

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.193.01
(Д 002.110.02), СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 08.12.2021 № 29

О присуждении Яценко Павлу Ивановичу, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Исследование термодинамических и кинетических свойств йодсодержащих галогенуглеродов пропанового ряда» по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника принята к защите 05.10.2021г., (протокол заседания № 16) диссертационным советом 24.1.193.01 (Д 002.110.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, (495) 485-8345, jiht.ru), утвержденного Приказом Министерства образования и науки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012г. (ред. 1046/нк от 15.10.2021г.)

Соискатель Яценко Павел Иванович 1993 года рождения, в 2017 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)».

В 2021 году окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)».

Работает в должности научного сотрудника Лаборатории № 19 – Неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории № 19 – Неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук.

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией № 19 - Неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук Еремин Александр Викторович.

Официальные оппоненты:

- доктор физико-математических наук, профессор кафедры молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова» Уваров Александр Викторович;

- доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук Власов Павел Александрович

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск) в своем положительном заключении, составленном заведующим лабораторией кинетики процессов горения, кандидатом химических наук Шмаковым А. Г. и утвержденном 17.11.2021г директором

ИХКГ СО РАН, доктором химических наук Онищук А.А указала, что диссертация является законченной научно-квалификационной работой с высокой научной и прикладной значимостью. Например, в работе комплексно исследованы и получены данные о термодинамических и кинетических свойствах молекул йодтрифторметана CF_3I , 1-йодгептофторпропана $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, 2-йодгептофторпропана $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и 1-йодпропана $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, 2-йодпропана $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$. Впервые получены температурные зависимости энтальпии, энтропии и теплоемкости указанных соединений и константы скоростей их первичной мономолекулярной диссоциации. Интересны также результаты по обобщению кинетических свойств йодсодержащих галогенированных углеводородов гомологических рядов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$ и $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$. Все представленные в работе данные имеют непосредственное отношение к развитию представлений о механизмах химического и теплового ингибирования очагов пожаров с помощью йодированных хладонов.

Результаты работы могут быть использованы в научных, научно-образовательных и научно-производственных учреждениях, развивающих кинетические и термодинамические базы данных различных веществ, а также занимающихся разработкой и уточнением химико-кинетических моделей воспламенения, горения и взрыва. В частности, в Объединенном институте высоких температур РАН, в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН), Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (ИХКиГ СО РАН), Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана (МГТУ им. Н.Э. Баумана), в НИИ противопожарной обороны (ФГБУ ВНИИПО МЧС России). Некоторые результаты диссертации уже используются Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST) в собственной базе данных химической кинетики.

Соискатель имеет 5 опубликованных работ по теме диссертации в

реферируемых журналах из списка ВАК (4 индексируются в «Web of Science» и «Scopus») и 6 работ в сборниках материалов и тезисов конференций.

Основные публикации:

1. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. ARAS monitoring of various halogen atoms formation in pyrolysis reactions behind shock waves//J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 946. 012069.
2. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. Direct measurements of rate coefficients for thermal decomposition of CF₃I using shock – tube ARAS technique//J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. 184004
3. Bystrov N, Emelianov A, Eremin A, Loukhovitski B, Sharipov A, Yatsenko P. Direct measurements of n-C₃F₇I dissociation rate constants using a shock tube ARAS technique//Int J Chem Kinet. 2019. V. 51. p. 206–214.
4. N.S. Bystrov, A.V. Emelianov, A.V. Eremin, B.I. Loukhovitski, A.S. Sharipov, P.I. Yatsenko. Monomolecular decomposition of C₃F₇I and CF₃I: Theory meets experiment// J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1556. 012037.
5. Н.С. Быстров, А.В. Емельянов, А.В. Еремин, Б.И. Луховицкий, А.С. Шарипов, П.И. Яценко. Термодинамические свойства n-C₃F₇I и его мономолекулярная диссоциация в условиях ударно-трубного нагрева // Горение и взрыв. 2020. Т. 13, №3. стр. 43-49.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (директор СФ ФИАН, д.ф.-м.н., профессор Аязов Валерий Николаевич) – отзыв положительный, без замечаний.

2. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук(директор ИПМех РАН, заведующий лабораторией термогазодинамики и горения, д.ф.-м.н. Якуш Сергей Евгеньевич) – отзыв положительный, с замечанием:

- В формулах (8)-(11) и (15)-(19) энергия активации приведена в кДж/моль, тогда как в общей формуле закона Аррениуса (7) на стр.12 утверждается, что энергия активации измеряется в Дж/моль. Следовало более четко указать единицы измерения этой величины.

3. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики имени М. А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук (главный научный сотрудник, д.ф.-м.н., профессор Васильев Анатолий Александрович) – отзыв положительный, без замечаний.

4. Научно-исследовательский институт механики МГУ имени М. В. Ломоносова (ведущий научный сотрудник лаборатории кинетических процессов в газах, к.ф.-м.н., Погосбэжян Михаил Юрьевич) - отзыв положительный, без замечаний.

5. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (заведующий кафедрой «Теплофизика» МГТУ им. Н. Э. Баумана, доцент, д.ф.-м.н. Чирков Алексей Юрьевич) - отзыв положительный, с замечаниями и вопросами:

- Не вполне корректное сочетание слов «термодинамических и кинетических свойствах молекул» в цели работы.

- Приведенные на стр. 8 выражения термодинамических свойств не зависят от давления. В связи с этим возникает вопрос: каким давлениям они соответствуют? В частности, на стр. 13–14 говорится о свойствах молекул на основе потенциала Леннарда-Джонса (что проявляется в зависимости термодинамических свойств от давления) и «расслоению» константы скорости по давлениям.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается:

- доктор физико-математических наук, профессор кафедры молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества физического факультета МГУ, профессор Уваров А.В. является ведущим ученым в области физики молекулярных взаимодействий, физико-химической кинетики и физической газодинамики, руководителем постоянно действующего семинара "Физико-химическая кинетика в газовой динамике".

1. N. A. Vinnichenko, A. V. Pushtaev, Y. Yu. Plaksina, A. V. Uvarov. Measurements of liquid surface relief with moon-glade background oriented Schlieren technique // *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2020. Vol. 114. P. 110051

2. N. A. Vinnichenko, A. V. Pushtaev, Y. Yu. Plaksina, A. V. Uvarov. Natural convection flows due to evaporation of heavier-than-air fluids: Flow direction and validity of using similarity of temperature and vapor density fields // *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2019, V. 106, P. 1-10.

3. N. A. Vinnichenko A. V. Pushtaev, Y. Yu. Plaksina, Yu. K. Rudenko, A. V. Uvarov. Horizontal convection driven by nonuniform radiative heating in liquids with different surface behavior // *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, V. 126, P. 400-410.

- доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов ФИЦ ХФ РАН Власов Павел Александрович является признанным специалистом в области химической кинетики, физики воспламенения, горения и взрыва газообразных и конденсированных веществ, а также в области ударно-трубных исследований высокотемпературных процессов в реагирующих газах. Автор нескольких иерархических химико-кинетических механизмов по горению и воспламенению различных углеводородных топлив.

1. V. N. Smirnov, P. A. Vlasov. Effects of hydrocarbon impurities, vibrational relaxation, and boundary-layer-induced pressure rise on the ignition of H₂-O₂-Ar mixtures behind reflected shock waves // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, V. 46, P. 9580-9594/

2.V. N. Smirnov,P. A. Vlasov. Kinetic and thermochemical characteristics of the dissociation of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and $\text{W}(\text{CO})_6$ // Int J Chem Kinet., 2019, V. 51, P. 232–245.

3.P. A. Vlasov,G. L. Agafonov,D. I. Mikhailov,V. N. Smirnov,A. M. Tereza,I. V. Zhiltsova,A. E. Sychev,A. S. Shchukin,D. N. Khmelenin,A. N. Streletskii,A. B. Borunova, S. V. Stovbun. Shock-tube study of the formation of iron, carbon, and iron–carbon binary nanoparticles: experiment and detailed kinetic simulations // Combustion Science and Technology, 2019, V. 191, P. 243-262.

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук является профильной организацией, специализирующейся на изучении кинетики элементарных процессов и механизмов химических превращений с использованием и разработкой теоретических и экспериментальных физических методов исследований. В институте активно ведутся работы по исследованию структуры и динамики химических и биологических систем на молекулярном, супрамолекулярном и микроскопическом уровнях, поиску взаимосвязей между химической реакционной способностью и функциональными свойствами вещества. В лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН проводятся интенсивные работы по развитию и уточнению механизмов горения в газовой и конденсированной фазе, а также по способам ингибирования и промотирования пожаро- и взрывоопасных горючих соединений.

1. Dmitriev A. M., Osipova K. N., Shmakov A. G., Bolshova T. A., Knyazkov D. A., Glaude P. A. Laminar flame structure of ethyl pentanoate at low and atmospheric pressure: experimental and kinetic modeling study// Energy, 2021, V. 215, 119115.

2.Sinditskii V. P., Smirnova A. D., Serushkin V. V., Yudin N. V., Vatsadze I. A., Dalinger I. L., Sheremetev A. B., Kiselev V. G. Nitroderivatives of N-pyrazolyltetrazoles: Thermal decomposition and combustion // Thermochemica Acta, 2021, V. 698, 178876.

3. O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, M.B. Gonchikzhapov, R.K. Glazneva, E. Gerasimov, Y.K. Naganovsky, I.K. Shundrina, A.Yu. Snegirev, R. Vinu. Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range // *Thermochimica Acta*, 2019, V. 671, P. 17-25.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- Впервые первопринципными методами рассчитаны термодинамические характеристики молекул $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ такие как энтальпия образования, энтропия, изобарная теплоемкость. Получены температурные зависимости этих данных в диапазоне 200–5000 К. Для молекул $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ термодинамические характеристики были уточнены при помощи квантово-химического расчета на более высоком, чем ранее, уровне теории.
- Определена термохимия реакций диссоциации и изомеризации $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, а также впервые рассчитаны константы равновесия в реакциях их изомеризации.
- Расширен диапазон температур и давлений, в котором константа скорости мономолекулярной диссоциации CF_3I определена посредством прямых экспериментальных измерений. Впервые посредством прямых измерений определены константы скорости мономолекулярной диссоциации $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в широком диапазоне температур при различных давлениях.
- Для молекулы CF_3I на основе теории РРКМ уточнены значения константы скорости диссоциации в пределе высоких и низких давлений, а также в переходной области. Для молекул $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ расчеты констант скоростей диссоциации на основе теории РРКМ проведены впервые в широком диапазоне термодинамических параметров.
- Выявлены общие закономерности рядов $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ и $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$ в энергетике С-И связи и поведении констант скоростей диссоциации в зависимости от давления, размера молекул, влиянии замещающих атомов и т.п.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– термодинамические и кинетические характеристики молекул йодтрифторметана CF_3I , 1-йодгептофторпропана $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, 2-йодгептофторпропана $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и 1-йодпропана $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, 2-йодпропана $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ являются фундаментальными свойствами данных соединений. В частности, полученные результаты по константам скорости мономолекулярной диссоциации указанных выше соединений, их теплоемкости, энтальпии образования и энтропии пополнят базы данных о теплофизических и кинетических свойствах веществ новыми данными, необходимыми для широкого класса теоретических и прикладных задач.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

– показана перспективность использования йодсодержащих галогенированных углеродов в качестве химически активных ингибиторов горения и взрывопредупреждения;

– полученные свойства соединений необходимы для разработки кинетических моделей, требующихся для понимания природы химического ингибирования и точного предсказания процессов взаимодействия хладонов с топливами в очаге возгорания.

– показаны общие закономерности в кинетике распада рядов $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ и $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$ по энергетике C-I связи и поведению констант скоростей диссоциации в зависимости от давления, размера молекул, влияния замещающих атомов и т.п. Эти сведения полезны для проведения оценочных аналогий в промышленной химии, если отсутствуют необходимые экспериментальные данные.

Результаты работы могут быть использованы в научных, научно-образовательных и научно-производственных учреждениях, развивающих кинетические и термодинамические базы данных различных веществ, а также занимающихся разработкой и уточнением химико-кинетических моделей воспламенения, горения и взрыва. В частности, в Объединенном институте высоких температур РАН, в Институте нефтехимического синтеза им. А. В.

Топчиева РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН), Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (ИХКиГ СО РАН), Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана (МГТУ им. Н.Э. Баумана), в НИИ противопожарной обороны (ФГБУ ВНИИПО МЧС России). Некоторые результаты диссертации уже используются Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST) в собственной базе данных химической кинетики.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что достоверность представленных данных обеспечивается использованием прецизионного экспериментального метода АРАС, являющегося «золотым стандартом» в измерениях элементарных констант скоростей, и квантово-химических расчетных процедур на высоком уровне теории с использованием необходимых поправочных коэффициентов, рекомендованных базой данных вычислительной химии NIST. Теоретический расчет констант скоростей мономолекулярной диссоциации проведен на микроканоническом уровне модели РРКМ, являющейся по современным представлениям в химической кинетике одной из наиболее точно сформулированных теорий. Все расчеты проведены в общепринятых программных пакетах. Достоверность результатов дополнительно подтверждается хорошим соответствием экспериментальных и теоретических данных, а также согласием с имеющимися литературными сведениями.

Личный вклад соискателя является определяющим. Все положения, выносимые на защиту, получены лично автором или при его активном участии. Автором осуществлена постановка целей, задач и планирование исследований. Он принимал непосредственное участие в проведении экспериментальных работ и теоретических расчетов, в обработке и анализе полученных данных, в подготовке публикаций по теме диссертации.

Апробация результатов исследования проводилась на 7 российских и

международных конференциях и симпозиумах. Основные публикации по выполненной работе также подготовлены при определяющем участии автора.

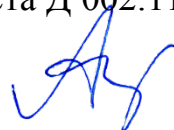
В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было. Соискатель Яценко Павел Иванович согласился с замечаниями и ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию и обоснования.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям пункта 9, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013г.

На заседании от 08.12.2021г. диссертационный совет принял решение присудить Яценко Павлу Ивановичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника;

При проведении тайного голосования Диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 12 очно (6 докторов наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы и 6 докторов наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника) и 12 дистанционно (5 докторов наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы и 7 докторов наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника), участвовавших в заседании, из 30 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 24, против 0, недействительных бюллетеней - 0.

Зам. председателя диссертационного совета Д 002.110.02
д.ф.-м.н., профессор

 Андреев Н. Е.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.110.02
д.ф.-м.н.



Васильев М. М.
08.12.2021г.