

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д212.217.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 06.12.2019 г.

протокол № 6

О присуждении Гильдиной Анне Руслановне гражданке Российской Федерации ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Кинетические константы процессов окисления циклопентадиена и инденила для условий горения углеводородных топлив» по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества принята к защите 20 сентября 2019 г., протокол № 4 диссертационным советом Д212.217.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Гильдина Анна Руслановна, 1991 года рождения, в 2015 году окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева». В 2019 г. окончила аспирантуру ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Минобрнауки РФ. Работает в должности младшего научного сотрудника на кафедре «Физика», в Научно-исследовательской лаборатории 101 «Физика и химия горения» в ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева» Минобрнауки РФ и в должности инженера лаборатории химических и электроразрядных лазеров ФГБУН «Физический Институт имени П.Н. Лебедева» Российской Академии Наук.

Диссертация выполнена в НИЛ-101 «Физика и химия горения» ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» и в лаборатории химических и электроразрядных лазеров ФГБУН «Физический Институт имени П.Н. Лебедева» Российской Академии Наук.

Научный руководитель - доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики, Аязов Валерий Николаевич, ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Официальные оппоненты:

Решетов Владимир Александрович, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тольяттинский государственный университет», профессор кафедры «Общая и теоретическая физика»;

Князьков Денис Анатольевич, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук», старший научный сотрудник лаборатории кинетики процессов горения, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук», г. Черноголовка в своем положительном заключении, подписанном в.н.с. лаборатории твердотельных электрохимических систем, д.х.н. Зюбиным Александром Сергеевичем, в.н.с. лаборатории твердотельных электрохимических систем, д.х.н. Зюбиной Татьяной Сергеевной и зав. лабораторией фильтрационного горения отдела горения и взрыва, д.ф.-м.н. Глазовым Сергеем Владимировичем и утвержденном заместителем директора, д.х.н. Бадамшиной Эльмирой Рашатовной, указала, что диссертационная работа является завершенным научным исследованием, в котором решена научная задача, имеющая значение для развития области химической физики – получение нового расширенного массива данных о константах скорости и механизмах окисления пяти- и шестичленных соединений для заданных условий горения, что в дальнейшем способствует созданию “чистых” технологий горения за счет оптимизации режимов горения углеводородных топлив.

Соискатель имеет 27 научных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них 4 в журналах из перечня ВАК и 3 в изданиях БД Scopus и Web of Science.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Гильдина, А. Р. Квантовохимические расчеты первичных реакций термолитизации циклопентадиенона/ А. Р. Гильдина, Я. А. Медведков, А. М. Мебель, В. Н. Аязов // Физика горения и взрыва. – 2017. – Т. 54, № 1. – С. 12 – 18.

2. Ghildina, A.R. Reaction Mechanism, Rate Constants, and Product Yields for Unimolecular and H-assisted Decomposition of 2,4-Cyclopentadienone and Oxidation of Cyclopentadienyl with Atomic Oxygen / A.R. Ghildina, A.D. Oleinikov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // *Combustion and Flame*. – 2017. – 183. – pp. 181 – 193.

3. Ghildina, A.R. The mechanism and rate constants for oxidation of indenyl radical C₉H₇ with molecular oxygen O₂: A theoretical study / A. R. Ghildina, D. P. Porfiriev, V.N. Azyazov, A. M. Mebel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – 21. – pp. 8915 – 8924.

4. Ghildina, A.R. Scission of the Five-Member Ring in 1-H-Inden-1-One and Indenyl in the Reactions with H and O Atoms / A.R. Ghildina, A.M. Mebel, V.N.Azyazov, D.P.Porfiriev // *The journal of Physical Chemistry A* – 2019. – 123. – № 27 – pp.5741 – 5752.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Опубликованные работы отражают все основные положения диссертации.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные. В отзывах с замечаниями отмечено, что указанные недостатки не снижают научную и практическую значимость результатов и не влияют на общую положительную оценку работы. Отмечается, что диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Тема диссертационной работы и ее содержание полностью соответствуют паспорту специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а ее автор Гильдина Анна Руслановна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук, по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

1. В отзыве ведущей организации приведены следующие 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 также исследовать возможность существования низкоэнергетического канала продолжения реак-

ции $W3 \rightarrow W14 \rightarrow W15 \rightarrow P5 + CO$ с дальнейшим выделением CO из $P5$ и $P5 \rightarrow P9.3$. Механизм распада, происходящего в соединении C_5H_5O (слева), и невозможности подобного распада в C_9H_7O (справа) в левой и правой части рисунка 3.4. описан не полностью. Желательно 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.

2. В отзыве официального оппонента д.ф.-м.н. Решетова Владимира Александровича приведены замечания: 1. Не совсем ясен из текста принцип работы квантово-механических программ, не достаточно подробно описаны методы исследования. 2. Не везде описан способ определения погрешности измерения констант скорости и коэффициентов ветвления для каналов выхода продуктов реакций.

3. В отзыве официального оппонента к.ф.-м.н., Князькова Дениса Анатольевича приведены замечания: 1. Что автор хотел донести до читателя, используя термин «катализ» по отношению к реакции циклопентадиенона с H в названии первой главы? 2. Часто в тексте диссертации можно встретить неверное употребление слов, когда речь идет о каком-либо радикале, например, на стр. 6 говорится «радикалинденила», на стр. 5 - «фенил радикал» и т.п. Следует говорить: инденил или инденильный радикал.

4. Отзыв нач. сектора «Физико-химическая кинетика в газовых потоках» отделения «Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и в элементах реактивных двигателей» ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И.Баранова» (г. Москва), к.ф.-м.н., Шарипова Александра Сергеевича. Замечания: 1. Несмотря на то, что в работе применяются хорошо известные теоретические методы, прогностическая способность которых была исследована и продемонстрирована ранее многими авторами, в автореферате нет никакого обоснования, даже краткого, применения использованной квантово-химической методологии. 2. В автореферате нет ни одного упоминания о каком-либо сравнении с экспериментом (ни по энергетике ППЭ, ни по величине констант скорости). 3. Нет упоминания о возможной неопределенности получаемых результатов, притом, что методология RRKM/ME подразумевает известный произвол в задании параметров релаксации колебательной энергии промежуточных комплексов. В этой связи кажется

избыточной разрядность выдаваемых коэффициентов ветвления (с точностью до 0,01 %).

5. **Отзыв** в.н.с. ФГБУН «Физический институт им. С.П. Лебедева РАН» (г. Москва), д.ф.-м.н., проф. Губернова Владимира Владимировича без замечаний.

6. **Отзыв** зам.директора по стратегическим информационным технологиям ФГУ «ФНЦ Научно-исследовательский институт системных исследований РАН» (г. Москва), д.ф.-м.н., профессора Смирнова Николая Николаевича. Замечание – избыточное (не всегда оправданное) использование аббревиатур.

7. **Отзыв** к.т.н., доцента, с.н.с. НИО-3 лаборатории нанокатализаторов и функциональных материалов ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет» (г. Тольятти) Тюркова Максима Николаевича. Замечание – отсутствие в автореферате упоминаний о сравнении результатов расчетов с экспериментальными данными.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в области химической физики и химии, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложен механизм окисления изолированных пятичленных соединений полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и пятичленных соединений в составе шестичленных;

доказана необходимость включения доминирующего реакционного канала, сопровождающегося отрывом ОН, в процессе окисления молекулы инденила молекулярным кислородом;

найден декарболизирующий канал продуктов (циклобутадиен + СО) в пиролизе пятичленного соединения 2,4-циклопентадиенона C_5H_4O , составляющий 92-93 % от общего выхода продуктов при давлении 100 атм;

показано, что суммарная константа скорости для реакции C_9H_7+O превышает суммарную константу для реакции $C_9H_7+O_2$ на три порядка, и, следовательно, это подтверждает, что атомарный кислород более эффективный окислитель инденила в условиях горения, по сравнению с молекулярным кислородом.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана важная роль процессов окисления, как изолированных пятичленных колец, так пятичленных колец в составе шестичленных колец на кинетику ПАУ в условиях горения,

определены значения кинетических констант для пиролиза 2,4-циклопентадиенона C_5H_4O и его реакции с атомарным водородом, а также реакции циклопентадиенила с атомарным кислородом в широком диапазоне изменений температуры и давления.

Применительно к проблеме диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы современные подходы определения кинетических констант с применением метода РРKM-ОУ и квантово-химических расчетов энергий соединений, участвующих в реакциях;

изложена эффективная методология определения констант скоростей процессов окисления циклических соединений с “кинетической точностью”, то есть точностью, сравнимой с экспериментальной;

раскрыты механизмы разрушения пятичленных соединений в составе больших ПАУ, а также в изолированном виде для широкого диапазона температур и давлений.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определена температурная зависимость константы скорости реакции инденила с атомарным кислородом, используемая в кинетической модели роста и окисления сажи в условиях горения;

представлены механизмы реакций и массивы кинетических данных для реакций фрагментации углеводородных соединений, содержащих пятичленные кольца, образующиеся в условиях горения, которые используются для построения надежных кинетических моделей разрушения ПАУ.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

использованы современные квантово-химические методы высокого уровня, широко применяемые на практике для нахождения структур, колебательных частот, и энергий реагентов, промежуточных и переходных состояний, а также продуктов с наивысшей достижимой на сегодняшний день точностью;

теория соответствует основным положениям разделов химической физики, статистической физики, химической кинетики и теории переходного состояния;

идея базируется на применении эффективной методики совместного использования методов статистической физики и основного кинетического уравнения для

определения кинетических констант и коэффициентов ветвления продуктов, полученных в результате реакций разрушения циклических соединений ПАУ;

установлено, что результаты исследования находятся в хорошем согласии с результатами, полученными другими авторами для уже исследованных реакций пиролиза C_5H_4O и реакции C_5H_5+O .

Личный вклад соискателя состоит: в выборе методов проведения расчета, в обработке и анализе полученных данных, формулировании основных выводов, подготовке основных публикаций по работе, а также в обсуждении основных результатов работы на научных конференциях и симпозиумах.

На заседании 06.12.2019 года диссертационный совет принял решение присудить Гильдиной Анне Руслановне ученую степень кандидата физико-математических наук по научной специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремального состояния вещества за решение научной задачи, имеющей важное значение для развития химической физики – получение нового расширенного массива данных о константах скорости и механизмах окисления пяти- и шестичленных соединений для заданных условий горения, что в дальнейшем способствует созданию “чистых” технологий горения за счет оптимизации режимов горения углеводородных топлив.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 6 докторов наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремального состояния вещества (отрасль физико-математические науки), участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за присуждение ученой степени -21 (двадцать один), против -1 (один), недействительных бюллетеней – 0.

Председатель

диссертационного совета

Ненашев Максим Владимирович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Майдан Дмитрий Александрович

06 декабря 2019 г.

