

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Волосатовой Анастасии Дмитриевны
на тему: «Механизмы радиационно-индуцированного синтеза и
эволюции молекул простых нитрилов и их возможная роль в холодных
астрохимических превращениях»
по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Диссертационная работа посвящена экспериментальному изучению и теоретическому рассмотрению молекулярных систем, включающих в себя радикальные частицы, стабильные молекулы и молекулярные комплексы, их образованию и распаду при низких температурах под действием ультрафиолетового и рентгеновского излучений. Задачей автора являлось определение возможностей формирования различных продуктов и динамики их последующих химических превращений в экспериментальных условиях, которые в отношении низкой температуры и наличия жёсткого излучения реализуются в мантиях зёрен холодной космической пыли. В составе межзвездных облаков и комет обнаружено значительное количество органических веществ. Считается установленным то, что многие химические реакции, приводящие к их образованию, протекают именно на поверхности космической пыли. Эти реакции в лабораторных условиях изучались и остаются объектом активных исследований многих научных групп. Среди применявшихся аналитических методов измерений отметим ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию, газовую хроматографию, ЯМР. Для создания химически активных частиц использовалось УФ-облучение и бомбардировка заряженными частицами аналогов космических льдов с захваченными примесями. Каждый из перечисленных методов измерения имеет как свои преимущества, так и ограничения. Часть исследований сосредоточена на этапе формирования органического вещества из неорганического с участием атомов и молекул, наиболее распространённых в

космическом пространстве. В качестве примера можно привести образование метанола при последовательном гидрировании молекулы CO. Автором поставлена задача изучения последующих этапов на пути к образованию биологически значимых соединений, в частности аминокислот, с участием органических молекул, в состав которых входят атомы азота. Недавно в составе хвостов некоторых комет был обнаружен глицин - простейшая молекула из аминокислот. При проведении экспериментов с химическими реакциями в моделированных космических льдах многие тонкие эффекты образования промежуточных соединений их структуры и динамики их последующих превращений под действием жёсткого электромагнитного излучения становятся недоступны для наблюдения как из-за сложного состава матричного окружения, так и из-за участия самой матрицы в низкотемпературной химии примесных частиц. Для стабилизации промежуточных состояний автором использован метод матричной изоляции примесных частиц в твёрдых инертных газах, что позволяет сделать как бы «моментальный снимок» образующихся соединений. Следует отметить, что работа фактически выполнена на стыке научных направлений. Одно из возможных её развитий – это накопление энергии в облученных твёрдых инертных газах, диффузия возбуждённых состояний вдоль матрицы и их деактивация на примесях со стимулированием химических реакций. Таким образом, избранная тема диссертационной работы является, несомненно, *актуальной*.

Материал диссертации четко структурирован и представлен в виде введения, четырёх глав, заключения, раздела с основными результатами и выводами, списка использованной литературы, тремя приложениями и списком использованных сокращений. Во введении показана актуальность работы, сформулированы её цели и конкретные задачи, которые требуется решить для их достижения, определены объекты исследования, описаны методология и методы исследования. Также обоснованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов и степень их

достоверности. Перечислены положения, выносимые на защиту, разъясняется личный вклад автора. Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертационной работы. Обзор является достаточно подробным для того, чтобы у читателя сформировалось наиболее полное представление о доступном экспериментальном и теоретическом материале. При описании использования метода матричной изоляции с помощью твёрдых инертных газов упор сделан на работы с использованием ионизирующих излучений (быстрых электронов, рентгеновского излучения). Представлены процессы передачи возбуждения примесным частицам. Кратко рассмотрены различные спектроскопические методы, используемые при изучении продуктов химически реакций в условиях матричной изоляции – ИК спектроскопия, спектроскопия УФ и видимого диапазона, ЭПР спектроскопия, а также их комбинации. Приводятся примеры синтеза кислородсодержащих органических радикалов и молекул в результате фотолиза и радиолиза матрично-изолированных прекурсоров, включая молекулярные комплексы. Отдельно подробно описано состояние дел по изучению образования и реакций в твёрдой фазе с участием нитрилов, аминов, амидов. Выделены работы, в которых изучались механизмы синтеза в космическом пространстве перечисленных и других молекул, содержащих атомы азота, включая аминокислоты. Следует отметить, что представленный подробный обзор литературы с упором на объекты, изучаемые в настоящей работе, является исключительно полезным для читателя при дальнейшем изучении материала диссертации ввиду достаточно большого количества этих объектов. Хорошая структурированность и в целом организация обзора литературы помогает хорошо ориентироваться в последующих главах читателю, который для этого время от времени возвращается к главе первой. Во второй главе описана методика эксперимента, используемое экспериментальное оборудование и представлена информация по квантово-химическим расчётам. Глава содержит всю вводную информацию, необходимую для понимания результатов экспериментов и расчётов,

описанных в последующих разделах. Чётко изложены все основные подробности обсуждаемых вопросов. Некоторые пожеланию по расширению этой информации, изложенные в замечаниях, практически неизбежны, поскольку основаны на личном опыте специалистов, знакомящихся с материалом. В третьей главе описана экспериментальная и теоретическая работа с матрично-изолированными ацетонитрилом, пропиоловым нитрилом и межмолекулярным комплексом ацетонитрил-вода. Использовались соединения на основе как лёгкого, так и тяжёлого (дейтерий) водорода. Основное внимание уделено образованию и состав вторичных продуктов радиолиза исходных молекул. Используемая мощность рентгеновского источника и запас времени для облучения образца позволяли выходить на высокие степени конверсии исходных молекул и проходить через максимумы содержания некоторых первичных продуктов радиолиза. В работе показано, что происходит последовательное дегидрирование молекул ацетонитрила с образованием изомеров CCN^{\bullet} и CNC^{\bullet} . Изучение кинетических кривых накопления продуктов радиолиза позволило выдвинуть предположение о том, что непосредственным источником этих радикалов являются радикалы CH_2CN^{\bullet} и CH_2NC^{\bullet} . Безусловно интересно обнаруженное в работе фотоиндуцированное видимым и УФ светом взаимопревращение радикалов CCN^{\bullet} и CNC^{\bullet} . Изучение продуктов радиолиза комплекса $CH_3CN \cdots H_2O$ выполнено только в матрице Ag, поскольку в Kr и Xe его количество в матрице оказалось очень малым для работы. Ситуация с неоном не отмечена и можно предположить, что исследование в Ne не проводилось. Кинетические кривые накопления продуктов радиолиза в зависимости от поглощенной мощности привели к предположению, что наблюдаемый в работе ацетамид образуется из ацетимидной кислоты. Приведена схема возможной «пересборки» атомов исходного комплекса. В диссертации отмечено, что ацетамид является самой большой молекулой, содержащей пептидную группу, из когда либо обнаруженных в межзвёздном пространстве. Из всех изомеров семейства C_2H_5NO ацетамид оказывается

наиболее стабильным. Ввиду важности этой молекулы для синтеза аминокислот в литературе предложены различные схемы её появления в межзвёздной среде. Данная работа предлагает для рассмотрения ещё один механизм низкотемпературного образования ацетамида. Радиолит пропилового нитрила проведён в матрицах Ar, Kr и Xe. Наблюдались продукты дегидрирования и продукты фрагментации углеродного «скелета». Отмечена малая эффективность конверсии исходного вещества в Xe по сравнению с Ar и Kr при той же поглощённой дозе излучения. Обсуждена роль в этом различии возможных механизмов передачи возбуждения в твёрдом инертном газе. Изучены кинетические для продуктов радиолита в зависимости от степени конверсии пропилового нитрила. Сделан вывод об изомеризации исходного вещества под действием рентгеновского облучения. Обнаружены акрилонитрил и изоакрилонитрил и обсуждается возможность их образования за счет последовательного дегидрирования. На основе хода полученных кинетических кривых представляющих зависимость относительной концентрации продуктов от степени конверсии пропилового нитрила автор приходит к выводу о том, что одним из прекурсоров цианоацетилена, конечного продукта радиолита пропилового нитрила, являются изомеры акрилонитрила. Обсуждаются возможные пути этой стадии радиолита. Особо выделено различие результатов облучения матрично-изолированных ацетонитрила и пропилового нитрила, заключающееся в том, что в случае пропилового нитрила радиолит эффективен в разрыве межуглеродных связей, что практически не наблюдается для ацетонитрила. Четвёртая глава посвящена радиационно-химическому синтезу простых нитрилов. Исследован их синтез в облучённых твёрдых инертных газах, содержащих межмолекулярные комплексы метана, ацетилена, этилена и этана с цианистым водородом и комплекс ацетилена с аммиаком. Для указанных комплексов проведены расчёты геометрии структуры, энергии связи, частот колебаний и ИК интенсивностей. Результаты приведены в приложениях. Продемонстрировано совпадение

полученных результатов с доступными литературными данными вычислений, а также согласие экспериментальных и теоретических результатов. Показано, что в результате радиолиза смеси $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$ образуются изомеры ацетонитрила и продукты его дегидрирования вплоть до радикалов CCN^\bullet и CNC^\bullet . Полагая, что при температуре матрицы, равной 6 К, подвижность продуктов радиолиза таких, как радикалы CH_3^\bullet и CN^\bullet практически отсутствует, автор приходит к выводу, что образование C_2 нитрилов и иминов происходит из комплекса $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$, полосы поглощения которого обнаружены в осаждаемой смеси. Обнаружен матричный эффект в образовании и относительном количестве изомеров ацетонитрила.

Предложены и проанализированы радиационно-химические превращения в исследуемой системе. Отмечено, что данные экспериментов позволяют сделать вывод о том, что другие азотсодержащие углеводороды образуются в результате дальнейшей радиационно-индуцированной эволюции изомеров ацетонитрила. Показано, что при осаждении смеси $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ng}$ образуются комплексы ацетилен-аммиак. Отмечено различие в сдвигах полос поглощения комплекса в различных матрицах. Следует подчеркнуть необычайно высокую эффективность появления комплекса в осаждаемой смеси: примерно 4, 8 и 19 % ацетилена задействовано в его образовании в Ar, Kr и Xe. В облучённой твёрдой смеси обнаружены различные нитрилы в результате радиолиза комплекса ацетилен-аммиак. Изучены их профили накопления и проведена систематизация с разделением продуктов на образующиеся в результате первичных, вторичных и «третичных» реакций. Доказано образование радикал-молекулярного комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_2^\bullet$. При осаждении смесей C_2 углеводородов с цианидом водорода и инертным газом получены комплексы ацетилен-цианид водорода и этилен-цианид водорода, отнесение полос поглощения которых осуществлялось на основе литературных данных. Некоторые полосы поглощения предположительно отнесены комплексу этан-цианид водорода. Это предположение подтверждено проведёнными квантово-химическими расчётами. Для

облучённых образцов с комплексами $C_2H_n \cdots HCN$ обнаружена изомеризация этого комплекса, $C_2H_n \cdots HNC$, проходящая максимум при некоторых дозах облучения, появление акрилонитрила и его изомеров, цианоацетилена, а также других нитрилов и изонитрилов. Предложены и обсуждены возможные механизмы «сборки» нитрилов. На основе изучения дозовых кривых накопления предположено, что цианоацетилен, являющийся конечным продуктом радиолиза образуется в результате дегидрирования других нитрилов. В Заключении описаны основные полученные результаты с возможностями дальнейшего развития работы и объяснением связи этих результатов с вопросами астрохимии. Все, перечисленные по пунктам выводы и защищаемые положения полностью *обоснованы* в диссертации. *Достоверность и надёжность* полученных результатов обеспечивается квалифицированным применением численных методов, детальным сравнением этих результатов с экспериментальными и теоретическими данными, известными из литературы, и не вызывает сомнений. Завершает изложение диссертационной работы список литературы из 257 наименований и три приложения с таблицами, представляющими результаты теоретических расчётов. Главное достоинство и *научная новизна* работы заключается как в самом последовательно применённом методологическом подходе низкотемпературной матричной изоляции для изучения продуктов радиолиза и синтеза нитрилов, так и в установлении цепочек приосходящих при этом химических реакций и обнаружении новых молекулярных продуктов. В качестве примера можно назвать эксперименты по радиационной химии межмолекулярных комплексов углеводородов с цианидом водорода, подробное исследование всего цикла радиационно-химических превращений ацетонитрила и пропилового нитрила, обнаружение нового межмолекулярного радикального комплекса $C_2H_2 \cdots NH_2^{\cdot}$. *Практическая значимость* работы очевидна, поскольку она имеет непосредственное отношение и вносит существенный вклад в решение вопросов образования достаточно сложных органических молекул с содержанием атомарного азота

в условиях низких температур межзвёздного пространства, что является одной из важнейших задач астрохимии. Обнаруженные матричные эффекты радиационных превращений ставят вопросы об особенностях каналов реакций в условиях низкотемпературной матричной изоляции и о роли переноса возбуждений в твёрдом инертном газе, который исключительно эффективен в их накоплении и транспорте, в химии низких температур изолированных примесей.

Перечисленные ниже замечания касаются в большей степени формы подачи материала, выявленных опечаток, а также потенциала развития исследований, не дискутировавшегося в работе.

1. При обосновании примененной экспериментальной методики на странице 7 диссертации отмечено следующее. «В такой ситуации в качестве связующего звена между теоретическими исследованиями и экспериментальным моделированием космических льдов может выступать метод матричной изоляции». При первом прочтении выглядит несколько неожиданным противопоставление лабораторного моделирования космических льдов и матричной изоляции. Дело в том, что основными составляющими мантий пылевых зёрен принято считать воду, монооксид и диоксид углерода, метанол, аммиак. Из них, например, твёрдые CO и CO₂ являются достаточно инертными веществами и нередко используются в качестве матриц в исследованиях с применением метода матричной изоляции. Из дальнейшего текста уже в следующем пункте «Цель и задачи работы» становится ясно, что метод матричной изоляции воспринимается в более узком смысле, как работа с твёрдыми инертными газами в качестве матриц.

2. При описании методики эксперимента в пункте 2.2.3 диссертации «Осаждение образца и определение толщины слоя» отмечено, что «Температура подложки подбиралась непосредственно для каждого матричного газа для обеспечения лучшего качества образца с хорошими оптическими характеристиками и однородным распределением молекул

внутри матрицы». Здесь затронуты проблемы, вызывающие постоянный интерес экспериментаторов, работающих в области матричной изоляции. Поэтому было бы весьма полезно прояснить ряд вопросов: контролировались ли соответствующие параметры образца и каким образом это осуществлялось; какие в результате сделаны выводы относительно требований к температуре подложки при осаждении для получения оптимальных величин каждого из этих двух параметров; зависит ли выбор температуры подложки от природы примеси. Что касается последнего обстоятельства, то, например, молекулярный водород в значительной степени кластеризуется при осаждении смеси H_2/Ne даже при разбавлении неонем 1:1000 и температуре подложки около 1 К. В обсуждаемом разделе работы также желательно было бы привести значения скорости осаждения газообразной смеси на подложку, которая тоже влияет на рассматриваемые параметры. Например, в последние годы для получения превосходных оптических свойств криоосадков практикуется подача сверхбольших импульсных потоков осаждаемых газовых смесей. В разделе 2.2.4 было бы полезно привести значение рабочей длины волны источника, используемого для УФ фотолиза. Что касается фотолиза в видимой области, то отмечено, что источник является узкополосным с длиной волны 445 ± 5 нм. При этом в подписи к рисунку 3.2 и в тексте сказано, что проводился фотолиз образца видимым светом с длиной волны 460 – 470 нм. У читателя может сложиться впечатление о несоответствии друг другу приведённых параметров.

3. В разделе 3.1.3 «Механизмы радиационно- и фотоиндуцируемых превращений» сделан вывод о последовательном дегидрировании, как основном канале превращений ацетонитрила при его радиолизе в матрице инертного газа. В качестве предположения о причине такого характера превращений и отсутствия фрагментации углеродного «скелета» отмечен «эффект «клетки» в матрице, «который связан с невозможностью диффузии радикалов (исключая $H\cdot$), что приводит к увеличению вероятности рекомбинации этих радикалов». Вместе с тем, такое сильное ограничение

возможности диффузии частиц только атомами водорода несколько контрастирует с описанием далее по тексту очень интересного обнаруженного в настоящей работе эффекта обратимой фотоизомеризации радикалов CCN^{\bullet} и CNC^{\bullet} . Отмечается, что «изомеризация, вероятно, является доминирующим или единственным каналом фотопревращений», а диссоциация радикалов CCN^{\bullet} и CNC^{\bullet} с отрывом атома углерода фактически не происходит, поскольку нет значимых потерь этих радикалов при облучении, как нет и роста интенсивности полосы поглощения радикала CN^{\bullet} . Однако, если допустить отмеченный выше значительный эффект матричной клетки, то наблюдаемые результаты могут быть объяснены обратной рекомбинацией радикальных продуктов, образовавшихся при диссоциации исходных молекул CCN^{\bullet} и CNC^{\bullet} . Из литературы известно, что, например, при фотолизе молекулярного фтора в матрице аргона квантовый выход атомарного фтора близок к единице. Т. е. удержание в клетке двух атомов и их последующая рекомбинация является маловероятным процессом. В то же время диссоциация в матрице других (более тяжёлых) захваченных молекул галогенов оказывается на три порядка менее эффективна. Поэтому представляется весьма возможным то, что не только атомарный водород, но и относительно лёгкие атомарные углерод и азот также могут диффундировать из матричной клетки после диссоциации прекурсора. По-видимому, это обстоятельство подразумевалось автором при описании наблюдаемой фотоизомеризации.

4. Отсутствие разрыва углеродных связей облученного матрично-изолированного ацетонитрила обнаружено и предположительно объяснено влиянием матричной клетки. Однако в тех же матрицах углеродные связи пропилового нитрила разрываются и наличие матричной клетки не является препятствием. Это различие подчеркнуто в работе, раздел 3.3 «Радиационная химия C_2H_5CN », но не получило предположительного объяснения. Вместе с тем, установление природы этого эффекта интересно само по себе и полезно для работ по стабилизации свободных радикалов.

5. В работе подчёркивается роль матрицы в передаче энергии падающего на образец излучения от матрицы примесным частицам. Так, например, в разделе 4.1.3 «Анализ радиационно-химических превращений в системах $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$ » сказано, что «основная часть энергии ионизирующего излучения поглощается матрицей, а изолированные молекулы и комплексы активируются за счёт передачи заряда и возбуждения от матричного материала. Это является ключевым фактором, определяющим влияние матрицы на эффективность и соотношение каналов наблюдаемых радиационно-химических превращений». Используемые в работе концентрации примесных частиц составляют порядка 10^{-3} , а концентрации изучаемых комплексов примесных частиц еще на, ориентировочно, один-два порядка меньше. В этих условиях разумно ожидать, что процессы передачи возбуждения на большие расстояния в объёме матрицы, реализуемые экситонами и близкими к термализованным свободными электронами, могут вносить заметный вклад в особенности радиационно-химических превращений примесных частиц. Например, диффузионная длина свободных экситонов в твёрдом Ne более 2500 Å, а длина свободного пробега электронов при энергиях, меньших порога электрон-электронного рассеяния (39 эВ) более 3500 Å. В Kr длина свободного пробега подпорогового (21,5 эВ) электрона около 1000 Å, а уже при энергии электрона 30 эВ оказывается меньше 1 Å. Длина свободного пробега экситонов и электронов и их энергия определяются используемым инертным газом, энергией поглощаемых фотонов и экспериментальными условиями, в частности, температурой образца. В работе было бы полезно, если это возможно, привести характеристики спектра используемого рентгеновского источника. Некоторая информация доступна только уже из раздела «Заключение», где сказано, что радиолиз проводился рентгеновскими лучами с эффективной энергией 20 кэВ. Можно попробовать ответить на вопрос о том, чем стимулированы радиационно-химические реакции в условиях матричной изоляции – горячими электронами и дырками или экситонами и подпороговыми

электронами. Возможно также удастся внести дополнительный вклад в объяснение обнаруженных в работе матричных эффектов. Очевидно, что приведённое замечание подчёркивает потенциал развития исследования в область физики и химии низких температур, связанную с накоплением энергии в матрице твёрдого инертного газа и передачей этой энергии стабилизированным примесным частицам.

6. В разделе 3.1.1 «Состав продуктов радиолиза» на странице 49 подчёркивается следующее «Как уже отмечалось, полосы поглощения, отнесённые к указанным изомерным радикалам, отчётливо наблюдаются и в экспериментах с CD_3CN/Ng , что подтверждает отнесение. В неоновой матрице данные радикалы обнаружены не были, что, вероятно, обусловлено низкой начальной концентрацией ацетонитрила в Ne и трудностью достижения больших степеней конверсии в этой матрице». Речь идёт о радикалах CCN^* и CNC^* . Однако, в таблице 3.2 приведены положения полос поглощения этих радикалов в матрице Ne. Из текста следует, что все значения этой таблицы соответствуют результатам эксперимента. Это подтверждается отсутствием ссылок в таблице на другие источники.

7. Отмеченное далее является, скорее, пожеланием. В разделе 4.1 «Комплексе $CH_4 \cdots HCN$ » одним из ключевых является предположение о том, что «радиационно-индуцированная подвижность «тяжёлых» продуктов радиолиза мономеров CH_4 и HCN (радикалов CH_3^* и CN^*) маловероятна при 6 К [15], скорее всего можно ожидать, что образование C_2 нитрилов и иминов происходит напрямую из комплекса $CH_4 \cdots HCN$ ». Представляется, что на этом моменте следовало бы остановиться подробнее. Например, отметить, что хотя образование C_2 углеводородов было обнаружено в твёрдом метане, подвергнутом различным видам облучения, эти эксперименты, как известно из литературы, проводились при температурах, не меньших 14 К. При этом можно ожидать, что при гораздо более низкой температуре и, тем более, в образцах твёрдого инертного газа с малым содержанием метана рекомбинация отмеченных выше радикалов маловероятна. Кроме того,

полезно было бы обратить внимание на то обстоятельство, что в спектрах образцов с метаном в настоящей работе не были обнаружены полосы поглощения C_2 углеводородов.

8. Есть небольшое количество опечаток, которые очевидны и не затрудняют чтение материала. Так, например, можно отметить заголовок на странице 7 и указание в качестве изомера пропилового нитрила молекулы CH_3CH_2CNH вместо CH_3CHCNH на странице 66 и на рисунке 3.14 (а) на стр. 70. На странице 49 после описания полос поглощения продуктов радиолиза в криптоне сказано, что «Подобные полосы с соответствующими матричными сдвигами также наблюдаются в криптоновой и ксеноновой матрицах (см. таблицу 3.2)». Очевидно, что имелись ввиду матрицы неона, аргона и ксенона, что подтверждается таблицей 3.2.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости 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 Волосатова Анастасия Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник лаборатории атомной радиоспектроскопии
Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Дмитриев Юрий Анатольевич

Дмитриев

9 » декабря 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (812) 292-73-15, e-mail: dmitriev.mares@mail.ioffe.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.04 — Физическая электроника (1.3.5. — Физическая электроника)

Адрес места работы:

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 сотрудника Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

Ю.А. Дмитриева удостоверяю:

Ученой секретарь

Филипп А.Ф. Иоффе

Ю.А. Дмитриев

М.И. Жуков

