

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора Самарского филиала
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Фи-
зического института им. П.Н. Лебе-
дева Российской академии наук,
доктор технических наук


С.И. Ярьско
«22» августа 2019 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН)

Диссертация «Кинетические константы процессов окисления циклопентадиенона и инденила для условий горения углеводородных топлив», представленная на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества», выполнена Гильдиной Анной Руслановной в Самарском филиале ФГБУН Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН).

Гильдина Анна Руслановна, 1991 года рождения, в 2015 году окончила очный специалитет федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)» по направлению «Лазерные системы в ракетной технике и космонавтике». В период подготовки диссертации с 2015 года по 2019 год обучалась в очной аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет). С 2015 года работает в СФ ФИАН, в настоящее время в должности инженера лаборатории химических и электроразрядных лазеров (ЛХЭЛ).

Научный руководитель – доктор физико-математических наук Аязов Валерий Николаевич, главный научный сотрудник федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», по совместительству работает в должности ведущего научного сотрудника в лаборатории химических и электроразрядных лазеров Самарского филиала ФГБУН Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук. Тема диссертационной работы и научный руководитель утверждены решением Ученого совета СФ ФИАН, протокол № 3 от 29 августа 2018 года.

Справка о сроках обучения в аспирантуре и сдаче кандидатских экзаменов № СП – 02.03/264 выдана 31 мая 2019 г. федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Самарский государственный технический университет».

По результатам рассмотрения диссертационной работы Гильдиной А.Р. на тему «Кинетические константы процессов окисления циклопентадиенона и инденила для условий горения углеводородных топлив» по специальности 01.04.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» на заседании Ученого сове-

та СФ ФИАН (протокол № 6 от 21 августа 2019 г.) принято следующее заключение.

1. Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа является *завершённой*.

Тема диссертационной работы признана *актуальной*, так как она направлена на изучения реакций окисления пятичленных углеводородных колец, занимающих важную роль в кинетике фрагментации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и сажи в среде горения. В кинетике ПАУ реакции окисления соединений содержащих пятичленные кольца являются ключевыми. Отсутствие зависящих от давления и температуры констант скоростей для процессов разрушения таких ПАУ, как радикал циклопентадиенона, циклопентадиенила и инденила в условиях горения создает препятствия в создании технологии чистого горения. Константы скорости были известны только для пиролиза циклопентадиенона в пределе высокого давления. Для остальных реакций информация о константах скорости и коэффициентов ветвления не приведена в литературных источниках, или была не точной.

2. **Достоверность** проведенного исследования обеспечивается использованием в работе точных высокоуровневых квантово-химических методов, апробация которых проведена большим числом ученых и специалистов, работающих в области химической физики. Неоднократно показана целесообразность их использования для определения энергий, частот и геометрий химических соединений. Высокая точность расчета в соответствии с теорией Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM-ME) за счет применения методов статистической физики в совокупности с основным кинетическим уравнением позволила получить зависящие от температуры константы скорости реакций с кинетической точностью, т.е. с точностью сравнимой с экспериментальной.

3. **Диссертация соответствует** п. 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» и п. 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» – паспорта специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

4. В рамках диссертационной работы получены результаты, обладающие **научной новизной** и выносимые на защиту:

1. Оптимизированные структуры, энергии нулевых колебаний, колебательные частоты, энергии реагентов, промежуточных и переходных комплексов и продуктов реакции пиролиза C_5H_4O , а также зависящие от температуры и давления значения констант скоростей, и коэффициентов ветвления в интервале температур 300-2500 К и давлений 0,04, 1, 10, 100 атм.

2. Бутадиенил C_4H_5 и моноокись углерода CO являются основными продуктами реакции $C_5H_4O + H$, тогда как выход канала продуктов 1-оксопроп-2-енил $C_3H_3O + C_2H_2$ незначительный. Константа скорости безбарьерной реакции $C_5H_5 + O$ близка к газокинетической 1×10^{-10} см³/сек и слабо зависит от давления и температуры.

3. Реакция окисления инденила C_9H_7 молекулярным кислородом O_2 имеет три канала продуктов: 1-Н-инден-1-она + OH, *c*- $C_6H_4CH_2CHO + CO$ и кумарин + H. Результа-

рующая константа скорости реакции от реагентов ко всем продуктам сильно растет с температурой и превышает значение 1×10^{-15} см³/сек при температурах выше 2000 К и достигает значения $6,7 \times 10^{-15}$ см³/сек при T=2500 К. При температурах > 1500 К коэффициенты ветвления находятся в интервалах (60-80)%, (32-12)% и (7-6)% для первого, второго и третьего каналов продуктов реакции, соответственно.

4. При условиях горения 5-членное кольцо в молекулах 1-Н-инден-1-она (C₉H₆O) и инденила (C₉H₇) разрушается в реакциях C₉H₆O + Н и C₉H₇ + О с образованием СО + C₈H₇ (*o*-винилфенил или стиренил) и C₂H₂ + C₆H₄СНО. Для реакции C₉H₆O + Н при температурах выше 2000 К суммарный выход изомеров C₈H₇ составляет более 90 % для давлений меньших 100 атм. Для реакции C₉H₇ + О выход продуктов не содержащих соединений с 5-членным кольцом превышает 50 % для всех давлений и температур выше 1000 К.

Все выносимые на защиту результаты диссертации Гильдиной А.Р. получены лично автором либо при его непосредственном участии. Из работ в соавторстве на защиту выносятся результаты, в получении которых автор принимал непосредственное участие.

5. Полнота изложения результатов работы в публикациях

По теме диссертации опубликовано 7 статей в изданиях, входящих в перечень, рекомендованный ВАК Минобрнауки России.

Опубликованные работы достаточно полно отражают содержащиеся в диссертации научные результаты, а также основные аспекты их практического применения. Список работ приведен ниже:

№ п/п	Научные публикации	Основные результаты диссертации
1	Гильдина, А.Р. Квантовохимические расчеты первичных реакций термоллиза циклопентадиенона / А.Р. Гильдина, Я.А. Медведков, А.М. Мебель, В.Н. Аяззов // Физика горения и взрыва. – 2017. – Т. 54, № 1. – С. 12 - 18.	Определены пути реакции, получены геометрии, частоты и энергии исходных реагентов, промежуточных и переходных состояний, а также продуктов на поверхности потенциальной энергии реакции пиролиза 2,4-циклопентадиенона.
2	Гильдина, А.Р. Поверхность потенциальной энергии окисления инденила C ₉ H ₇ / А.Р. Гильдина, А.М. Мебель, В.Н. Аяззов // Краткие сообщения по физике. – 2018. – № 10. – С. 3 - 8.	Построена диаграмма поверхности потенциальной энергии для реакции взаимодействия инденила и молекулярного кислорода O ₂ с применением ab initio квантово-химических методов.
3	Ghildina, A.R. Reaction Mechanism, Rate Constants, and Product Yields for Unimolecular and H-assisted Decomposition of 2,4-Cyclopentadienone and Oxidation of Cyclopentadienyl with Atomic Oxygen / A.R. Ghildina, A.D. Oleinikov, V.N. Azyazov, A.M. Mebel // Combustion and Flame. – 2017. – 183. – pp. 181-193.	Получены константы скорости и коэффициенты ветвления для реакций 2,4-циклопентадиенона и атомарного водорода, реакции окисления циклопентадиенила атомарным кислородом и пиролиза 2,4-циклопентадиенона с использованием квантово-химических ab initio методов и методов статистической физики

№ п/п	Научные публикации	Основные результаты диссертации
4	Ghildina, A.R. The mechanism and rate constants for oxidation of indenyl radical C_9H_7 with molecular oxygen O_2 : A theoretical study / A. R. Ghildina, D. P. Porfiriev, V.N. Azyazov, A. M. Mebel // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – 21. – pp. 8915 - 8924.	Получены геометрии, частоты и энергии исходных реагентов, промежуточных и переходных состояний, а также продуктов на поверхности потенциальной энергии реакции инденила и молекулярного кислорода O_2 . Найдены “с кинетической точностью” значения констант скоростей и коэффициентов ветвления для данной реакции.
5	Гильдина, А.Р. Константы скорости для реакции 1-Н-инден-1-он +Н / А.Р. Гильдина, В.С. Красноухов, А.М. Мебель, В.Н. Аязов // Физическое образование в ВУЗах. – 2019. – Т. 25.- № 2С. – С. 32С - 34С.	Построена схема поверхности потенциальной энергии, осуществлен расчет констант скоростей для реакции взаимодействия 1-Н-инден-1-он +Н с статистических методов и основного кинетического уравнения RRKM-МЕ
6	Красноухов, В.С. Экстремумы на поверхности потенциальной энергии реакции циклопентадиенил и инденил радикалов/ В.С. Красноухов, А.Р. Гильдина, А.М. Мебель, В.Н. Аязов // Физическое образование в ВУЗах. – 2019. – Т. 25. – № 2С. – С. 231С - 233С.	Построена диаграмма поверхности потенциальной энергии для взаимодействия циклопентадиенил и инденил радикалов кванто-механическими методами
7	Ghildina, A.R. Scission of the Five-Member Ring in 1-H-Inden-1-One C_9H_6O and Indenyl C_9H_7 in the Reactions with H and O Atoms / A.R. Ghildina, D.P. Porfiriev, A.M. Mebel, V.N. Azyazov // Journal of Physical Chemistry A – 2019. – 123. – № 27 – pp.5741 - 5752.	Приведены результаты расчетов констант скоростей и коэффициентов ветвления реакции 1-Н-инден-1-он +Н полученные с помощью вычисления энергий соединений квантово-химическими методами. Для расчета констант скорости были использованы методы статистической физики в комбинации с основным кинетическим уравнением.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. Результаты работы нашли достаточное отражение в публикациях.

6. **Апробация работы** проводилась на следующих научных конференциях и семинарах:

1. Ежегодной научной конференции отдела горения и взрыва ИХФ РАН 10-12 февраля 2016 г. (г. Москва);
2. Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития двигателестроения» 22-24 июня 2016 г. (г. Самара, Самарский университет);
3. VII Международном симпозиуме по нелинейным процессам, плазме, горению и атмосферным явлениям 2 - 7 октября в 2016 г. (г. Сочи);
4. VIII Международном симпозиуме по нелинейным процессам, плазме, горению и атмосферным явлениям 1 - 5 октября в 2018 г. (г. Сочи);
5. XIII Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (г. Самара, СФ ФИАН) 11-14 ноября в 2015 г.;
6. Конференции-конкурсе молодых физиков 13 мая 2019 г. (г. Москва, ФИАН);

7. Конференции “Физическая химия в России и за рубежом” 17–19 июня 2019 г. (г. Сочи).

7. Теоретическая и практическая ценность. В результате проведенных расчетов методом RRKM-ME для реакций фрагментации циклопентадиенона, циклопентаденила и инденила, а также их продуктов были получены константы скорости и коэффициенты ветвления продуктов реакций для широкого диапазона температур и давлений, особенно актуальных для условий горения. Полученные в диссертационной работе результаты предназначены для использования в кинетических моделях ПАУ и сажи, что позволит улучшить их предсказательные возможности. Полученные константы скорости и коэффициенты ветвления продуктов реакций окисления пятичленных колец ПАУ для заданных условий ($T=1500\text{...}2500\text{ K}$, $p=30\text{ торр}$, 1, 10 и 100 атм.) в дальнейшем будут способствовать нахождению условий горения углеводородных топлив с низкой эмиссией вредных канцерогенных веществ.

Диссертация имеет четкую структуру, написана понятным и грамотным языком, хорошо оформлена. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой представлено решение научных задач, имеющих существенное значение для развития химической физики, а именно раскрыты механизмы окисления пятичленных колец в изолированном виде и в составе шестичленных колец ароматических соединений; найдены кинетические константы процессов окисления 2,4-циклопентадиенона, инденила, циклопентаденила.

По научной новизне, практической значимости и объему результатов диссертационная работа Гильдиной А.Р. удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 21.04.2016), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

В диссертации отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора и (или) источник заимствования, результаты научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Диссертацию «Кинетические константы процессов окисления циклопентадиенона и инденила для условий горения углеводородных топлив» Гильдиной Анны Руслановны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Заключение принято на заседании Ученого совета Самарского филиала ФГБУН Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук протокол № 6 от 21 августа 2019 г.

Присутствовало на заседании 9 чел. Результаты голосования: «за» – 9, «против» – 0, «воздержались» – 0.

Главный научный сотрудник
СФ ФИАН, д.ф.-м.н.



Загидуллин М.В.