в частности, пяти- и шестичленных соединений для заданных условий ($T=1500.-2500$ К, $p=0,04, 1, 10$ и 100 атм), что позволит в дальнейшем оптимизировать режимы горения углеводородных топлив, в смысле подавления образования ароматических соединений. Представленная научная квалификационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Полученные в диссертации результаты полностью отвечают поставленным цели и задачам. Работу отличают использование разнообразных теоретических методов химической физики, привлечение современных представлений для интерпретации полученных результатов расчетов.

Диссертация написана в научном стиле и аккуратно оформлена. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Положения, выносимые на защиту, и основные результаты рецензируемой работы достаточно полно отражены в 13 печатных работах, в том числе в 7 статьях в рецензируемых изданиях по химической физике (Физика горения и взрыва, Краткие сообщения по физике, Combustion and Flame, Physical Chemistry Chemical Physics и др.), рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, а также 5 работах в сборниках трудов и тезисов докладов профильных международных, всероссийских и региональных конференций:

Диссертационная работа Гильдиной Анны Руслановны «КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОНА И ИНДЕНИЛА ДЛЯ УСЛОВИЙ ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ» удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и паспорту специальности 01.04.17, а ее автор, Гильдина А.Р., заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (физико-математические науки).

Отзыв подготовили:

Ведущий научный сотрудник лаборатории твердотельных электрохимических систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия)

 Зюбин Александр Сергеевич

(142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1. Тел. 8(49652) 2-75-11, e-mail: zyubin@icp.ac.ru).

Ведущий научный сотрудник лаборатории твердотельных электрохимических систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия)

Зюбина Татьяна Сергеевна

(142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1. Тел. 8(49652) 2-75-11, e-mail: zyubin@icp.ac.ru).

Заведующий лабораторией фильтрационного горения отдела горения и взрыва Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук, доктор физико-математических наук (специальность - 01.04.17: Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества)

Глазов Сергей Владимирович

(142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1. Тел. 8(49652) 2-13-02, e-mail: glazov@icp.ac.ru).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании Секции № 6 Ученого совета ИПХФ РАН (протокол № 10 от «06» ноября 2019 г.)

Подписи заверяю
Ученый секретарь ИПХФ РАН
доктор химических наук



Психа Борис Львович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1
8(49652)21657; nti@icp.ac.ru
www.icp.ac.ru