

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин

«24» ноября 2022 г.

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу Горн Маргариты Викторовны на тему «Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики и механизма термического разложения энергетических гетероциклических соединений», предоставленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертация **Горн Маргариты Викторовны** посвящена изучению механизмов термического разложения ряда высокоэнергетических материалов с использованием методов вычислительной квантовой химии. Актуальность этих исследований обусловлена серьезными экспериментальными трудностями, возникающими при изучении механизма разложения энергетических соединений ввиду их высокой чувствительности и большого числа одновременно протекающих элементарных процессов. Информация о кинетике и механизме термоллиза необходима для понимания свойств таких соединений с целью поиска новых малочувствительных к внешним воздействиям перспективных энергетических материалов. Методы вычислительной химии являются привлекательной альтернативой проведению эксперимента. В работе применяются разнообразные современные методы, включая метод Кона-Шэми и метод связанных кластеров. Помимо расчетов в диссертации приводятся и экспериментальные данные, полученные лично автором. Диссертация М.В. Горн находится в русле тематики по применению современных методов квантовой химии для расчетов параметров высокоэнергетических соединений в газовой фазе и в конденсированных средах.

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи, входящие в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus, в трех из них автор диссертации является первым автором. Помимо этого, результаты работы были

представлены на большом количестве международных и российских конференций. Таким образом, можно сделать вывод о надежности и значимости полученных результатов.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методики исследования, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, и списка цитируемой литературы. Работа выполнена в объеме 121 стр. печатного текста и 39 рисунков. Библиография включает 244 наименований

Во Введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, степень разработанности темы исследования, описаны новизна и практическая значимость работы, методология, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, достоверность и апробация результатов работы, структура и объем диссертации.

В Главе 1 представлен литературный обзор, включающий в себя обзор глобальной задачи поиска новых энергетических материалов, имеющиеся в литературе данные о механизме и кинетике разложения изучаемых соединений, а также подробный обзор методов квантовой химии.

В Главе 2 описаны методики, использованные для расчетов термодинамики и констант скорости элементарных реакций, а также для экспериментального исследования кинетики с помощью термоаналитических процедур.

В Главе 3 представлены и обсуждены полученные результаты для термического разложения 1,5-диаминотетразола (ДАТ). Были рассмотрены возможные таутомерные формы ДАТ и реакции их взаимного превращения. Установлено, что амино- и имино-формы ДАТ могут быстро превращаться друг в друга за счет реакций переноса водорода в димерах. Показано, что термическое разложение ДАТ протекает через раскрытие цикла в амино-форме с последующим отщеплением молекулярного азота; для этого процесса рассчитаны аррениусовские параметры эффективной константы скорости. Полученные результаты позволили устранить литературные противоречия относительно механизма первичных реакций разложения.

В Главе 4 представлены результаты исследования термического разложения бис-производных тетразола и триазола, их замещенных производных, а также бис-тетразолов с азотсодержащими мостиками. В этой главе показано, что первичные стадии разложения всех рассмотренных соединений протекают по молекулярному механизму: первоначально происходит раскрытие одного из циклов с образованием азидного интермедиата, который далее распадается с выделением молекулярного азота. Рассчитанные аррениусовские параметры для эффективных констант скорости первичных реакций разложения хорошо коррелируют с изменением чувствительности к удару для этих соединений.

В Главе 5 приводятся как экспериментальные данные по кинетике разложения 3,5-динитропиразола (3,5-ДНП), так и результаты квантовохимических расчетов для реакций

его разложения. Термолиз протекает через 1,5-сигматропный сдвиг атома водорода с последующими реакциями элиминирования молекулярного азота и радикала $\bullet\text{NO}_2$. Расхождение между расчетными аррениусовскими параметрами лимитирующей стадии мономолекулярного распада 3,5-ДНП и результатами ДСК-экспериментов автор объясняет различием эндотермических первичных реакций распада, изучаемых в квантовохимических расчетах, и вторичных экзотермических процессов, определяющих измеряемую в эксперименте кинетику тепловыделения. Сделан вывод о том, что реакции, лимитирующие разложение вещества и энергосодержание, могут не совпадать. Это важный вывод, который необходимо учитывать при анализе ДСК-экспериментов.

В Главе 6 приводятся экспериментальные и расчетные данные для реакций разложения 5-амино-3,4-динитропиразола. Доминирует канал с последовательным двукратным сигматропным сдвигом атома водорода с последующим радикальным распадом интермедиата с выделением $\bullet\text{NO}_2$. Результаты квантовохимических расчетов показали, что механизм разложения этого вещества сложнее предложенного на основании ДСК-эксперимента, объяснена природа автокаталитического механизма разложения, регистрируемого в ДСК-экспериментах.

Работа М.В. Горн выполнена на высоком уровне, изложена ясным языком, обладает целостностью и понятной логикой. В работе решены все поставленные научные задачи, а объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к научно-квалификационной работе на соискание степени кандидата наук. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации и ее содержанию. Достоверность результатов и личный вклад автора не вызывает сомнений. Тем не менее, можно отметить несколько замечаний/вопросов:

1. В литературном обзоре достаточно большой фрагмент уделен описанию метода функционала электронной плотности в его безорбитальном варианте, хотя на практике используется метод Кона-Шэма и авторы используют именно его.
2. Стр. 33: «Теория Кона-Шэма [152] позволяет получить принципиально точные уравнения, даже более простые, чем в методе Хартри-Фока (не содержащие нелокальных слагаемых)». Не совсем понятно, что имеется в виду, учитывая, что автор использует в своих расчётах гибридный функционал M06-2X, который содержит нелокальный член точного хартри-фоковского обмена.
3. Автор подробно описывает в литературном обзоре общепринятые методы, однако не дает подробного описания «высокоточной многоуровневой процедуры W1», хотя этот метод не является общепринятым. Не понятно, почему авторы выбрали именно его, а не другие многоуровневые методы, разработанные для термодинамических исследований, например, G3 или G4.
4. Стр. 58: «Используя теорию переходного состояния, мы рассчитали константы скоростей элементарных реакций в диапазоне температур 300-600 К.» Авторы используют широкий диапазон температур, хотелось бы видеть зависимость рассчитанной константы

скорости от обратной температуры, насколько эта зависимость близка к линейной? Для чего необходимо оценивать энергию активации по Аррениусу для каждой стадии, если эта величина характеризует весь процесс в целом?

5. Почему на рисунке 3.10 относительная энергия Гиббса для самого правого комплекса соединений так сильно отличается от энтальпии. Тот же вопрос относится и к правой точке.

Указанные замечания не умаляют ценности работы и не снижают достоинства диссертационного исследования.

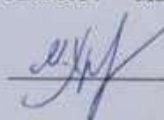
Главное достоинство работы состоит в систематическом и тщательном применении современных квантовохимических методов расчета свойств соединений, которые крайне трудно, если вообще возможно, получить экспериментально. Надежность полученных характеристик не вызывает сомнения, и рекомендации результатов расчетов для практического применения вполне обоснованы. Несомненна квалификация М.В. Горн как специалиста в области молекулярного моделирования.

На основании вышеизложенного можно заключить что, диссертационная работа Горн Маргариты Викторовны «Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики и механизма термического разложения энергетических гетероциклических соединений» по уровню выполнения, объему, актуальности, новизне и значимости полученных результатов представляет собой законченное научное исследование, соответствующее требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в т.ч. соответствует пункту 9 "Положения о присуждении ученых степеней" утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 (в действующей редакции), а автор работы, Горн Маргарита Викторовна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на семинаре кафедры физической химии (протокол б/н от 02.11.2022 г.).


Отзыв подготовил

зам. зав. каф. физической химии по научной работе профессор РАН, доктор физико-математических наук по специальности 02.00.17 – математическая и квантовая химия

 (Хренова Мария Григорьевна)

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 14 от «23» ноября 2022 г.

Заведующий кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени
М.В.Ломоносова

 (А.А. Горюнков)

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 3.


Телефон: +74959394840

Электронная почта: mkhrenova@lcc.chem.msu.ru

Секретарь заседания


_____ (М.Г. Хренова)

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,
д.х.н


_____ (М.Э. Зверева)