

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Волосатовой Анастасии Дмитриевны
«Механизмы радиационно-индуцированного синтеза и эволюции молекул простых
нитрилов и их возможная роль в холодных астрохимических превращениях»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 – физическая химия

Представленная работа посвящена систематическому экспериментальному исследованию радиационно-индуцированных процессов с участием молекул простых нитрилов, а также близким к ним по составу межмолекулярных комплексов – предшественников, методами ИК спектроскопии в условиях низкотемпературной матричной изоляции. В качестве типичных изучаемых объектов выбраны CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, комплексы C_1 и C_2 -углеводородов с циановодородом и ряд других систем в твердых благородных газах. Такие молекулярные системы и условия проведения эксперимента моделируют астрохимическую сборку из простейших строительных блоков относительно крупных азотсодержащих органических молекул, которые затем уже могут выступать в роли источников «биологического азота». Важным фактором успеха работы является возможность самостоятельно (в составе команды) проводить полный цикл исследования, от подготовки образца требуемого состава и его облучения до требуемой дозы/пост-радиационного фотолиза до ИК-спектроскопии в криогенных условиях и квантово-химического моделирования, что, несомненно, и позволило провести столь систематическое исследование, увидеть стабилизированные в матрице интермедиаты и проследить за их эволюцией, заглянув тем самым в механизм радиационно-индуцированных процессов. Работа выполнена в ведущем российском центре по спектроскопии в условиях радиационной химии на уникальном экспериментальном комплексе, в ней получена недоступная другим методам, но востребованная в смежных областях первичная экспериментальная информация о реальных интермедиатах в близких к реальным условиям, и на ее основе предложены возможные механизмы радиационно-индуцированного синтеза и деградации простых нитрилов в астрохимических средах. В связи с этим актуальность предпринятого исследования и корректность выбранных для него методов и подходов не вызывает сомнений.

В представленной работе проведен весьма значительный объем исследований, как в плане генерации первичного экспериментального материала, так и в плане его обработки и осмысления. Работа весьма логично поставлена и выполнена, изложена дружественным к читателю языком и хорошо воспринимается, текст автореферата вычитан и не содержит опечаток, и в целом демонстрирует достигнутый исследовательский уровень автора. Работа хорошо опубликована и апробирована, объем проведенных исследований, несомненно, достаточен для представления диссертации. Из полученных автором результатов хотелось бы особо выделить первое прямое экспериментальное подтверждение криогенного радиационно-индуцированного синтеза нитрилов из пред-комплексов углеводородов с циановодородом. Таким образом, автору удалось, как сказал бы математик, «построить конструктивное доказательство» одного из центральных положений в астрохимии, что, несомненно, будет с энтузиазмом принято специалистами. Я бы хотел попросить автора более подробно прокомментировать следующие моменты:

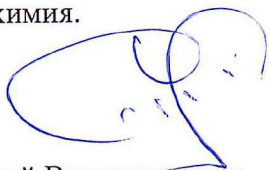
- Представленные в работе на Рис. 4 кривые накопления продуктов радиолитического распада комплекса $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$ выглядят как классические кинетические кривые, только роль времени в них играет накопленная доза. В привычной мне «теплой» радиационной химии

излучение, как правило, просто запускает быстрый каскад процессов и практически не влияет в дальнейшем на его протекание, а у Вас сначала генерируется один интермедиат, который затем с получением дополнительной дозы переходит в другой. Это действительно эффект дополнительного облучения, или эффект времени? Что будет, если сделать паузу в наборе дозы, или набирать ее с другой скоростью, например, уменьшив вдвое анодный ток трубки и увеличив вдвое время экспозиции?

- Одними из характерных процессов в Ваших системах оказались процессы изомеризации с образованием изоцианидов, причем изомеризации, как молекул, так и комплексов. Насколько легко такие процессы могут идти в жесткой матрице при 10К, имеются ли в Ваших матрицах для этого геометрические условия (полости достаточного размера), матрицы все-таки достаточно податливы для переворота двухатомного фрагмента, или радиационно-индуцированный каскад реакций приводит к достаточному для перестройки локальному импульсному отжигу матрицы, несмотря на общее термостатирование образца? Сохранятся ли такие процессы в реальных космических льдах?

- Вы используете матрицы из газов с большим диапазоном атомных номеров, от 10 для неона до 54 для ксенона, что можно сказать о пространственной однородности поглощения дозы в Ваших образцах, с какой точностью можно считать матрицы эквивалентными в этом плане?

Результаты проведенных исследований опубликованы в профильных международных физико-химических журналах и неоднократно докладывались на конференциях. Считаю, что диссертационная работа «Механизмы радиационно-индуцированного синтеза и эволюции молекул простых нитрилов и их возможная роль в холодных астрохимических превращениях» полностью соответствует критериям, определенным пп. 2.1–2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а ее автор – Волосатова Анастасия Дмитриевна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.



Стась Дмитрий Владимирович,
К.ф.-м.н., специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества,
доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>
Телефон (раб.): +7 (383) 333 1561, электронная почта: stass@ns.kinetics.nsc.ru

08 декабря 2022 г.

Подпись Стась Д.В. удостоверение



Ученый секретарь
ИХКГ СО РАН
к.ф.-м.н.
Пыряева А.П.