

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Засимова Павла Валерьевича

на тему: «**Экспериментальное моделирование радиационно-химических превращений некоторых астрохимически важных молекул C₂**

и их комплексов при криогенных температурах»

по специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа П.В. Засимова посвящена экспериментальному исследованию радиационно-индуцированных превращений ряда органических молекул, включающих два атома углерода (C₂), и комплексов ацетилена с H₂O или CO в конденсированной фазе при низкой температуре. Исследование проводилось в условиях матриц инертных газов, т.е. полученные результаты раскрывают, прежде всего, роль тех факторов, которые определяются структурой и свойствами самих исследуемых молекул. Вовлеченные в исследуемые процессы частицы, включая ионные и радикальные интермедиаты, исследовались с применением спектроскопии оптического поглощения ИК-диапазона и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Анализ данных экспериментов существенно опирается на данные, полученные методами расчетной химии.

Работа, включая 3 приложения, изложена на 209 страницах. Основными разделами являются введение, 5 глав, заключение, перечисление основных результатов и выводов, а также список литературы, содержащий 260 ссылок. Автореферат соответствует по содержанию диссертационной работе.

Во введении автор описывает свое видение научной проблемы, достаточно убедительно обосновывает актуальность ее решения, перечисляет

объекты исследования, формулирует цели и задачи исследования. Общим предметом исследования является путь радиационно-химической трансформации молекул C_2 и их слабосвязанных комплексов с такими важными для астрохимии молекулами, как CO и H_2O .

Автор во введении характеризует свой личный вклад и вклад соавторов в проведенные исследования, описывает научную новизну и значимость полученных результатов, степень их апробации, обосновывает их достоверность, подкрепляемую публикациями в высокорейтинговых журналах в области физической химии. Здесь же автор формулирует положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы (гл. 1), на основе которого автор формулирует конкретные решаемые задачи, начинается с детального рассмотрения основ метода матричной изоляции в условиях низких температур в приложении к радиационной химии. Приводится общая схема первичных процессов в облучаемых матрицах инертных газов, которая служит основой для последующего анализа экспериментов. Обсуждается роль таких характеристик матриц инертных газов, как энергия ионизации, энергия электронно-возбужденных состояний, поляризуемость молекул матрицы.

Автор отмечает, что идея использования инертных матриц для моделирования астрохимических процессов встречает критику по очевидной причине: молекулы, составляющие молекулярные льды, которые встречаются в космосе, имеют гораздо большую химическую активность по сравнению с молекулами инертных газов. Поэтому можно ожидать, что в реальных астрохимических льдах среда прямо и существенно вовлечена в радиационно-индуцированное химическое преобразование находящихся в этих льдах молекул. Автор разъясняет свою позицию по этой проблеме, справедливо указывая, что сравнение данных по радиолизу в низкотемпературных матрицах инертных газов и в молекулярных льдах позволяет разделить влияние внутренних молекулярно-структурных

факторов и межмолекулярного взаимодействия в процессах радиационно-химической эволюции различных молекул и их комплексов.

В обзоре литературы автор рассматривает данные о фотолизе и радиоллизе чистых веществ, многокомпонентных льдов, матриц инертных газов, содержащих C_2 углеводороды, включая соответствующие кислородсодержащие молекулы, а также димеры и более крупные молекулярные агрегаты. Причем им рассматриваются данные не только в конденсированной, но и газовой фазе. В ходе анализа данных литературы автор, в частности, фокусирует внимание на том, в каких случаях имеет место фрагментация молекулярных частиц, а в каких – усложнение их молекулярной структуры в результате радиационного воздействия. Критический анализ литературных данных позволяет автору выделить те направления, которые оставались практически не затронутыми детальными исследованиями.

Литературный обзор в диссертации П. В. Засимова имеет значительный объем. Однако здесь это представляется необходимым, поскольку в данной диссертационной работе как набор изучаемых работе объектов, так и набор применяемых методик и анализируемых факторов весьма широки.

По итогам прочтения гл. 1 можно отметить, что приведенный в литобзоре материал достаточен для понимания и анализа представленных в работе результатов. Выводы, сделанные автором в заключении к данному разделу, представляются правильными и обоснованными.

В первой части гл. 2 «Методика эксперимента и детали квантово-химических расчётов» автор достаточно подробно описывает используемую экспериментальную установку для исследований при криогенных температурах, а также процедуры подготовки образцов и проведения измерений методами ИК и ЭПР спектроскопии. В этой части работы, на мой взгляд, избыточное внимание уделено вопросам дозиметрии (описан вклад коллеги П.В. Засимова, о чем сделано пояснение). Количество поглощенной образцом энергии, конечно, важно для определения радиационно-

химических выходов разложения исследуемых соединений. Однако эти выходы все равно должны определяться в пределе низких доз, т.е. когда плотность ионизации даже на переднем крае пленки невелика. Понимание же того, как распределена поглощенная доза по объему образца имело бы значение тогда, когда в разных частях образца возникала бы существенно разная концентрация активных частиц и происходили бы реакции между ними. Подобная ситуация возникает, например, при жидкофазном фотолизе, но в данной работе указанный фактор разных концентраций вряд ли существенен. Тем более что основная часть экспериментальных данных представлена в форме, когда поглощенная доза определяется опосредовано – через время облучения или степень конверсии какого-либо продукта.

Можно сделать и конкретные мелкие замечания к этой части работы. Например, согласно тексту на стр. 46, давление в криостате ниже 0.1 мТорр «анализировалось» лампой ПМТ-4М, которая не чувствительна к таким низким давлениям. На стр. 54 указано, что степени конверсии молекул определялись по исчезновению нескольких интенсивных полос, по которым проводилось усреднение. Однако не сказано, насколько сильным был разброс в изменении поглощения на каждой из этих линий и если он был существенно разным, то почему это могло бы случиться.

В гл. 2 также описаны использованные методики квантово-химических расчетов с указанием того, что они были проведены коллегой П. В. Засимова, а также процедура анализа спектральных данных. Изложенный в гл. 2 материал позволяет заключить, что применяемые в диссертационном исследовании методики являются хорошо проработанными, а получаемые таким образом данные являются надежными.

В гл. 3 «Радиационно-химические превращения изолированных C₂ углеводородов» последовательно рассматривает радиолиз ацетилена, этилена и этана. Определены радиационные выходы расходования этих соединений в матрицах различных инертных газов. Обсуждается проблема наблюдения частицы C₂ (продукта полного дегидрирования исследованных

углеводородов) методом ИК-спектроскопии в матрицах для наблюдения за всеми стадиями радиационно-химического процесса. Определяются пути формирования радикальных и молекулярных интермедиатов в ходе трансформации исходных веществ, в том числе и продуктов разрыва С-С связи. По итогам главы делается вывод о том, что основным радиационно-химическим процессом с участием C_2 углеводородов является их последовательное дегидрирование. Этот вывод представляется правильным и обоснованным. В целом результаты, описанные в гл. 3 имеют самостоятельное значение, но они представляются еще более важными в качестве вспомогательного материала для глав 4 и 5.

В гл. 4 «Радиационно-химические превращения изолированных комплексов ацетилена» описаны результаты исследования комплексов ацетилена с распространенными в межзвездных льдах молекулами CO и H_2O .

Существенной проблемой при регистрации и идентификации слабосвязанных молекулярных комплексов является выделение сигналов таких комплексов на фоне сигналов от индивидуальных соединений. Автор затрачивает серьезные усилия на то, чтобы получить экспериментальные подтверждения отнесения линий поглощения в ИК спектре, причем это относится не только к самим комплексам, но и к продуктам их радиационно-индуцированной трансформации. В связи с этим нельзя не отметить проведение исследований с изотопно-замещенным ацетиленом, результаты которых подтверждают интерпретацию автора.

По этой части гл. 4 возникает комментарий по поводу раздела 4.1.2, в котором обсуждается появление линий поглощения «возмущенного» кетена. Выдвигается гипотеза, что спектр поглощения молекулы кетена изменяется благодаря молекуле водорода, находящейся в непосредственной близости к кетену после протекания реакции в комплексе $C_2H_2 \cdots H_2O$. На стр. 91 указано, что молекула водорода могла бы удалиться из молекулярной клетки за счет диффузии в матрице, но не дается оценки, за какое время в отсутствие облучения можно было бы ожидать исчезновения этих дополнительных

линий. Если бы это время было бы достаточно коротким, то можно было бы сравнительно просто получить дополнительные свидетельства в пользу выдвинутой гипотезы. Причем изменения линий поглощения «возмущенного» кетена с течением времени упоминаются в гл. 5 на стр. 158, но без прямого соотнесения с обсуждаемой гипотезой.

Еще одна крупная часть гл. 4 – раздел 4.2 содержит описание радиолиза комплекса $C_2H_2 \cdots CO$. Исследование этого объекта выполнено столь же тщательно, как и комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$. Ярким результатом всей работы является обнаружение сигналов поглощения от катион-радикального интермедиата радиационно-индуцированной трансформации комплекса $C_2H_2 \cdots CO$. Для идентификации этого катион-радикального интермедиата, $E-NSSNCO^{+}$, автор применил спектроскопию ЭПР, фотолиз и существенно опирался на результаты квантово-химического анализа.

В заключении к гл. 4 автор анализирует сходства и различия между разными комплексами ацетилена в отношении их радиолиза, сопоставляет радиационно-химические превращения изолированного комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ и соответствующие превращения, протекающие в низкотемпературных смешанных льдах C_2H_2/CO . Описанная в гл. 4 работа и сделанные автором выводы сомнений не вызывают.

Отмечу, что по количеству проделанной экспериментальной работы и глубины анализа данных каждая из частей главы 4 могла бы рассматриваться как основа для отдельной кандидатской диссертации.

В гл. 5 автор исследует радиационно-химические превращения изолированных молекул ацетальдегида, восполняя таким образом определенный пробел в существующих данных о низкотемпературном радиолизе этого соединения. Достоверность идентификации значительного количества продуктов радиолиза подкрепляется значительным количеством экспериментов, в том числе – с дейтерированным ацетальдегидом. Автор обращает внимание на наличие в продуктах радиационно-химической трансформации винилового спирта и комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ и связь между

материалом гл. 4 и гл. 5, однако, не углубляясь в детали. Значительная часть гл. 5 посвящена обсуждению радикальных процессов, в частности, особенностям $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ радикала.

Можно отметить некоторую непоследовательность при обсуждении важности «ионных» каналов при радиолизе CH_3CHO (стр. 148). Обычно указанием на важность вовлечения ионизованных состояний в какой-либо процесс считается то обстоятельство, что этот процесс наблюдается наиболее ярко в матрице аргона и в меньшей степени в матрицах с более низким потенциалом ионизации. В случае же CH_3CHO предполагается, что добавление в матрицу фтортрихлорметана приводит к конкуренции с ацетальдегидом за захват положительного заряда. Причем этот эффект практически одинаков как в аргоне, так и в ксеноне, хотя потенциал ионизации ксенона в газовой фазе всего на несколько десятых эВ выше, чем у CFCl_3 , а в конденсированной среде эта разница может стать еще меньше. В принципе, это может и не дать заметного эффекта в скорости захвата дырки, но почему-то не обсуждается эффект галогеналкана именно как акцептора электронов. Трансформация молекулы CFCl_3 будет происходить и после захвата электрона, который является диссоциативным.

По итогам прочтения гл. 5 возникает следующий комментарий дискуссионного характера. Системы, рассматриваемые в данной диссертационной работе, являются сложными, как и процессы, протекающие в них после поглощения энергии или захвата избыточного заряда. Пример раздела 4.2 показывает, насколько глубоко можно продвинуться в понимании хода этих процессов при совместном применении различных экспериментальных методик и квантовой химии. В случае же радиолиза ацетальдегида, как и радиолиза комплекса ($\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$) (раздел 4.1), автор ограничивается обсуждением возможных путей радиационной трансформации исследуемых объектов, поскольку соответствующие данные квантовой химии отсутствуют. Эксперимент показывает, что процессы, рассмотренные в гл. 5 и разделе 4.1 связаны между собой нетривиальным

образом, однако целостной картины радиолиза только на основе эксперимента составить не удастся. В связи с этим хочется заметить, что, на мой взгляд, диссертация только бы выиграла, если данные раздела 4.1 были бы дополнены результатами квантовой химии, пусть даже и в отсутствие экспериментальных данных по радиолизу ацетальдегида.

В Заключение автор обобщает результаты исследований, формулирует на их основе ряд закономерностей радиолиза C_2 углеводородов, обращая внимание на важную роль образования слабых межмолекулярных комплексов ацетилена на радиационно-химические превращения этого соединения при низких температурах. Автор специально останавливается на обсуждении случаев радиационно-химического синтеза более сложных молекул, которые могут являться исходными соединениями для синтеза более крупных структур.

По итогам рассмотрения текста диссертации, прежде всего, хочется отметить, что с помощью серии хорошо продуманных экспериментов удалось существенно дополнить картину радиационно-индуцированных химических процессов с участием простых углеводородных молекул C_2 и в условиях криогенных температур. Эта работа устраняет заметный пробел в общей картине радиационно-индуцированной трансформации органического вещества в условиях низких температур и это делает данную диссертационную работу, несомненно, *актуальной*.

Диссертация изложена практически безукоризненно: опечатки и стилистически неудачные формулировки единичны и не мешают восприятию материала. В диссертационном исследовании П. В. Засимова получены *новые результаты*, имеющие значение для различных областей химической физики и физической химии. На мой взгляд, наиболее значимым результатом является исследование радиационно-индуцированных реакций в комплексах ацетилена с H_2O или CO . Результаты по исследованию радиолиза комплексов дают автору возможность обсуждать не только возможные пути синтеза более сложных структур за счет внутренних факторов, присущих таким

комплексам. Эти результаты уже позволяют двигаться в сторону прогнозирования механизмов радиолиза в молекулярных льдах, т.е. двигаться в сторону понимания механизмов реальных астрохимических процессов.

Высокий уровень, а также *достоверность, обоснованность и новизна* выводов диссертационной работы не вызывают сомнений и подтверждаются публикациями в высокорейтинговых журналах. Опубликованные работы достаточно полно и достоверно отражают содержание диссертации. Таким образом, можно заключить, что полученные в диссертации научные результаты обосновывают положения, вынесенные на защиту.

Вместе с тем, указанные замечания ни в коей мере не снижают значимости и высокой оценки рассматриваемого диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Засимов Павел Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

в.н.с. лаборатории быстропротекающих процессов

ФБГУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества
Контактные данные: тел.: +7(383)3309792; e-mail: borovkov@kinetics.nsc.ru
Адрес места работы: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, ИХКГ
СО РАН

БОРОВКОВ Всеволод Игоревич

13.12.2022

Подпись Боровкова В.И. заверяю:

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН
кандидат физико-математических наук



А. П. Пыряева