

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор

Московского государственного  
университета имени М. В. Ломоносова

профессор А. А. Федянин

« 24 » 08 2023 г.



### О Т З Ы В

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертацию Красноухова Владислава Сергеевича «Кинетика и механизмы реакций  $\text{CN} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3/\text{C}_9\text{H}_7$  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 темы диссертационной работы**

В диссертации Красноухова Владислава Сергеевича, посвященной теоретическому исследованию механизмов и кинетики реакций  $\text{CN} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3/\text{C}_9\text{H}_7$  в экстремальных условиях, приведены новые научные результаты, существенные для моделирования процессов горения и астрохимии. Исследование построено на использовании квантово-механических расчетов из первых принципов, которые являются надежным и мощным инструментом для исследования таких реакций и позволяют при помощи оптимизации геометрий и энергий реагентов, продуктов, промежуточных и переходных состояний строить профили поверхностей потенциальной энергии. В дальнейшем, на основе набора полученных данных, кинетические константы реакций рассчитываются с помощью теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРKM) в зависимости от различных температур и давлений системы, что позволяет дополнять существующие кинетические базы данных.

Экспериментальные же исследования таких реакций являются, во-первых, непростыми из-за сложностей в создании условий, в которых происходят данные реакции. Во-вторых, углеводородные реакции по образованию полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) могут

включать в себя множество промежуточных и переходных состояний, которые не всегда могут быть обнаружены в ходе экспериментов.

Пополнение имеющихся баз данных актуальными кинетическими константами реакций в условиях горения и космического пространства является одной из наиболее важных задач развития современной химической физики.

С учетом всего выше сказанного актуальность темы диссертации Красноухова В.С. не вызывает сомнений.

### **Общая характеристика работы**

В диссертационной работе Красноухова В.С. исследованы реакции углеводородных соединений  $\text{CH} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3/\text{C}_9\text{H}_7$  в экстремальных условиях. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка. Первая глава посвящена описанию методов квантовой химии, используемых в данном научном исследовании, а также теория РРKM для расчета кинетических констант реакций.

Во второй главе определены основные механизмы реакций метин радикала ( $\text{CH}$ ) с силаном ( $\text{SiH}_4$ ) и германом ( $\text{GeH}_4$ ). Рассчитаны геометрии структур, колебательные частоты и их относительные энергии. На основе полученных данных рассчитывались значения констант скоростей и коэффициентов ветвления реакций методом РРKM. Было показано, что наиболее энергетически выгодным продуктом реакции  $\text{CH} + \text{SiH}_4$  является силан (96,2%), а для аналогичной реакционной системы  $\text{CH} + \text{GeH}_4$  – метилгермилан (47,27%).

Третья глава посвящена разработке механизмов реакции бензила ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) и пропаргила ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ) и саморекомбинации бензила, а также расчету соответствующих кинетических констант с помощью теории переходного состояния с варьируемой координатой реакции. Было показано, что при низких температурах преобладает столкновительная стабилизация двух начальных состояний бутаденилбензола, при которой коэффициент ветвления равен 90%. При увеличении температуры реакция начинает протекать в прямом направлении, образуя бимолекулярные моноциклические (9-97%) и двуциклические продукты (1-3%). Исследования для давлений, намного меньших 1 Торр, показали, что константы скорости образования метиленинданилов растут с температурой, что указывает на ослабление стабилизации начальных комплексов.

В четвертой главе был уточнен механизм реакций циклопентаденила ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) с метилом ( $\text{CH}_3$ ) и инденилом ( $\text{C}_9\text{H}_7$ ). В первой реакции было

обнаружено, что при типичных условиях горения (1000-2000 К) и малых давлениях (0,01 атм) образование бензола энергетически является более выгодным с выходом не более 76%, а с увеличением давления до 100 атм выход бензола падает ниже 20% уже для температур 1250-1600К.

На основе рассчитанных констант скоростей второй реакции было показано, что выход фенантрена при температурах до 750 К будет больше 55%. Однако, уже при более типичных условиях горения  $\approx 1000-2500$ К образование бензофульвалена будет преобладающим, вплоть до 95-99%.

В заключении формулируются основные выводы по работе.

**Научная новизна** состоит в том, что

- впервые в качестве основного продукта реакции системы  $\text{CH} + \text{SiH}_4$  предсказан выход силена (95,77%), а для системы  $\text{CH} + \text{GeH}_4$  – метилгермилена (47,27%).

- для реакции  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3$  показан рост констант скоростей образования метиленинданил радикалов с  $10^{-14} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  до  $10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  при уменьшении температуры с  $\approx 2500$  К до  $\approx 700$  К, соответственно, и давлениях, много меньших 1 Торр, присущих околозвездным оболочкам звезд АВГ.

- для реакции  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3$  построен полный механизм реакции с образованием бензола и фульвена при температурах горения и показано, что выход бензола с увеличением давления от 0,01 атм до 100 атм падает с 76% до 10%.

- впервые предложен новый механизм реакции  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_9\text{H}_7$ , вычислены константы скоростей реакций и продемонстрировано преимущественное, до 55%, образование фенантрена при температурах, меньших 750К, и бензофульвалена, до 95-99%, при типичных условиях горения  $\approx 1000-2500$  К.

**Научная и практическая значимость** состоит в том, что полученные в результате исследования реакций  $\text{CH} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_3/\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3/\text{C}_9\text{H}_7$  структуры, энергии и колебательные частоты, коэффициенты ветвления реагентов продуктов, промежуточных и переходных состояний пополняют существующие базы данных кинетических констант реакций. Использование современных методов вычислительной квантовой химии из первых принципов с ошибкой на уровне  $< 0,02 \text{ \AA}$  и 2 градусов для геометрических параметров и энергий в 1-2 ккал/моль является основой достоверности полученных результатов.

Результаты исследований опубликованы на данный момент в 12 статьях в реферируемых журналах и 14 докладах, прошли успешную апробацию на международных и российских конференциях и симпозиумах.

**Работа не лишена некоторых недостатков, к основным из которых следует отнести следующие:**

- В четвертой главе автор не описывает причину стартового рассмотрения присоединения инденила к циклопентаденилу только в позиции C1(C3), хотя демонстрация относительных энергий первичных комплексов в данном случае была бы желательна для сравнения.
- Автор применяет для расчетов устаревший функционал B3LYP, в то время как существуют более новый и точный функционал WB97XD.
- Автор использует различные единицы измерения энергии в диаграммах поверхностей потенциальных энергий исследуемых структур, а именно, ккал/моль и кДж/моль, что заметно затрудняет понимание диаграмм.

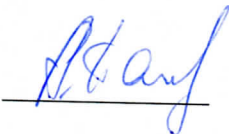
### **Заключение**

Перечисленные замечания носят в основном рекомендательный характер и не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе Красноухова В.С. Данная работа представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на высоком научном уровне, а рассчитанные значения кинетических констант и изученные механизмы исследуемых реакций имеют важное значение для дополнения существующих баз данных кинетических констант реакций.

Исходя из вышеизложенного, считаем, что диссертационная работа Красноухова В.С. «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» 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.

Отзыв на диссертацию подготовил: кандидат физико-математических наук (1.3.9. Физика плазмы), ведущий научный сотрудник Лаборатории физики плазмы и физических основ микро-технологии, отдел микроэлектроники научно-исследовательского института

ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета  
имени М.В.Ломоносова



Александр Петрович Палов

Материалы и отзыв на диссертацию обсуждены и утверждены на заседании Совета отдела  
микроэлектроники научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В.  
Скобельцына 24 августа 2023 г.

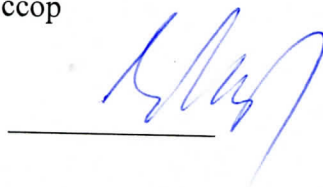
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Научно-  
исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

Дата: «24» августа 2023

119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1

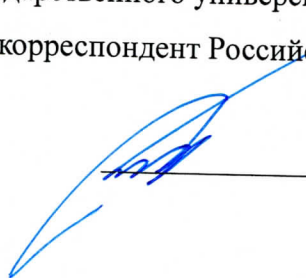
Тел.: +7(495)9391000; E-mail: [a\\_palov@mail.ru](mailto:a_palov@mail.ru); [info@rector.msu.ru](mailto:info@rector.msu.ru)

Заведующий отделом микроэлектроники научно-исследовательского института ядерной  
физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени  
М.В.Ломоносова, профессор



Александр Турсунович Рахимов

Директор научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына  
Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова,  
профессор, член-корреспондент Российской академии наук



Эдуард Эрнстович Боос