

ОТЗЫВ

официального оппонента Мурги Марии Сергеевны
на диссертацию Николаева Анатолия по теме «Динамика реакций C_nR радикалов с простейшими алкенами и алкадиенами в условиях единичных столкновений», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Общая характеристика и содержание работы

Диссертационная работа Николаева Анатолия посвящена изучению химических реакций образования ряда углеводородных молекул в условиях единичных столкновений с помощью экспериментального метода скрещенных молекулярных пучков и теоретических квантово-механических расчетов. Молекулы, исследуемые в диссертации, являются ключевыми в росте молекулярной массы сложных ароматических и неароматических систем.

Диссертационная работа изложена на 158 страницах, включает в себя стандартные разделы: введение, основная часть из четырех глав, заключение, список литературы. Во введении описано общее состояние изученности вопроса о формировании ароматических молекул, как в космических объектах, так и в реакторах горения на Земле. Четко обозначены актуальность, цель и задачи работы, новизна и значимость исследований, личный вклад автора, а также приведены основные положения, выносимые на защиту. Первая глава посвящена описанию методов, с помощью которых в диссертации проводится изучение реакций. В работе применяются как теоретические, так и экспериментальные методы. Приведено подробное описание основ кинетических расчетов и теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ), а также конкретных квантово-механических методов, используемых в диссертации. Вторая, третья и четвертая главы посвящены описанию решений задач по конкретным реакциям. К каждой реакции применялся комплексный подход, включающий в себя экспериментальное исследование и теоретическое (квантово-механическое) моделирование. В качестве результатов экспериментальных исследований приводятся измерения сигналов на масс-спектрометре, угловые распределения и распределения поступательной энергии, получаемые с помощью специальной методики адаптации лабораторных угловых распределений и спектров времен пролета ионов на детекторе масс-спектрометра. Теоретические исследования демонстрируются с помощью поверхностей потенциальных энергий, а также приводятся табличные данные по финальным выходам продуктов. Во второй главе представлены пути образования пятичленного ароматического кольца — циклопентадиена ($c-C_5H_6$) и шестичленного кольца — фенилацетилен (C_8H_6) и его производных при столкновениях метина (CH) и бутадиинила (C_4H) с 1,3-бутадиенами (C_4H_6/C_5H_8). В третьей главе показаны результаты исследования реакций между 1-пропином (C_3H_3) и пропенами (C_3H_6/C_4H_8). И, наконец, в четвертой главе описываются механизмы синтеза орто-, мета- и пара-ксилолов в реакциях между 1-пропином (C_3H_3) и алкадиенами (1- и 2-метил-1,3-бутадиенами (C_5H_8)).

Структура диссертации организована последовательно и логично: в первой главе автор подробно описывает теоретические и экспериментальные методы, а также вводит основную терминологию, которые применяются в остальных главах. Стоит отметить, что эта первая глава написана подробно, четко и ясно, и вполне может быть впоследствии преобразована в учебно-методическое пособие. В последующих главах также подробно описаны результаты исследований конкретных реакций. При прочтении текста диссертации складывается мнение, что соискатель глубоко погружен в тему исследований и не упускает малейших деталей при изучении механизмов реакций.

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

Методы, использованные в исследованиях, приведенных в диссертации, как теоретические, так и экспериментальные, соответствуют «высокому» стандарту изучения механизмов химических реакций в настоящее время. Они апробированы многократно, как самим автором, так и его коллегами по научной группе и другими исследователями. Соискатель овладел методами квантово-механических расчетов, которые обеспечивают наивысшую точность при расчетах химических реакций. В диссертации приводятся точности разных величин: 0,01-0,02 Å для длин связей, 1-2° для валентных углов, и 5-10 кДж/моль для энергий. Результаты исследований опубликованы в высокорейтинговых журналах, что говорит об их высоком уровне. Все выводы, сделанные в диссертации, имеют достоверное обоснование и подкреплены соответствующими доказательствами: либо результатами лабораторных измерений, либо результатами расчетов с демонстрацией поверхностей потенциальных энергий. В виду громоздкости полных вычислительных результатов они не приведены в диссертации, но на них всегда указаны актуальные и корректные ссылки, по которым можно ознакомиться с нами (например, с полными диаграммами поверхностей потенциальной энергии).

Научная новизна диссертационного исследования

Все приведенные в диссертации результаты были получены впервые. Численно обосновано и подтверждено экспериментально протекание целого ряда реакций образования важных молекул не только для астрохимии, но и используемых в химической промышленности. Конкретно, показано, каким образом могут образовываться циклопентадиен и фенилацетилен, замещенные винилацетилены и ксилолы. Новым является рассмотренный в работе радикальный механизм синтеза арилацетиленов из ациклических реагентов (фенилацетилена из бутадиинила с бутадиенами), который объединяет механизмы кросс-сочетания и циклоприсоединения Дильса-Альдера. Такое объединение выходит за рамки стандартного рассмотрения и обеспечивает свежий подход к изучению реакций.

Актуальность темы диссертационного исследования

Задачи, поставленные в диссертационной работе А. Николаева, связывают химическую физику, астрохимию и технологию горения. В последнее время все большее количество передовых результатов как в фундаментальной, так и прикладных научных направлениях,

получают именно за счет междисциплинарности исследований, поэтому такие походы являются востребованными и актуальными. Благодаря полученным результатам могут быть заполнены критические пробелы в наших знаниях о путях молекулярного роста полициклических ароматических углеводородов в земных и космических системах, а также о динамике элементарных химических реакций. В работе раскрываются ранее не выявленные механизмы образования ПАУ без активационных барьеров, что помогает решить проблему объяснения присутствия таких соединений при криогенных температурах, где, как традиционно считается, они не могут сформироваться. Поскольку ароматические соединения рассматриваются как имеющие предбиологическое значение, то знания о путях образования могут внести вклад в развитие астробиологических теорий о зарождении жизни. Изучение самых первых и ключевых этапов формирования ПАУ и применение знаний о них в энергетическом секторе экономики может помочь с оптимизацией сжигания топлива и уменьшением его вредности, что актуально в условиях истощения ресурсов и глобального загрязнения экосистемы. В дополнение, раскрытые в работе пути синтеза арилацетиленов и замещенных винилацетиленов могут способствовать разработке новых методов препаративной химии.

Замечания и недостатки работы

Наиболее критическим замечанием у оппонента является отсутствие примеров численной интеграции полученных результатов к реальным объектам и реальным условиям или приблизительных оценок эффективности исследуемых реакций в разных средах. Соискатель обладает ценным материалом, который может использоваться многими исследователями в разных сферах науки и технологии, и очень важно показать, что результаты действительно применяются или могут быть применены. Рекомендуется подумать о создании базы данных на основе полученных результатов наряду с результатами, получаемыми научной группой, чтобы потенциальный пользователь мог беспрепятственно использовать их.

В тексте диссертации присутствуют небольшие неточности и некорректные формулировки:

1. На с. 4 говорится о том, что «межзвездная среда состоит из достаточного набора сложных органических молекул (СОМ). [3] (Рис. 1) Предполагается, что эти углеводороды ... выступают в качестве прекурсоров полициклических ароматических углеводородов». Во-первых, непонятно, для чего именно достаточно СОМов, а во-вторых, понятие «СОМ» гораздо шире, чем углеводороды, показанные на рис.1, и далеко не все выступают в качестве прекурсоров ПАУ. Например, молекула не имеет отношения к ПАУ, но является СОМом.

2. Ниже на с. 4 приводится утверждение: «Повсеместное присутствие ПАУ в МЗС было установлено на основании диффузных межзвездных полос [6]». Это некорректно, так как существует только гипотеза, что диффузные межзвездные полосы могут быть связаны с ПАУ, но ни одной ПАУ на сегодняшний день не идентифицировано по этим полосам. Было бы лучше привести в качестве косвенного подтверждения наличия ПАУ в МЗС наличие поглощения на

коротких длинах волн в УФ области и наличие скачка поглощения на 2175 Å, соответствующего электронным переходам углеводородных частиц.

3. На с. 5 говорится о том, что ПАУ являются центрами нуклеации для углеродсодержащих наночастиц. ПАУ могут являться не только центрами нуклеации, но и «строительным материалом» для частиц, а размеры этих частиц не ограничиваются наноразмерами и могут достигать микрометров.

4. На с. 9 четыре предложения, начинающиеся с «Наконец, винилацетилен ($H_2C=CH-C\equiv CH$) был недавно обнаружен в молекулярном облаке Тельца ТМС-1...» идут не последовательно и без причинно-следственной связи.

5. На с. 10 приводится фраза «различных химических средах, начиная от горения углеводородов». «Горение углеводородов» не является средой.

6. Не выбран единый стиль написания единиц измерения с отрицательными степенями: встречается написание с помощью отрицательных степеней, так и написание через «/».

7. На с. 11 пишется о том, что в фотодиссоционных областях «преобладают фотоны низкоэнергетического ультрафиолетового излучения (УФ-А, 315-400 нм), не приводящие к ионизации». Почему фотоны только такого диапазона? Что именно они не должны ионизовать? Области фотодиссоциации следуют сразу за областями ионизированного водорода, для чего требуется излучение на длинах волн меньше лаймановского предела на 91.2 нм. Куда же пропадает излучение на длинах волн от 91.2 до 315 нм?

8. На с. 12 говорится о том, что ПАУ наблюдаются в оболочках звезд асимптотической ветви гигантов, но как раз в этих объектах они не наблюдаются, хотя и считается, что ПАУ там формируются.

9. На с. 13 утверждается «Например, в ближайшем к нашей Солнечной системе молекулярном облаке Тельца (ТМС-1) идентифицировано более 60 молекул [70]». Неясно, о каких молекулах идет речь. Такого количества ароматических молекул определенно пока не идентифицировано, и по указанной ссылке такой информации не находится.

10. Утверждение на с. 23 «Это упрощенное рассмотрение химической реакции помогает выделить обобщенные концепции астрохимического анализа МЗС [102]». Неясно, можно ли применять эту концепцию для анализа других сред.

11. В разделе 1.1 подобно описана установка, но схема установки не проиллюстрирована, поэтому читателю сложно представить ее геометрию и последовательность приборов.

12. Рисунки с ППЭ являются основными в диссертации, но они представлены не единообразным стилем: на рис. 1.3 изображена ось X, на остальных нет, на части рисунков изображена ось OY, а на других - не изображена. В подписях рисунках то присутствует уровень точности, то отсутствует.

В диссертации используются термины, которые отличаются от устоявшихся в астрономии, например: «неопознанные полосы инфракрасного излучения» вместо «неидентифицированных», «зерна» вместо «пылинок» и др. Также встречаются опечатки, некорректные переносы на

следующие строки, повторные расшифровки аббревиатур или отсутствие расшифровки символов в формуле, но суммарное число таких недочетов не такое большое, чтобы портилось впечатление от прочтения диссертации.

Перечисленные замечания не снижают качество выполненных работ, не влияют на сделанные в работе выводы, в том числе, на вынесенные положения, и ни в коей мере не препятствуют присуждению заслуженной степени кандидата физико-математических наук.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Диссертация Николаева Анатолия на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, а именно теоретическое исследование реакционных путей и их кинетики для органических молекул в экстремальных условиях, имеющей существенное значение для развития физики горения, астрохимии и промышленной химии, что соответствует требованиям пп. 9-11 и пп. 13-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Официальный оппонент,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник отдела физики и эволюции звезд
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт астрономии
Российской академии наук,

Мурга Мария Сергеевна

20.11.2025

Контактные данные:

тел.: +7-495-951-55-57, e-mail: murga@inasan.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.03.02 –
Астрофизика и звездная астрономия

Адрес места работы:

119017, г. Москва, ул. Пятницкая, д. 48,

Институт астрономии Российской академии наук,

отдел физики и эволюции звезд, администрация.

Тел.: 7-495-951-54-61; e-mail: admin@inasan.ru

Подпись старшего научного сотрудника Мурга Марии Сергеевны удостоверяю:

Директор

М.Е. Сачков

20.11.2025



Сачков М.Е.

ФИО