

Отзыв на автореферат диссертации

Мельникова И.Н. «Кинетика и механизм термического разложения нитро и нитраминопроизводных гетероциклических соединений по данным термического анализа и высокоточных квантовохимических расчетов»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17.
«Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Диссертационная работа И.Н. Мельникова посвящена решению актуальной научной задачи комплексного исследования термической стабильности, кинетики и механизмов разложения перспективных энергетических материалов на основе гетероциклических нитро- и нитраминосоединений. Обоснованность выбора объектов исследования (ВСНМХ, DINGU, TNGU, DNTP, DBT) определяется необходимостью получения достоверных термохимических и кинетических данных для построения детальных моделей горения и обеспечения безопасности обращения с новыми высокоэнергетическими веществами. Сочетание современных методов термического анализа, включая дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) высокого давления, с высокоточными квантовохимическими расчетами уровня DLPNO-CCSD(T) и составных процедур W1-F12/W2-F12 обеспечивает высокую степень надежности полученных результатов и позволяет устранить существующие в литературе противоречия относительно первичных стадий термолиза рассматриваемых соединений.

Научная новизна работы заключается в установлении детального механизма первичных и вторичных реакций разложения исследуемых веществ с точностью сравнимой с экспериментальной. Автором впервые предложены формально-кинетические модели термолиза, построенные на совместном анализе сигналов ТГА и ДСК в изотермических и неизотермических условиях, что существенно повышает их прогностическую способность. Важным теоретическим результатом является обнаружение и кинетическое описание ранее не обсуждавшегося в литературе вторичного канала разложения бициклических нитраминов – бимолекулярной реакции отрыва атома водорода первичным аминильным радикалом от исходной молекулы, характеризующейся низким активационным барьером и играющей ключевую роль при низких температурах. Также впервые определены изокинетические температуры смены доминирующих механизмов распада для ароматических С-нитросоединений DNTP и DBT, где наблюдается конкуренция между радикальным разрывом связи и нитро-нитритной перегруппировкой. Практическая значимость работы усиливается определением достоверных значений стандартных энтальпий образования в газовой и конденсированной фазах, а также тестированием полуэмпирических методов скрининга термохимических свойств, что создает методологическую базу для ускоренной оценки новых энергетических материалов.

Работа соответствует паспорту специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а именно, атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения (п. 1 паспорта специальности), пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул (п. 2 паспорта специальности), поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности (п. 5

паспорта специальности), строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций (п. 6 паспорта специальности), связь химической и физической природы веществ и систем с их термодинамическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения (п. 7 паспорта специальности).

Замечание по автореферату:

При обосновании выбора эмпирического уравнения Дорофеевой для расчета энтальпии сублимации было бы полезно указать границы его применимости для других классов энергетических материалов, отличных от рассмотренных в работе, чтобы оценить универсальность рекомендованного подхода для высокоскоростного скрининга.

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не снижают научной ценности работы и могут быть учтены соискателем при дальнейших исследованиях или в ходе защиты.

Диссертация Мельникова Игоря Никитича представляет собой законченную самостоятельную научно-квалификационную работу, выполненную на современном методическом уровне. По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости она полностью удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Доктор физико-математических наук,
Доцент

В.Н. Аязов

01.06.2026 г.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись В.Н. Аязова заверяю.

Ученый секретарь (организации), к.ф.-м.н.



А.М. Майорова

СФ ФИАН, г. Самара, Ново-Садовая 221, +7 (846) 334-14-81, laser@fian.smr.ru