

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Засимова Павла Валерьевича «Экспериментальное моделирование радиационно-химических превращений некоторых астрохимически важных молекул  $C_2$  и их комплексов при криогенных температурах», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Представленная к защите работа посвящена экспериментальному изучению радиолиза при криогенных температурах  $C_2$  углеводородов,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$ , их межмолекулярных комплексов с  $H_2O$  и  $CO$  и ацетальдегида. Как выбранные объекты изучения, так и условия их радиационно-химических превращений – низкие температуры и твёрдая фаза, соответствуют картине процессов, происходящих в ледяных мантиях пылевых зёрен в межзвёздном пространстве. Автором выбрана методика захвата исходных веществ и их продуктов в матрицах твёрдых инертных газов, что позволило стабилизировать промежуточные продукты, включая молекулярные радикалы, упростить схему возможных каналов реакций и повысить разрешение ИК и ЭПР спектроскопии. В работе наблюдались и исследованы процессы последовательного дегидрирования, синтеза и дегидрирования молекул, полученных в результате радиолиза исходных образцов, предложены возможные схемы реакций. С привлечением квантово-химических расчётов обнаружен и исследован катион-радикал  $H_2C_3O^+$ . Обнаружены матричные эффекты в эффективности и направлениях радиационно-химических реакций.

Все отдельные этапы работы свидетельствуют о её внутреннем единстве. Автореферат содержит все необходимые для его структуры разделы и положения. Изложение достаточно последовательно и подробно для понимания сути работы и оценки полученных результатов. Среди вопросов к автореферату, в том числе по изложению, можно отметить следующие. а) Описание экспериментальной методики автору удалось представить в сжатом виде, но при этом очень ёмко. Вместе с тем, остаются некоторые пробелы в описании. Не понятно замечание, например, про «визуальное» определение толщины образца, не превышающей 500 мкм. Следует ли понимать, как толщину 0,5 мм, оцененную «на глаз»? Для оценки

возможности перегрева подложки при осаждении газовых потоков, была бы полезна информация о величине этих потоков. Также весьма желательны сведения о концентрациях изучаемых примесей в инертных газах и способе измерения температуры образца. б) При чтении раздела 4.2 на странице 16 некоторое замешательство вызывает предложение, начинающееся следующим образом «При этом допирование Ar матрицы окисью углерода приводит к заметному снижению интенсивности ...». Дело в том, что всё описание перед этим относилось к твёрдой смеси  $C_2H_2/CO/Ng$  ( $Ng = Ar, Kr, Xe$ ). Имеется ли в виду допирование образца  $C_2H_2/Ng$ ? в) На рисунке 8, представляющем спектр ЭПР облучённого образца  $^{12}C_2H_2/CO/CFCl_3/Ar$  присутствуют линии винильного и метильного радикалов. При описании опытов с облучёнными смесями  $C_2H_2/Ng$  в разделе 3.1 возможность разрыва углеродной связи ацетилена не отмечена, как и его реакция с атомарным водородом. Означает ли это то, что следы отмеченных выше радикалов наблюдались и в опытах с  $C_2H_2/Ng$  или они являются следствием допирования смеси монооксидом углерода? Можно ли также предположить влияние фтортрихлорметана, поскольку в разделе 4.4 сказано, что радиолиз комплекса  $C_2H_2 \cdots CO$  связан «с сохранением имеющегося углеродного скелета ацетилена»? г) Из автореферета следует, что в работе использовался также изотоп  $^{13}C$ , обладающий магнитным моментом ядра. В этой связи интересен вопрос о том были ли попытки получить спектр ЭПР катион радикала  $H_2^{13}C_3O^{+\bullet}$  в опытах, подобных тем, в которых был обнаружен спектр его изотопного аналога,  $H_2^{12}C_3O^{+\bullet}$ ? Тот же вопрос относится и к дейтерированным изотопомерам. Наблюдение ожидаемых сверхтонких расщеплений может дать дополнительную информацию в описание этого нового радикала. д) Матрица Ne, по-видимому, использовалась, и то весьма ограниченно, только в работе с образцами матрично-изолированного ацетальдегида, глава 5. В чём причина такой избирательности? Например, радиационный расход ацетальдегида в Ne, хотя и несколько меньше, чем в Ar и Kr, всё же значительно выше, чем в Xe. Вместе с тем неон ввиду высокого потенциала ионизации и наиболее слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия является в ряде случаев почти идеальной матрицей.

Указанные замечания ни в коем случае не умаляют значимость диссертационного исследования. Материал, вошедший в диссертационную работу,

прошёл апробацию на научных конференциях и опубликован в рецензируемых журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности. Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

Считаю, что диссертационная работа «Экспериментальное моделирование радиационно-химических превращений некоторых астрохимически важных молекул  $C_2$  и их комплексов при криогенных температурах» соответствует критериям, определённым пп. 2.1 – 2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а её автор - Засимов Павел Валерьевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Дмитриев Юрий Анатольевич

доктор физико-математических наук, доцент,

ведущий научный сотрудник лаборатории атомной радиоспектроскопии Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

9 декабря 2022 г.

194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26,

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

лаборатория атомной радиоспектроскопии

Тел.: +7 (812) 297-22-45; e-mail: post@mail.ioffe.ru

Подпись Дмитриев Ю.А. удостоверяю

зав.отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе



Султанов С.М.

13.12.2022