

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

к.ф.-м.н Шарипова Александра Сергеевича
на диссертацию Красноухова Владислава Сергеевича
«Кинетика и механизмы реакций $\text{CH}+\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$, $\text{C}_7\text{H}_7+\text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$,
 $\text{C}_5\text{H}_5+\text{CH}_3/\text{C}_9\text{H}_7$ в экстремальных условиях»,
представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности
1.3.17. «Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества»

Актуальность диссертационной работы

Диссертационная работа Красноухова Владислава Сергеевича посвящена исследованию возможных механизмов и кинетики газофазных реакций $\text{CH}+\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$, $\text{C}_7\text{H}_7+\text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$ и $\text{C}_5\text{H}_5+\text{CH}_3/\text{C}_9\text{H}_7$, протекающих в экстремальных условиях (при сверхнизких и высоких температурах, а также при сверхнизких давлениях). Интерес Диссертанта к указанным реакционным системам обусловлен фундаментальной и практической значимостью соответствующих реакций, а также, как минимум, недостаточной изученностью их кинетики вплоть до недавнего времени.

Так взаимодействие в газовой фазе радикала CH с силаном и германом имеет отношение к технологическим процессам при создании микроэлектронных устройств, а также фундаментальное значение для биохимии и астрохимии.

Что касается газофазных реакций с бензилом, пропаргилом, циклопентадиенилом и инденилом, эти процессы играют ключевую роль в формировании полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – продуктов неполного сгорания углеводородных топлив – которые, в свою очередь, являются предшественниками образования при горении вредных для человека и окружающей среды частиц сажи. Поэтому любые работы, направленные на выяснение фундаментальных механизмов образования сажи и её прекурсоров, а также на расчет соответствующих констант скорости химических реакций, можно только приветствовать.

Данные о механизмах и кинетике реакций указанных гидридов, тем более, в экстремальных условиях до сих пор были существенно неполны, а потому исследование таких реакций в широких пределах по температуре и давлению безусловно востребовано как с точки зрения фундаментальных исследований горения, так для предсказательного моделирования газофазных процессов с тепловыделением в технических устройствах.

Можно надеяться на то, что результаты, полученные В.С. Красноуховым, в недалеком будущем будут использоваться исследователями по всему миру при создании физически обоснованных моделей сажеобразования прогностического уровня.

В свете вышесказанного становится очевидным, что тема диссертационной работы Красноухова В.С. актуальна, а полученные результаты востребованы научным сообществом, поскольку до сих пор имел место значительный пробел в кинетических моделях образования и окисления ПАУ в условиях горения.

Общая характеристика работы

Диссертация изложена на 137 страницах, состоит из Введения, четырех глав, соответствующих рассмотренным в работе реакционным системам, Заключения и списка литературы. В работе представлен ряд новых научных результатов, которые были получены автором.

Во Введении обосновывается актуальность исследуемой темы и формулируются цель работы и задачи. Отображена научная новизна и практическая значимость работы. Указаны положения, выносимые на защиту, и приводятся сведения об апробации работы, а также о публикациях автора. Первая глава представляет собой литературный обзор по теме работы с описанием использованных теоретических методов квантовой химии. Во второй главе описаны результаты анализа реакций радикала СН с силаном и германом. Описана подробная схема реакции образования силена и метил-гермилена как основных продуктов, а также рассчитаны коэффициенты ветвления для всех первичных продуктов реакции. Третья глава посвящена результатам исследования реакций радикалов пропаргила C_3H_3 и бензила C_7H_7 с бензолом. Было показано, что первая реакция $C_7H_7 + C_3H_3$ ведет к образованию бициклических продуктов. Результаты кинетических исследований показали, что при низких температурах происходит стабилизация столкновительных комплексов $C_{10}H_{10}$, а при увеличении температуры возрастает вклад безбарьерного образования циклических продуктов. Также в работе приведен расчет констант скорости образования метилен-инданилов при низких давлениях. Далее рассматривается взаимодействие радикалов бензила. Совместное экспериментальное и теоретическое исследование показало, что существует дополнительный триплетный путь реакции, который увеличивает относительный выход антрацена. В четвертой главе описываются механизмы и кинетика реакций метила и инденила с циклопентадиеном. Для первой реакции $C_5H_5 + CH_3$ показано, что при увеличении давления до 100 атм выход бензола уменьшается до 10%. Также впервые был исследован механизм реакции $C_5H_5 + C_9H_7$, в результате которой могут образовываться трехкольцевые ПАУ. Исследование кинетики реакции показало, что

образование фенантрена является наиболее выгодным при низких температурах горения, однако увеличение температуры ведет к преимущественному образованию бензофульвалена.

Научная новизна диссертации

Представленные результаты расчетов энергетических и структурных параметров соединений, задействованных в исследуемых реакциях, а также кинетические константы для этих реакций получены автором вместе с коллегами впервые. К наиболее важным результатам исследований Красноухова В.С. можно отнести то, что

1. впервые исследован механизм реакции метин-радикала с тетрагидридами германия и кремния в условиях, соответствующих однократным соударениям. Найдены геометрические и энергетические характеристики промежуточных и переходных состояний на диаграмме поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции. Определены основные бимолекулярные продукты реакции и их относительные выходы.

2. Исследована реакция бензила (C_7H_7) с пропаргилом (C_3H_3). Определены реакционные каналы, ведущие к образованию основных моноциклических и двуциклических продуктов в экстремальных условиях.

3. Выявлен механизм реакции циклопентадиенила (C_5H_5) и метила (CH_3). Вычислены относительные энергии молекулярных структур и построена диаграмма ППЭ, включающая в себя различные реакционные пути образования бензола и фульвена.

4. Предложен новый механизм роста ПАУ в реакции $C_5H_5 + C_9H_7$. Вычислены константы скорости и рассчитаны процентные выходы продуктов. Определены наиболее вероятные реакционные каналы образования трехкольцевых ПАУ при температурах, характерных для горения.

Степень обоснованности научных положений, достоверность результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Применение стандартных высокоуровневых расчетных методов квантовой химии, реализованных в таких пакетах как Gaussian и Molpro, в принципе позволяет получать достаточно надежные значения координат, энергии и частот колебаний исследуемых структур. По-видимому, Диссертант корректно использовал эти стандартные подходы, и потому результаты, касающиеся собственно квантово-химических расчетов, можно считать в достаточной степени обоснованными.

Что касается результатов по расчету констант скорости химических реакций, известно, что хорошо обоснованный в прошлом подход RRKM-ME может, при корректном использовании и надлежащем выборе входных параметров модели RRKM-ME, давать значения кинетических констант со сравнимой с экспериментом погрешностью. Однако именно методология и детали таких расчетов крайне слабо освещены в диссертационной работе, вследствие чего по тексту самой диссертации сложно судить, насколько достоверными являются приводимые Автором константы скорости.

Тем не менее, для валидации теоретических результатов, полученных в работе, привлекались данные из известных в литературе экспериментов, что в совокупности с уверенностью в результатах проведенных квантово-химических расчетов, а также с учетом огромного опыта соавторов Диссертанта по основным публикациям, позволяет надеяться в целом на достоверность результатов, выводов и положений, сформулированных в диссертации.

Практическая ценность

Полученные в диссертации результаты имеют не только сугубо фундаментальную значимость, но и могут быть непосредственно использованы для наполнения соответствующих кинетических баз, предназначенных для описания процессов горения, сажеобразования, и технологических процессов в электронной промышленности. Результаты, в частности, будут востребованы при численном многомерном моделировании камер сгорания авиационных двигателей и других горельных устройств, где уровень эмиссии ПАУ и их производных является критически важным.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы полностью соответствуют паспорту научной специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (физико-математические науки) по пунктам 1, 5 и 6:

1. Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений.

5. Поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; методы динамических траекторий и статические теории реакций; туннельные эффекты в

химической динамике; превращение энергии в элементарных процессах и химические лазеры; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; когерентные процессы в химии, когерентная химия – квантовая и классическая; спиновая динамика и спиновая химия; фемтохимия; спектроскопия и химия одиночных молекул и кластеров; экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики.

6. Строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций; химические механизмы и физика каталитических процессов; динамика, структура и спектроскопия каталитически активных поверхностей.

Замечания и недостатки работы

1. Автор неоднократно обращает внимание на значимость полученных результатов для сверхнизких температур, однако из текста не понятно, вплоть до каких именно температур можно использовать полученные им константы (нет указаний на диапазоны применимости). Так, в частности, в Таблице 4.4 на с. 107 все температуры указаны выше 500 К, т.е. нет данных даже для комнатной температуры.
2. Как следует из описания методологии, для учета туннельного эффекта Автор пользуется аналитическим решением одномерной задачи о прохождении частицы через модельный потенциал Эккарта. Оппоненту представляется, что использование такого подхода может приводить к заметным ошибкам в оценке констант уже при комнатной температуре, не говоря уж о сверхнизких температурах, заявляемых Диссертантом. Не требуется ли при низких и сверхнизких температурах использовать более точные методы учета туннельного эффекта?
3. Из описания методологии расчетов констант скорости методом RRKM/ME непонятно, откуда брались столкновительные параметры для промежуточных комплексов/состояний и буферных газов и чему они полагались равными. Кое-где, например, на с. 30, об этом вскользь упоминается, но полной ясности все равно нет. Не проведен анализ чувствительности заявленных результатов работы к этим величинам. При этом способы оценки газокинетических параметров для произвольных газофазных компонентов к настоящему моменту довольно хорошо развиты и желательно было бы отразить это в методологической части. В тексте диссертации также явно не указано, какие комбинационные правила использовались для нахождения эффективных столкновительных параметров парных взаимодействий.

4. В описании расчетов констант скорости методом RRKM/ME Автор не упоминает в тексте о сорте буферного газа. Был ли он таким, как в экспериментах, с которыми проводится сравнение (аргон, гелий)? Для какого буферного газа рассчитаны результаты, которые предлагаются для практического использования? При том что в практических условиях горения основными газами-разбавителями будут скорее всего азот и кислород (если не водяной пар). Кажется, что совсем нетрудно было рассмотреть различные варианты буферных газов или хотя бы провести в некотором роде анализ чувствительности к соответствующим параметрам. Тем более, что способы оценки газокинетических параметров для произвольных компонентов к настоящему моменту довольно хорошо развиты.
5. В описании расчетов констант скорости методом RRKM/ME нет упоминания об использованных при этом моделях энергообмена (и, соответственно, принятых значениях параметров для них). Чувствительность к ним получаемых результатов, как минимум, следовало бы продемонстрировать.
6. Соответственно (см. пункты 2-5), Оппоненту кажется сомнительной достоверность некоторых полученных результатов, выносимых на защиту, а именно значений констант скоростей химических реакций. Из общих соображений представляется, что получаемые в рамках RRKM/ME-модели результаты должны существенным образом зависеть от используемых при этом параметров модели.
7. Не мешало бы, чтобы при аппроксимации полученных результатов значения параметров аппроксимации оставались бы при этом «разумными». Так значение 10^{108} для предэкспоненты в таблице 4.4 выглядит весьма некорректно.
8. К сожалению, сама диссертация оформлена очень небрежно: не все библиографические ссылки релевантны и корректны; в тексте много орфографических ошибок и он полон жаргонизмов; переменные не выделены как полагается в научных текстах *курсивом*; не все введенные формулы должным образом описаны; формулы вообще не пронумерованы, что затрудняет обращение к ним; не описана ключевая таблица 4.4 и используемые там размерности.

Заключение

Все изложенные в отзыве замечания не отменяют несомненных достоинств диссертации и не влияют на общее положительное заключение о ее научной ценности. По сути, автор корректно применил современные методы квантовой химии и хорошо известные статистические подходы к определению констант скорости для ряда элементарных химических процессов, интересных для некоторых приложений.

Результаты исследований Красноухова В.С. опубликованы в авторитетных рецензируемых научных журналах соответственной тематики (таких как ComPhysChem и J. Phys. Chem. A) и представлялись на ряде конференций. Автор к настоящему моменту имеет 12 публикаций по БД «Скопус», которые уже неплохо цитируются, так что его индекс Хирша на сегодня равен 4.

Работа Красноухова В.С. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, результаты которой существенно дополняют существующие кинетические базы данных и несомненно помогут в разработке сложных моделей реакций с углеводородными соединениями. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Красноухова Владислава Сергеевича на тему «Кинетика и механизмы реакций $\text{CH} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$, $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$, $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3/\text{C}_9\text{H}_7$ в экстремальных условиях» соответствует научной специальности 1.3.17. «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» и отвечает критериям п.9-11 и пп. 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а автор Красноухов Владислав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,

Начальник сектора «Физико-химическая

кинетика в газовых потоках»,

кандидат физико-математических наук

(1.1.9. Механика жидкости, газа и плазмы)

Шарипов Александр Сергеевич

Государственный научный центр Российской Федерации, федеральное автономное учреждение «Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова»
111116, Россия, г. Москва, ул. Авиамоторная, 2

Тел.: +7(495)3629322; e-mail: assharipov@ciam.ru

Дата: «23» августа 2023

Сведения и подпись А.С. Шарипова удостоверяю,

Заместитель генерального директора по науке федерального автономного учреждения

«ЦИАМ имени П.И. Баранова»

доктор технических наук,



Луковников Александр Валерьевич