

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.01,
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 06.10.2023 г., № 4

О присуждении Красноухову Владиславу Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «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» по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества принята к защите 14 июня 2023 г. (протокол заседания № 2), диссертационным советом 24.2.377.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Красноухов Владислав Сергеевич, 09 июня 1994 года рождения, в 2017 году окончил очную магистратуру по направлению 03.04.01 «Прикладные математика и физика» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», в 2022 году окончил очную аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия». В период подготовки диссертации Красноухов В.С. с 2018 по 2022 год работал в должности лаборанта-исследователя в научно-исследовательской лаборатории «Физика и химия горения» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева». С 2022 года по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника Лаборатории физико-химической кинетики Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Диссертация выполнена на кафедре физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» и в Самарском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Научный руководитель – Загидуллин Марсель Вакифович, доктор физико-математических наук, высококвалифицированный главный научный сотрудник Лаборатории физико-химической кинетики Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук и, по совместительству, профессор кафедры физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Официальные оппоненты: **Шайкин Александр Петрович**, доктор технических наук, профессор, советник при ректорате, профессор кафедры «Энергетические машины и системы управления» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет»; **Шарипов Александр Сергеевич**, кандидат физико-математических наук, начальник сектора «Физико-химическая кинетика в газовых потоках» государственного научного центра Российской Федерации, федерального автономного учреждения «Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова».

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобельцына (НИИЯФ МГУ), г. Москва**, в своем положительном отзыве, подготовленным и подписанным Паловым Александром Петровичем, кандидатом физико-математических наук, ведущим научным сотрудником Лаборатории физики плазмы и физических основ микро-технологии отдела микроэлектроники НИИЯФ МГУ, подписанным Рахимовым Александром Турсуновичем, доктором физико-математических наук, профессором, заведующим отделом микроэлектроники НИИЯФ МГУ, Боосом Эдуардом Эрнстовичем, доктором физико-математических наук, профессором, членом-корреспондентом Российской академии наук, директором НИИЯФ МГУ и утвержденным Федяниным Андреем Анатольевичем, доктором физико-математических наук, профессором, проректором Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, указала, что диссертация Красноухова В.С. представляет собой законченное научное исследование кинетики и механизмов 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, 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.

По объему полученных результатов и научной значимости диссертационная работа Красноухова В.С. удовлетворяет всем требованиям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, а ее 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.

Соискатель имеет 27 опубликованных научных работ по теме диссертации, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 9 статей в изданиях, индексируемых базами данных Scopus и WoS. Основные результаты теоретических исследований, приведенных в диссертационной работе, получены автором самостоятельно. Автор принимал личное участие в обсуждении идей, проведении квантово-химических расчетах, исследовании, обработке и интерпретации полученных результатов, написании статей и докладов. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Красноухов, В. С. Механизм образования четырехкольцевых полициклических ароматических углеводородов при саморекombинации инденила / В. С. Красноухов, М. В. Загидуллин, В. Н. Аязов, А. М. Мебель, // Физика горения и взрыва. – 2023. – Т. 59. – № 2. – С. 31-39.
2. Kaiser, R.I. Unconventional excited-state dynamics in the concerted benzyl (C_7H_7) radical self-reaction to anthracene ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) / R.I. Kaiser, L. Zhao, W. Lu, M. Ahmed, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // Nature communications. – 2022. – Т. 13. – №. 1. – С. 1-8.
3. Красноухов, В. С. Формирование двухкольцевых полициклических ароматических углеводородов при рекомбинации бензил и пропаргил радикалов в условиях околозвездных оболочек звезд асимптотической ветви гигантов / В. С. Красноухов, П. С. Пивоваров, М. В. Загидуллин, В. Н. Аязов, А. М. Мебель, А. Н. Морозов // Астрономический журнал. – 2022. – Т. 99. – № 9. – С. 767-783.
4. Krasnoukhov, V. S. Combined Crossed Molecular Beams and Ab Initio Study of the Bimolecular Reaction of Ground State Atomic Silicon ($\text{Si}; ^3\text{P}$) with Germane ($\text{GeH}_4; X^1\text{A}_1$) / V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, S. Doddipatla, Z. Yang, S. Goettl, R.I. Kaiser // ChemPhysChem. – 2021. – Т. 22. – №. 14. – С. 1497-1504.
5. Yang, Z. Directed Gas Phase Formation of the Elusive Silylgermylidyne Radical ($\text{H}_3\text{SiGe}, X^2\text{A}''$) / Z. Yang, S. Doddipatla, R.I. Kaiser, V.S. Krasnoukhov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // ChemPhysChem. – 2021. – Т. 22. – №. 2. – С. 184-191.

На диссертацию и автореферат поступило 9 отзывов:

1. **Отзыв ведущей организации.** Критические замечания: В четвертой главе автор не описывает причину стартового рассмотрения присоединения инденила к циклопентадиенилу 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

V3LYP, в то время как существуют более новый и точный функционал WB97XD, использует различные единицы измерения энергии в диаграммах поверхностей потенциальных энергий исследуемых структур, что заметно затрудняет понимание диаграмм.

2. **Отзыв официального оппонента, д.т.н. Шайкина Александра Петровича.** Критические замечания: Отсутствуют выводы по материалам 1 главы, в связи с этим не ясно на основании чего сформулированы основные задачи исследования. Автор приводит в работе сравнение прямых экспериментальных результатов и теоретических расчетов относительно механизмов $\text{CH} + \text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ и $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_7\text{H}_7$. Однако аналогичным подтверждением достоверности могут являться и косвенные сравнения с экспериментами. Интересно было бы увидеть сравнения усложненных теоретических расчетов с аналогичными экспериментами меньших систем в самой работе для лучшего понимания. В диссертационной работе содержится большое количество поверхностей потенциальной энергии систем крупных радикалов, которые подразумевают большое содержание гораздо большего количества возможных изомеров. Ограниченное количество изомеров и путей реакции в основном объясняется выбором наиболее выгодных продуктов и путей к ним, однако в тексте работы не везде пояснено такое ограничение.

3. **Отзыв официального оппонента, к.ф.-м.н. Шарипова Александра Сергеевича.** Критические замечания: 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). Как следует из описания методологии, для учета туннельного эффекта автор пользуется аналитическим решением одномерной задачи о прохождении частицы через модельный потенциал Эккарта, но 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? 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. Не проведен анализ чувствительности заявленных результатов работы к этим величинам. Желательно было бы отразить в методологической части способы оценки газокинетических параметров для произвольных газофазных компонентов. В тексте диссертации также явно не указано, какие комбинационные правила использовались для нахождения эффективных столкновительных параметров парных взаимодействий. В описании расчетов констант скорости методом RRKM/ME нет упоминаний о сорте буферного газа. Необходимо было рассмотреть различные варианты буферных газов или хотя бы провести анализ чувствительности к соответствующим параметрам. В описании расчетов констант скорости методом RRKM/ME в тексте нет ни слова об использованных при этом моделях энергообмена (и, соответственно, принятых значениях параметров для них). Чувствительность к ним получаемых результатов, как минимум, следовало бы продемонстрировать. 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. Не мешало бы, чтобы при аппроксимации полученных результатов значения параметров аппроксимации оставались бы при этом «разумными». Так значение 10^{108} для предэкспоненты в Таблица 4.4 выглядит диковато. 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.

4. **Отзыв к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника отдела физики и эволюции звезд Мурги Марии Сергеевны (ИНАСАН, г. Москва).** Замечания: Наличие в тексте нескольких грамматически некорректных выражений: «разработка механизма» вместо «исследование» или «выявление механизма», поскольку автор не разрабатывает механизм, а исследует механизм протекания реакций; «...при температурах ниже 1100 К время, необходимое для достижения стационарных условий, чрезмерно...» - после слова «чрезмерно» отсутствует качественная оценка

времени, к которой относится наречие «чрезмерно» (например, «чрезмерно большое»); «Новый механизм реакции циклопентадиенил (C_5H_5) и инденил (C_9H_7) радикалов показал, ...» - механизм не способен показывать что-либо.

5. **Отзыв д.ф.-м.н., профессора, профессора Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова, заведующего лабораторией тепломассопереноса Стрижака Павла Александровича (ТПУ, г. Томск).** Замечания: Из автореферата не совсем понятны условия протекания реакций $CH+SiH_4/GeH_4$, $C_7H_7+C_3H_3/C_7H_7$, $C_5H_5+CH_3/C_9H_7$. Важно обозначить границы по условиям, а также строго определить, что авторы понимают под термином «экстремальные условия». При постановке задачи приняты допущения и упрощения. Целесообразно привести расширенные пояснения правомерности их использования и обозначить границы применимости получаемых результатов. В заключительной части целесообразно перечислить параметры, с помощью которых можно эффективно управлять выбранными химическими реакциями.

6. **Отзыв д.х.н., ведущего научного сотрудника лаборатории твердотельных электрохимических систем Зюбиной Татьяны Сергеевны; д.х.н., ведущего научного сотрудника лаборатории твердотельных электрохимических систем Зюбина Александра Сергеевича (ФИЦ ПХФ И МХ РАН, г. Черноголовка, Московская обл.).** Замечания: При рассмотрении реакции CH с SiH_4 и GeH_4 (стр. 9, 10) следовало бы рассмотреть дополнительно возможность трансформации продуктов p^3 и p^2 в p^1 с помощью внутримолекулярных перегруппировок. На с. 13 имеется неудачно построенный фрагмент текста, не объясняющий полученный вывод: «Триплетное промежуточное состояние тетрагидроантрацена с относительной энергией -10 кДж/моль образуется из реагентов с преодолением триплетного барьера в 71 кДж/моль. Далее реакционный путь ведет к синглетному изомеру, затрачивая энергию в 112 кДж/моль. Таким образом найденный триплетный участок реакционного пути будет увеличивать выход антрацена.» Следовало бы описать этот вариант преобразования более четко. На с. 15 имеется неудачная фраза «в основном образуется бензофульвален (95-99%) из-за учета энтропийного фактора пути образования этого продукта.» Следовало бы написать «из-за влияния».

7. **Отзыв д.т.н., профессора кафедры «Ракетно-космическая техника и энергетические системы» Малинина Владимира Игнатьевича (ПНИПУ, г. Пермь).** Замечания: Достоверность полученных результатов наряду с апробированными квантово-механическими методами расчетов, которые не вызывают сомнений, определялась удовлетворительным согласием с уже известными теоретическими и экспериментальными данными. Однако в автореферате нигде нет прямого сопоставления известных результатов и полученных автором. Поэтому трудно понять, насколько удовлетворительно это согласие. Возможно это сопоставление есть в основном тексте диссертации.

8. **Отзыв к.ф.-м.н., доцента кафедры общей физики физического факультета, Князькова Дениса Анатольевича (НГУ, г. Новосибирск).** Замечаний нет.

9. **Отзыв к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования (ИХКГ СО РАН), и. о. заведующего кафедрой химической и биологической физики физического факультета (НГУ, г. Новосибирск).** Замечания: Для многих интермедиатов и переходных состояний (особенно, для реакций CH с силаном и германом) возможен заметный вклад регионов ППЭ с многоконфигурационным характером волновой функции, в то время как везде в работе используются single-reference методы. Автору следовало бы привести типичные значения T1- или %TAE- диагностики, в особенности, для систем из второй главы. В описании третьей главы упоминается использование теории фазового пространства для безбарьерных реакций. Из автореферата трудно понять, как были подобраны значения потенциала дисперсионного взаимодействия, используемого в этой теории. Возможно, эти сведения есть в полном тексте диссертации. При изложении разных глав следует использовать универсальную систему энергетических единиц (ккал/моль либо кДж/моль).

Все отзывы положительные, отмечают актуальность темы диссертации, практическую и теоретическую значимость основных положений, научную новизну, соответствие диссертационной работы требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а автор – Красноухов В.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организацией обосновывается их высокой компетентностью в области химической физики, горения и взрыва, физики экстремальных состояний вещества, что подтверждается наличием публикаций в научных изданиях в сфере исследования соискателя, способностью определить научную и практическую ценность работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложены детальные механизмы реакций $C_7H_7 + C_3H_3 / C_7H_7$, $C_5H_5 + CH_3 / C_9H_7$, а также образования кремний- и германийорганических соединений;

доказана необходимость включения триплетного пути реакции $C_7H_7 + C_7H_7$, увеличивающей выход антрацена до 13% по сравнению с предыдущими исследованиями реакции;

показано, что в условиях горения выход бензола в реакции $C_5H_5 + CH_3$ составляет более 75% при давлениях меньше 0,01 атм и убывает с ростом давления;

раскрыт детальный механизм реакции циклопентадиенила (C_5H_5) с инденилом (C_9H_7), включающий пути образования различных трехкольцевых полициклических ароматических углеводородов;

рассчитаны зависящие от температуры и давления значения констант скоростей реакций $C_7H_7 + C_3H_3 / C_7H_7$, $C_5H_5 + CH_3 / C_9H_7$ и коэффициенты ветвления реакций $CH + SiH_4 / GeH_4$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

обосновано применение методологии теоретического определения констант скорости реакций роста полициклических ароматических углеводородов с точностью, сравнимой с точностью в экспериментальных исследованиях;

раскрыты механизмы реакций радикала CH с тетрагидридами, силаном (SiH_4) и германом (GeH_4), включающие коэффициенты ветвления продуктов;

установлены основные пути реакции радикалов циклопентадиенила с инденилом, ведущих к образованию бензофульвалена при типичных температурах горения (1500-2500 К).

Применительно к проблеме диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов):

использованы современные подходы определения кинетических констант с применением метода РРКМ-ОКУ и квантово-химических расчетов энергий соединений, участвующих в реакциях;

раскрыты механизмы образования полициклических ароматических углеводородов в широком диапазоне температур и давлений;

изложена эффективная методология расчета констант скоростей роста органических молекул с точностью, сравнимой с экспериментальной.

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

представлены механизмы и кинетические данные для реакций образования ПАУ, образующихся в условиях горения, которые будут использоваться для построения надежных кинетических моделей эволюции ПАУ в энергетических установках на ископаемом топливе;

определены температурные зависимости констант реакций роста ПАУ $C_5H_5 + C_9H_7$ и $C_7H_7 + C_7H_7$, используемых в кинетических моделях горения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

идея базируется на эффективном применении результативной методики совместного использования методов статистической физики и основного кинетического уравнения для определения констант скоростей и коэффициентов ветвлений продуктов исследуемых реакций;

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

использованы современные квантово-химические методы высокого уровня, широко применяемые на практике для нахождения химических структур, колебательных частот, а также энергий реагентов, промежуточных и переходных состояний.

Личный вклад соискателя состоит: в выборе метода проведения расчетов, в обработке и анализе полученных результатов, формулировании основных выводов, подготовке и участии в написании основных публикаций по работе, в обсуждении основных результатов на научных конференциях и симпозиумах.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. На слайдах 9 и 10 выбирались энергии соударения. На основе чего они выбирались и как влияют они на протекание реакции? 2. Были ли разработаны иные модели реакции бензила с пропаргилом и если да, то чем они отличаются?

Соискатель Красноухов В.С. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Энергии соударения реагентов выбирались исходя из условий протекания эксперимента. При изменении этой энергии как в эксперименте, так и при расчете относительных выходов продуктов теоретических конечно же будут варьироваться результаты. 2. Данная реакция рассматривалась в работе А. Матсуги и др., но работа авторов недостаточно верно описывала полную константу скорости в пределах высоких давлений. В нашей работе константы скорости были рассчитаны с учетом образования начальных каналов (VRC-TST), что позволило получить полную константу скорости в пределе высокого давления, которая хорошо согласуется с уравнением Аррениуса.

На заседании 06 октября 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Красноухову Владиславу Сергеевичу степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества за решение научной задачи по определению механизмов и кинетических констант 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, которая имеет значение для развития химической физики, горения и взрыва, физики экстремальных состояний вещества.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 18, против 0.

Председатель
диссертационного совета
24.2.377.01

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.377.01

06 октября 2023 г.



Ненашев Максим Владимирович

Майдан Дмитрий Александрович