

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.283.03

на базе федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования

«Волгоградский государственный университет»

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 15.12.2025 года №10

О присуждении Николаеву Анатолию, гражданину Казахстана, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Динамика реакций C_nR радикалов с простейшими алкенами и алкадиенами в условиях единичных столкновений» по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 06 октября 2025 года (протокол заседания №8) диссертационным советом 24.2.283.03 на базе ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет», Минобрнауки России, 400062, г. Волгоград, пр-т Университетский, 100 (приказы №1015/нк от 20.10.2017, №1108/нк от 20.11.2019). В соответствии с новой редакцией Положения о диссертационном совете (изменения утверждены приказами Министерства науки и высшего образования РФ №118 от 24.02.2021, №458 от 07.06.2021, № 1186 от 14.12.2023) в процедуру защиты были внесены соответствующие изменения.

Николаев Анатолий, 1996 года рождения, в 2019 году окончил бакалавриат ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по направлению подготовки 03.03.01 «Прикладные математика и физика», в 2021 г. окончил магистратуру ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по направлению подготовки 03.04.02 «Физика», в 2025 году окончил очную аспирантуру ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по направлению подготовки 03.06.01 «Физика и астрономия». В настоящее время работает высококвалифицированным младшим научным сотрудником в Центре лабораторной астрофизики (ЦЛА) в Самарском филиале ФГБУН Физического

института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН), по совместительству младшим научным сотрудником в лаборатории «Физика и химия горения» (НИЛ-101) ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Диссертация выполнена на кафедре оптики и спектроскопии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Научный руководитель – д.ф.-м.н., доцент Аязов Валерий Николаевич, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», директор Самарского филиала ФГБУН Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Еремин Александр Викторович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук» (ОИВТ РАН), заведующий лабораторией неравновесных процессов;

Мурга Мария Сергеевна, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт астрономии Российской академии наук» (ИНАСАН), старший научный сотрудник отдела физики и эволюции звезд,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХКГ СО РАН), г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном Шмаковым Андреем Геннадьевичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией кинетики процессов горения ФГБУН «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук», Киселевым Виталием Георгиевичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ФГБУН «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук», и утвержденным Онищуком Андреем Александровичем, доктором химических наук, директором ФГБУН «Институт химической кинетики и горения им. В.В.

Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук» на заседании межинститутского семинара по горению и аэрозолям ИХКГ СО РАН, указала, что диссертационная работа Николаева А. является завершенной научно-квалификационной работой. В отзыве подчеркивается оригинальность, высокая степень обоснованности и достоверности результатов, их актуальность, в частности, отмечено, что полученные результаты диссертационного исследования могут быть использованы для разработки моделей горения углеводородов в различных энергетических установках, что дает возможность оптимизации их конструкции и увеличения эффективности. Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в астрофизических моделях для предсказания эволюции сложных органических веществ в условиях межзвездной среды, а также в атмосфере звезд и планет.

Ведущая организация и оппоненты отмечают, что соискатель имеет 27 научных работ по теме диссертации, включая 2 статьи в журналах из перечня ВАК и 12 публикаций в изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science. Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Yang, Z. Low-temperature gas-phase formation of cyclopentadiene and its role in the formation of aromatics in the interstellar medium / Z. Yang, I.A. Medvedkov, S.J. Goettl, A.A. Nikolayev, A.M. Mebel, X. Li, R.I. Kaiser // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2024. – V. 121, № 51. – P. e2409933121. (Scopus/Wos, УБС1).
2. Medvedkov, I.A. Binding the Power of Cycloaddition and Cross-Coupling in a Single Mechanism: An Unexpected Bending Journey to Radical Chemistry of Butadiynyl with Conjugated Dienes / I.A. Medvedkov, Z. Yang, A.A. Nikolayev, S.J. Goettl, A.K. Eckhardt, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2025. – V. 16. – P. 658-666. (Scopus/Wos, УБС1).
3. Medvedkov, I.A. One Collision – Two Substituents: Gas-phase Preparation of Xylenes under Single-Collision Conditions / I.A. Medvedkov, A.A. Nikolayev, Z. Yang, S.J. Goettl, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // Angewandte Chemie. – 2024. – V. 136, № 5. – P. e202315147. (Scopus/Wos, УБС1).
4. Medvedkov, I.A. Elucidating the chemical dynamics of the elementary reactions of the 1-propynyl radical (CH_3CC ; X^2A_1) with 2-methylpropene ($(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$; X^1A_1) / I.A. Medvedkov, A.A. Nikolayev, Z. Yang, S.J. Goettl, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – V. 26, № 7. – P. 6448-6457. (Scopus/Wos, УБС2).

5. Medvedkov, I.A. A combined experimental and computational study on the reaction dynamics of the 1-propynyl (CH_3CC ; X^2A_1)-propylene (CH_3CHCH_2 , X^1A') system: formation of 1,3-dimethylvinylacetylene ($\text{CH}_3\text{CCCHCHCH}_3$, X^1A') under single collision conditions / I.A. Medvedkov, A.A. Nikolayev, C. He, Z. Yang, A.M. Mebel, R.I. Kaiser // Mol. Phys. – 2024. – V. 122, № 7-8. – P. e2234509. (Scopus/Wos, УБСЗ).

На автореферат поступило 2 положительных отзыва: отзыв Амосова Александра Петровича, доктора физико-математических наук, профессора, заведующего кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»; отзыв Вибе Дмитрия Зигфридовича, доктора физико-математических наук, заведующего отделом физики и эволюции звезд ФГБУН «Института астрономии РАН».

В отзывах на автореферат подчеркивается целостность и новизна диссертационной работы, ее соответствие требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям, а также то, что ее автор 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 организации определялся их научной репутацией, компетентностью в области химической физики и наличием у них профильных работ по механизмам с участием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), химической кинетике, химии и физики горения.

Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **раскрыты** механизмы бимолекулярных реакций метина (CH) с 1,3-бутадиеном (C_4H_6) и бутадиинила (C_4H) с 1,3-бутадиеном (C_4H_6) и 2-метил-1,3-бутадиеном (C_5H_8), ведущих к циклопентадиену (C_5H_6), а также к фенил- и толил-ацетиленам ($\text{C}_8\text{H}_6/\text{C}_9\text{H}_8$);
- **найденны** геометрии и относительные энергии стационарных структур на поверхностях потенциальной энергии в реакциях 1-пропина (C_3H_3) с пропеном (C_3H_6) и 1- и 2-метилпропенами (C_4H_8);

- **определены** пути формирования метил-, диметил- и триметилзамещенных производных винилацетилена (C_4H_4) в конкурирующих каналах H и CH_3 ;
- **установлены** механизмы образования диметилзамещенных бензолов (*m*- и *p*-ксилолов) при взаимодействии 1-пропина (C_3H_3) с 2-метил-1,3-бутадиеном (C_5H_8);
- **обнаружено** влияние позиции CH_3 группы в 1- и 2-метил-1,3-бутадиенах (C_5H_8) на динамику реакций данных изомеров с 1-пропином (C_3H_3) в условиях единичных столкновений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **раскрыты** механизмы бимолекулярных реакций высокореакционных радикалов класса C_nR (CH , C_4H , C_3H_3) с простейшими алкенами и алкадиенами, что позволило получить целостное представление о начальных стадиях формирования пяти- и шестичленных ароматических циклов в условиях единичных столкновений;
- **обосновано** применение высокоточных квантово-химических методов (CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12, G3(MP2,CC)) в комбинации с теорией РРКМ для расчетов относительных энергий с химической точностью (1-2 ккал/моль) и констант скорости с кинетической точностью (фактор 2);
- **исследованы** ранее слабоизученные низкотемпературные пути образования первых ароматических структур, включая циклопентадиен, фенилацетилен и их метилзамещенные производные, формирующиеся в реакциях $CH+C_4H_6$, $C_4H+C_4H_6/C_5H_8$ и $C_3H_3+C_3H_6/C_4H_8$;
- **установлены** ключевые мономолекулярные превращения, определяющие динамику роста ПАУ, в том числе безбарьерные присоединения, β -расщепления и последовательности изомеризаций, ранее неизвестные для реакций 1-пропина с пропенами и метилбутадиенами;
- **раскрыты** новые механизмы формирования простейших диметилзамещенных ароматических предшественников, включая пути образования *m*- и *p*-ксилолов в реакциях 1-пропина с 2-метил-1,3-бутадиеном, а также определена роль положения CH_3 -группы в регуляции конкуренции каналов отрыва H/ CH_3 ;
- **получены** теоретические данные, которые формируют основу для развития моделей роста ПАУ как в условиях горения, так и в астрофизических средах, где

формирование ароматических систем протекает при низких температурах и ограниченном числе столкновений.

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

- **рассчитанные** константы скоростей и коэффициенты ветвления продуктов для реакций радикалов CH , C_4H и C_3H_3 с алкенами и алкадиенами могут быть непосредственно использованы при построении и уточнении кинетических механизмов горения, повышая точность моделей воспламенения и образования сажи в энергетических установках;
- **выявленные** пути образования циклопентадиена, фенилацетилен, ксилолов обеспечивают разработчиков камер сгорания новыми фундаментальными данными о ранних стадиях роста ПАУ, что позволяет корректировать способы минимизации эмиссии токсичных продуктов сгорания;
- **установленные** зависимости выхода ароматических и ациклических продуктов от структуры реагентов и положения функциональных групп дают возможность целенаправленно управлять реакционной способностью углеводородных смесей и прогнозировать образование ПАУ;
- **разработанные** высокоточные реакционные схемы, построенные на базе квантово-химических расчетов и моделирования по РРKM, могут быть интегрированы в компьютерные модели горения, плазмохимии и высокотемпературной газофазной кинетики, обеспечивая повышение достоверности многомасштабных симуляций в инженерных расчетах;
- **полученные** данные имеют значимость для астрофизики, поскольку позволяют включать реалистичные пути образования первых ароматических соединений в модели химической эволюции молекулярных облаков и оболочек углеродных звезд, улучшая интерпретацию спектроскопических наблюдений ПАУ и органических молекул в МЗС;
- **результаты** работы могут служить эталонными теоретическими данными для последующих экспериментальных исследований в скрещенных молекулярных пучках, направляя выбор энергетических условий, каналов детекции и наиболее вероятных продуктов;
- **итоговые** положения исследования расширяют библиотеку реакционных параметров, используемую в химической физике, горении, астрохимии и

моделировании экстремальных сред, что создаёт основу для разработки новых технологических решений и научных моделей.

Оценка достоверности результатов исследования. Надежность результатов теоретических расчетов геометрий и относительных энергий реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов всех реакций, изученных в данной работе, обеспечивается применением апробированных методов квантовой механики и химии, которые на сегодняшний день считаются наиболее точными. Ошибки в геометрических параметрах составляют менее 0,01-0,02 Å для длин связей и 1-2° для валентных углов, а для энергий – в зависимости от уровня используемой теории. Метод CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE[ω B97X-D/6-311G(d,p)] обеспечивает точность в пределах 4 кДж/моль или лучше, а G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE(ω B97X-D/6-311G(d,p)) имеет точность в пределах 5-10 кДж/моль. Используемый в работе статистический метод РРКМ позволяет определять зависящие от внутренней энергии интермедиатов микроканонические константы всех шагов мономолекулярных преобразований в бимолекулярной реакции с кинетической точностью (в пределах фактора 2 или лучше), если относительные энергии и статистические суммы для интермедиатов и переходных состояний найдены с использованием квантово-химических методов высокого уровня и точности (4-10 кДж/моль). Таким образом, сочетание передовых теоретических методов обеспечивает высокую достоверность и точность результатов, представленных в данной работе. Результаты теоретического исследования находятся в хорошем согласии с результатами экспериментов в скрещенных молекулярных пучках, давая достоверную интерпретацию.

Личный вклад соискателя в результаты диссертационного исследования состоял в выборе методов проведения расчетов, обработке, анализе и интерпретации полученных теоретических данных, формулировании выводов, подготовке результатов к публикациям, а также их представлении на международных и всероссийских конференциях. Изложенные в диссертационном исследовании результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии.

Диссертационный совет отмечает, что Николаев А. смог развернуто ответить на замечания ведущей организации, официальных оппонентов и вопросы членов диссертационного совета по существу диссертации.

На заседании 15 декабря 2025 г. диссертационный совет пришел к выводу, что диссертационная работа Николаева А. удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», и принял решение присудить Николаеву Анатолию ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 6 докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 14, «против» – 0.

Председатель
диссертационного совета



Иванов
Иванов Анатолий Иванович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Янюшкина
Янюшкина Наталия Николаевна

15 декабря 2025 года