

Аттестационный доклад

аспиранта 4 г/о
Рязанцева С.В.

Тема диссертационной работы:

Механизм радиационно-индуцированного синтеза и разложения кислородсодержащих органических молекул и радикалов при криогенных температурах

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Фельдман В. И.

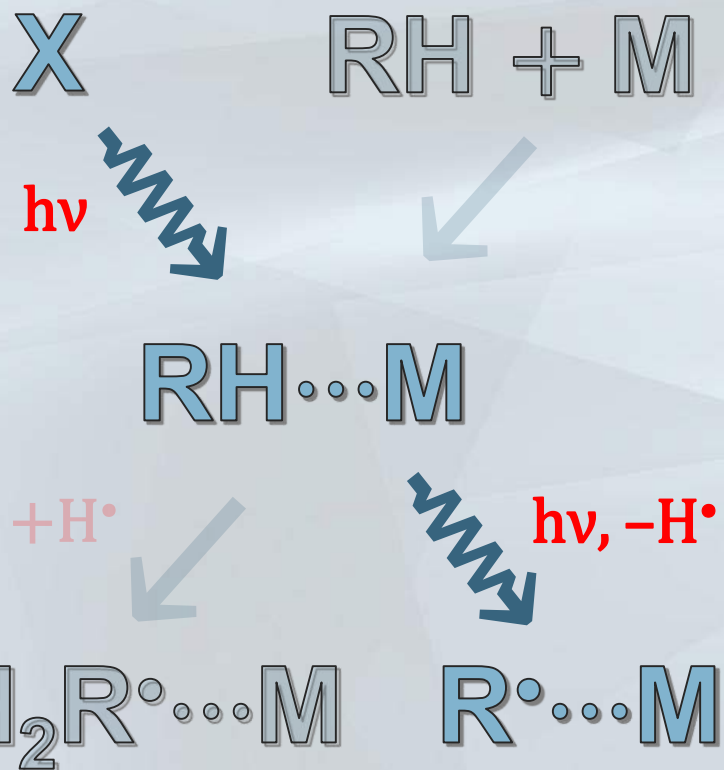
Содержание доклада

Исследование радикал-молекулярных комплексов с использованием метода матричной изоляции

1. Стратегия исследования
2. Экспериментальная установка
3. Результаты
 - Комплекс $\cdot\text{OH} \cdots \text{CO}$
 - Получение комплекса
 - Структура комплекса
 - Реакции комплекса
 - Комплекс $\cdot\text{CSH} \cdots \text{CO}_2$
 - Получение комплекса
 - Спектр комплекса
 - Структура комплекса
4. Заключение

Стратегия исследования

Получение радикал-молекулярных комплексов



Установление структуры

Поиск минимумов
на ППЭ

↓

Предсказание
ИК-спектра

↓

Сравнение с
экспериментом

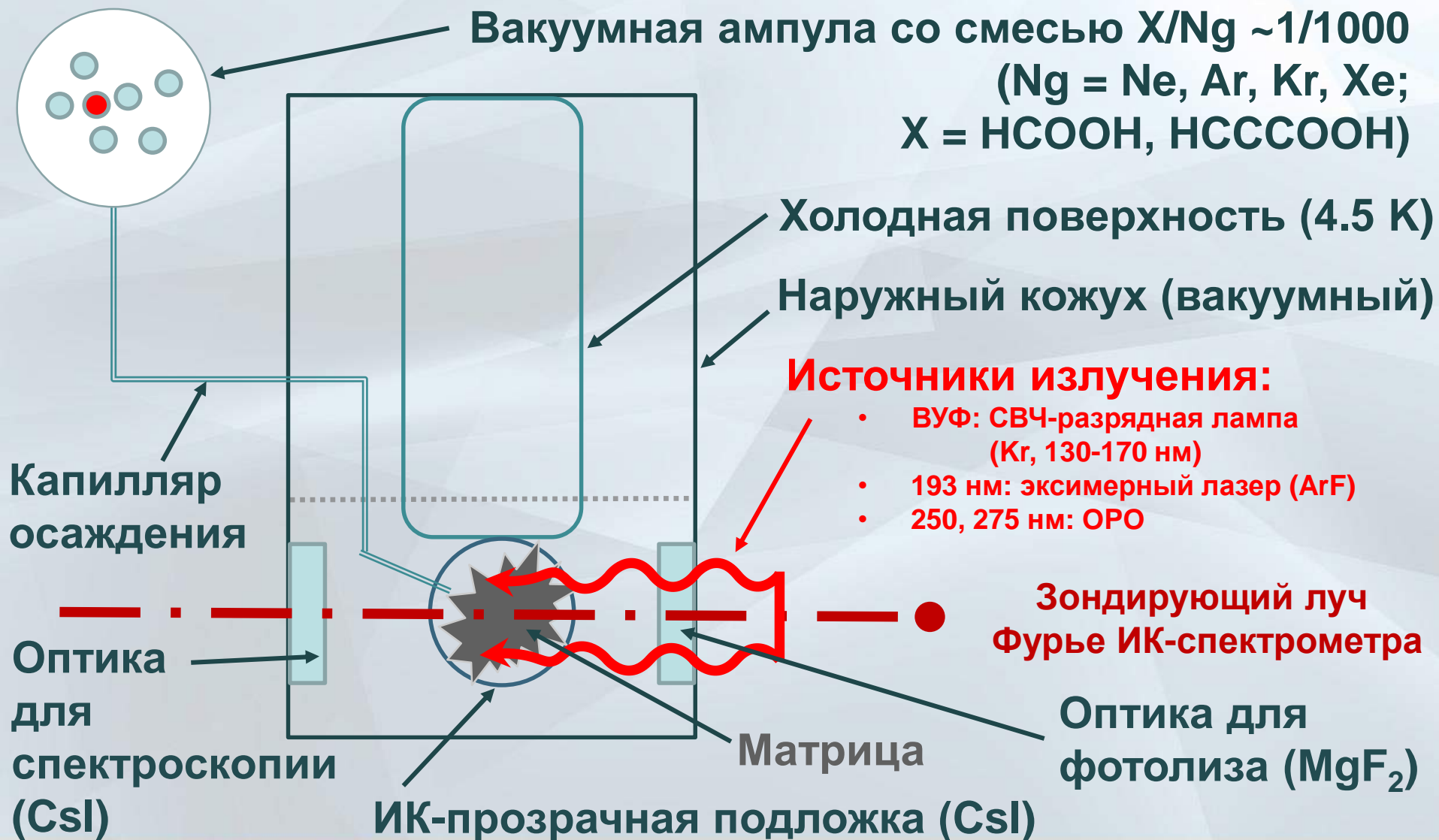
↓

Вывод

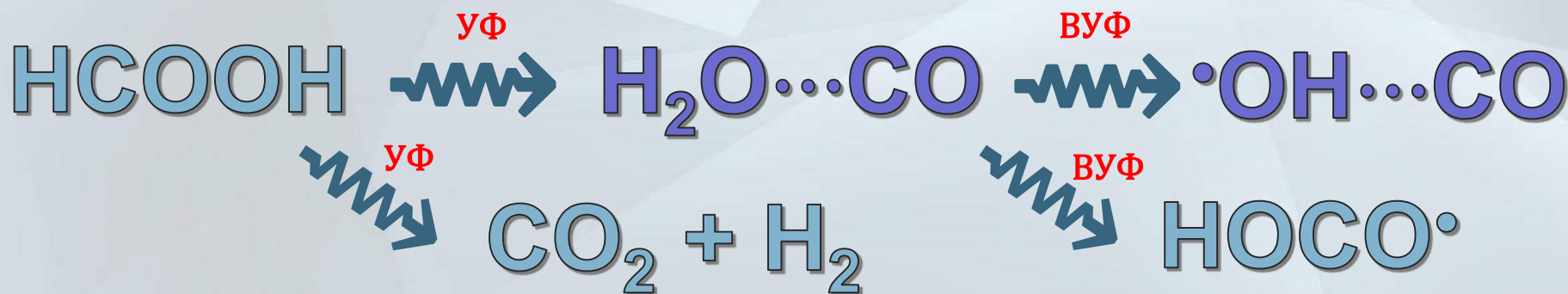
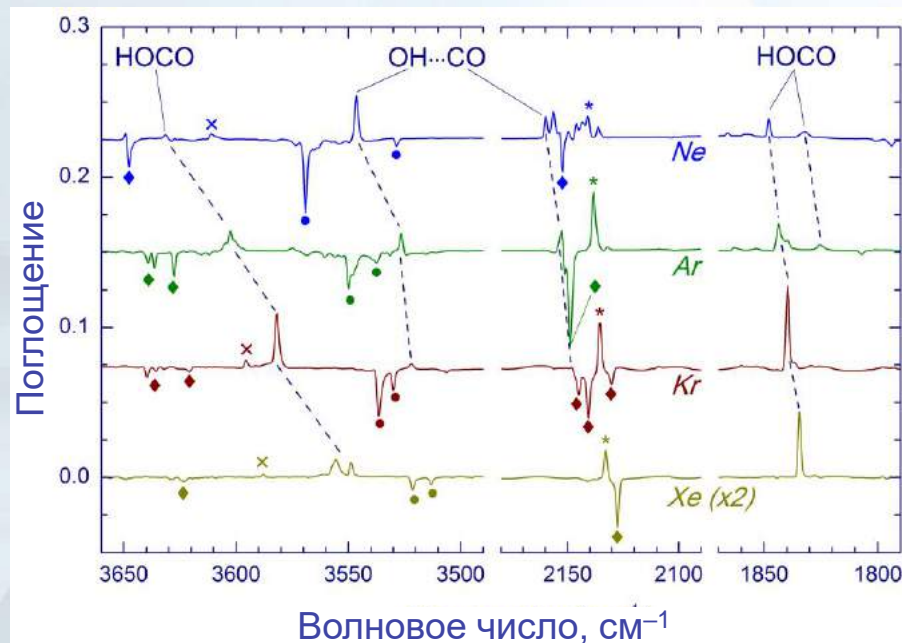
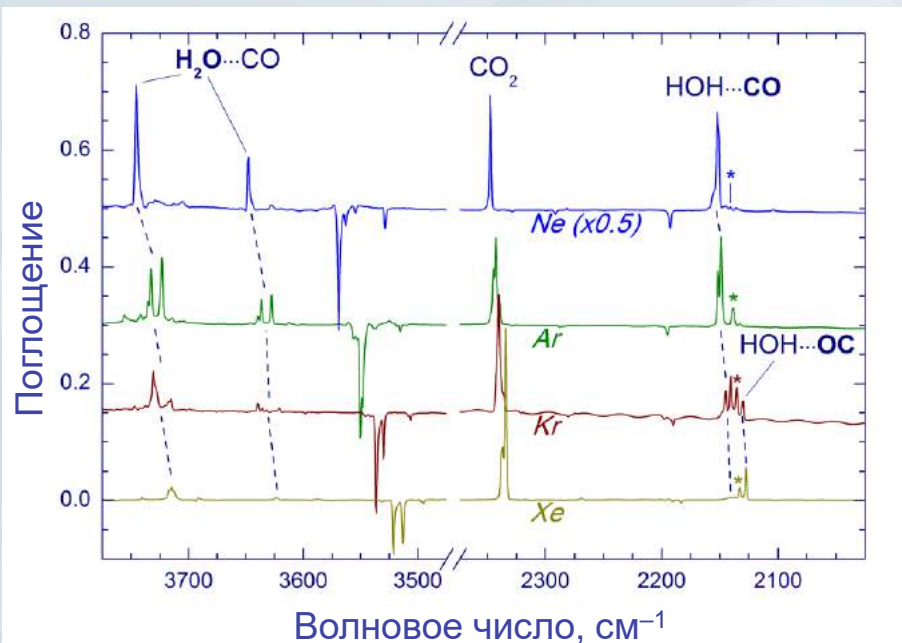
Исследование реакционной способности



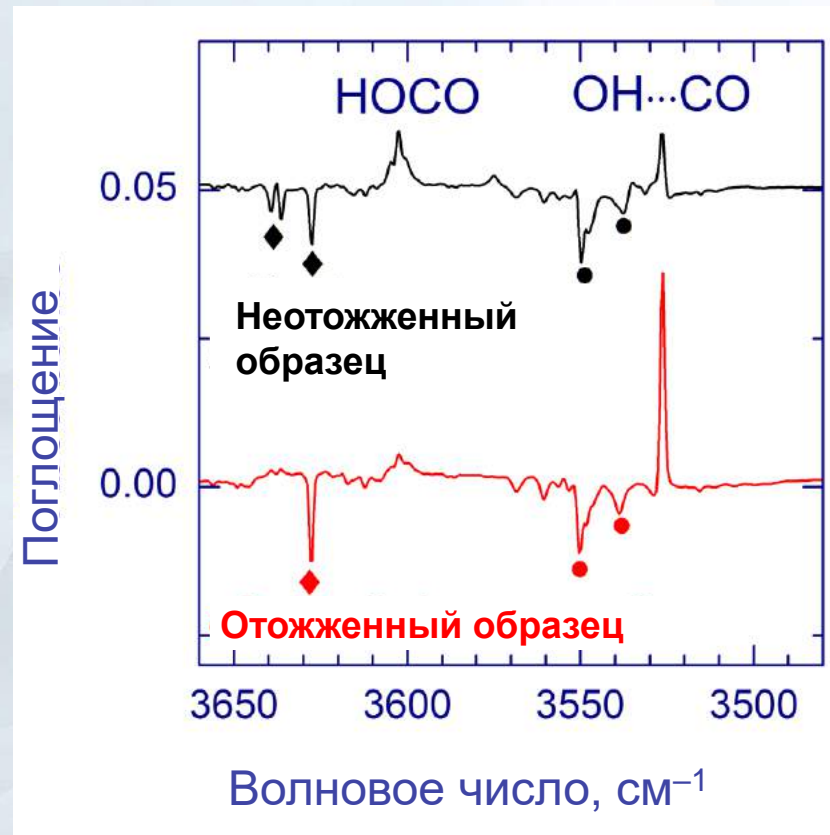
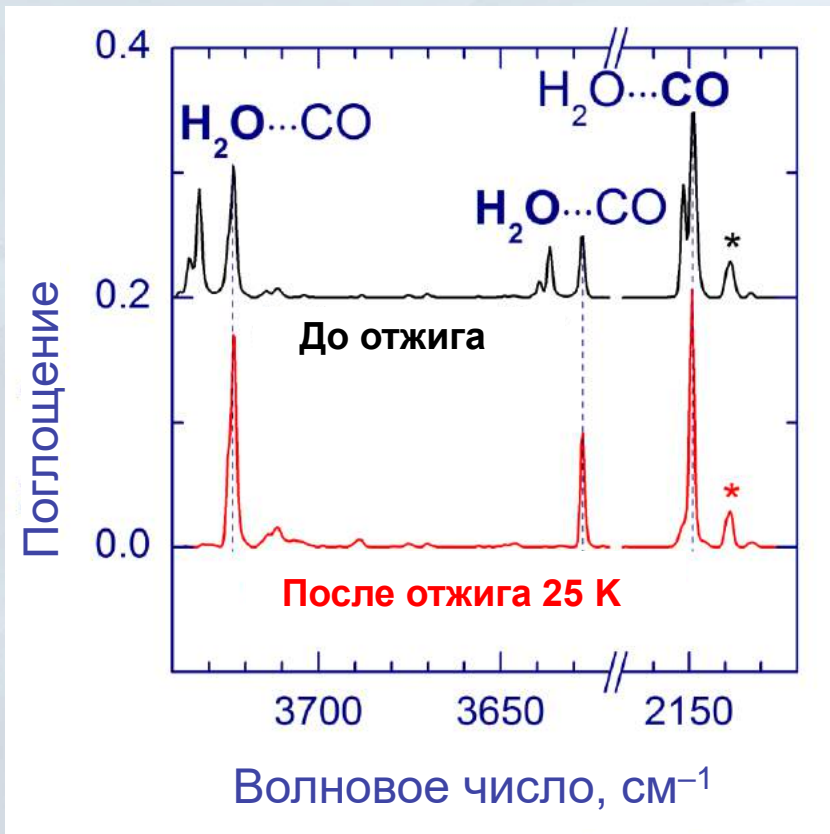
Экспериментальная установка



Получение комплекса $\cdot\text{OH}\cdots\text{CO}$



Получение комплекса $\cdot\text{OH}\cdots\text{CO}$



Выход $\cdot\text{OH}\cdots\text{CO}$ заметно выше в релаксированных матрицах!

Структура комплекса $\cdot\text{OH}\cdots\text{CO}$

Структура 1 ($\text{OH}\cdots\text{CO}$)



Структура 2 ($\text{OH}\cdots\text{OC}$)



Спектральные сдвиги в комплексе, cm^{-1}

мода	Эксперимент *				Теория **	
	Ne	Ar	Kr	Xe	$\text{OH}\cdots\text{CO}$	$\text{OH}\cdots\text{OC}$
$\nu(\text{OH})$	-26.5	-21.5	-16.7	-11.4	-12 / -27	+12 / +3
$\nu(\text{CO})$	+18.9	+14.0	+12.4	+12.0	+16 / +20	-8 / -8

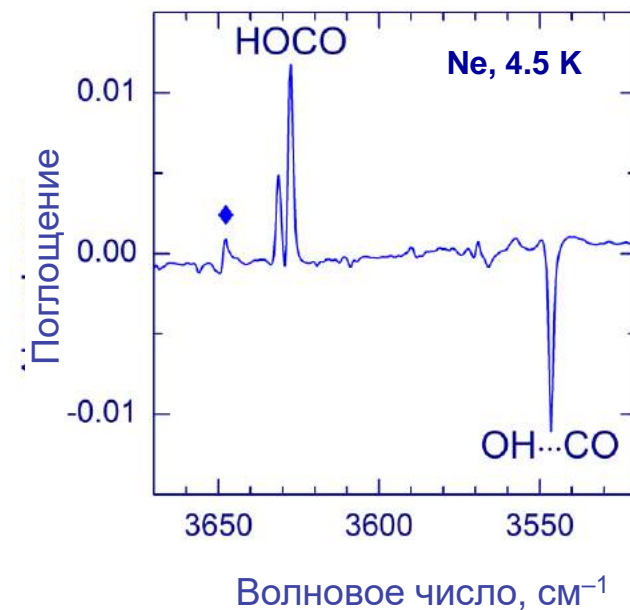
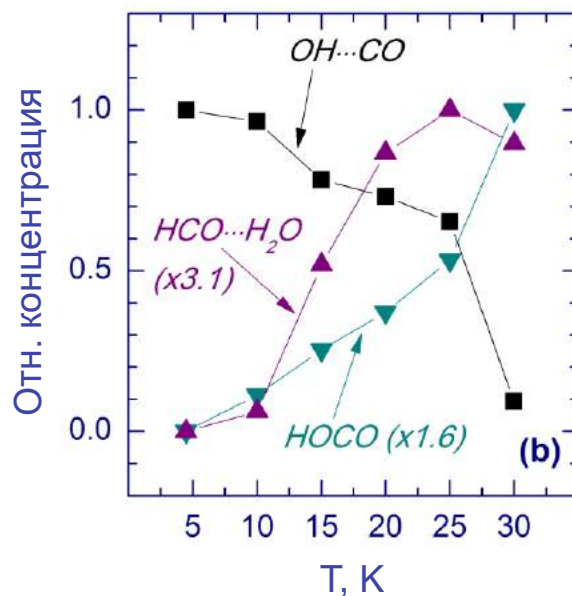
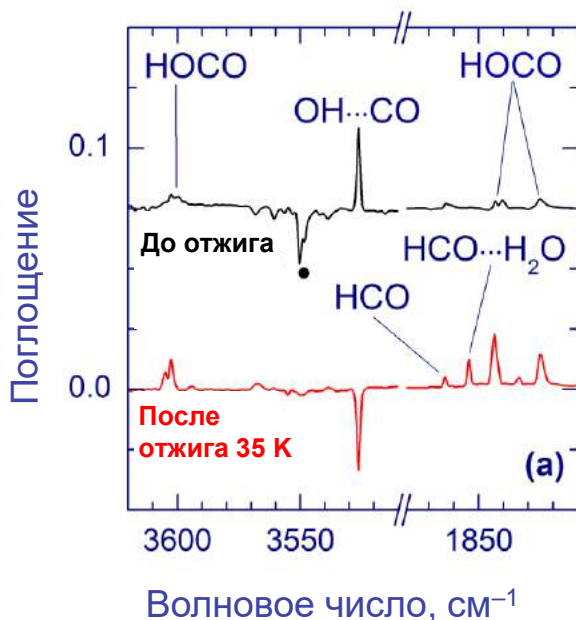
* S. V. Ryazantsev et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 356;

** H.-G. Yu, J. T. Muckerman and T. J. Sears, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 349, 547;
S. Du and J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, 2009, 131, 64307;

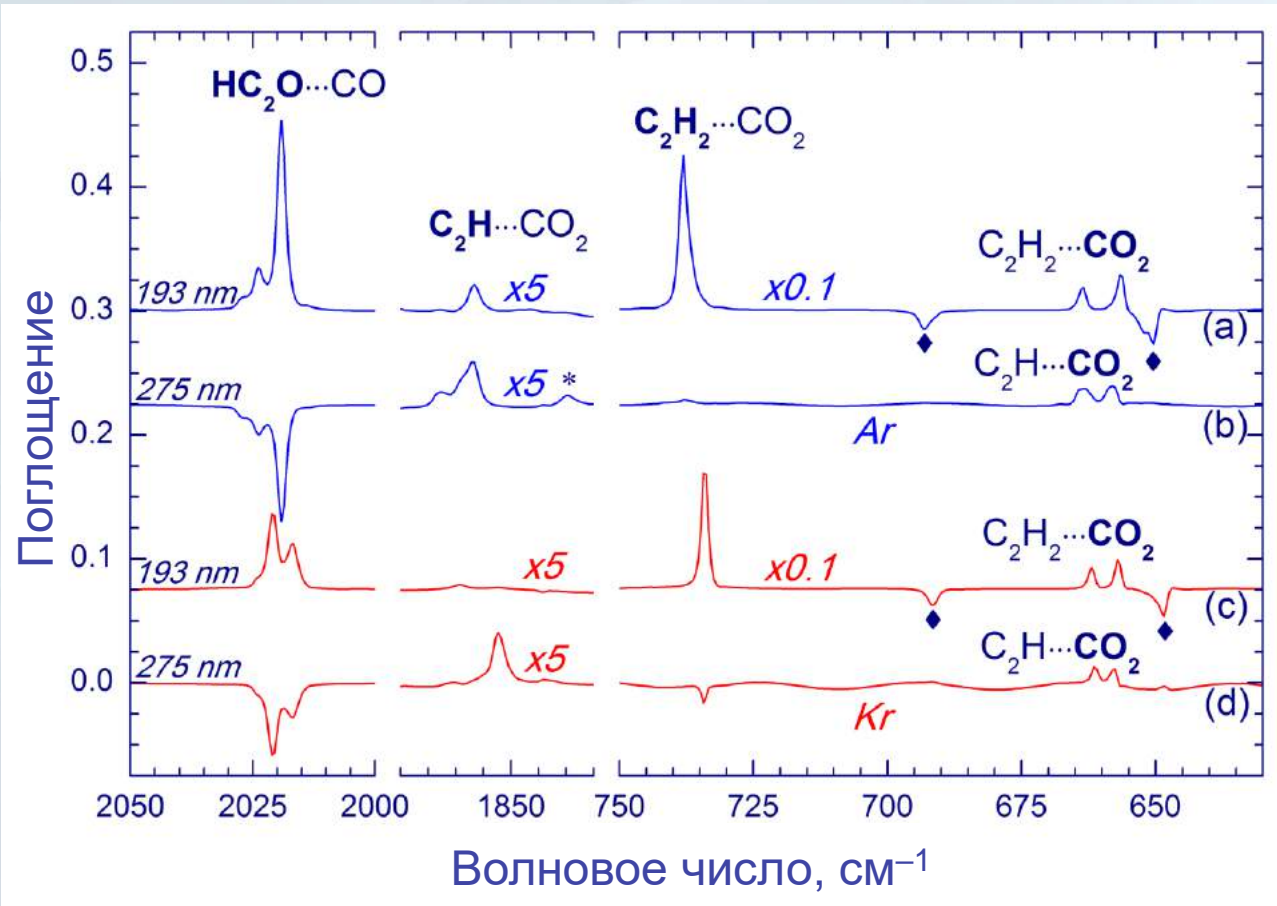
Реакции комплекса $\cdot\text{OH}\cdots\text{CO}$



В матрице Ne – даже при 4.5 K: туннелирование!



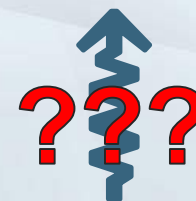
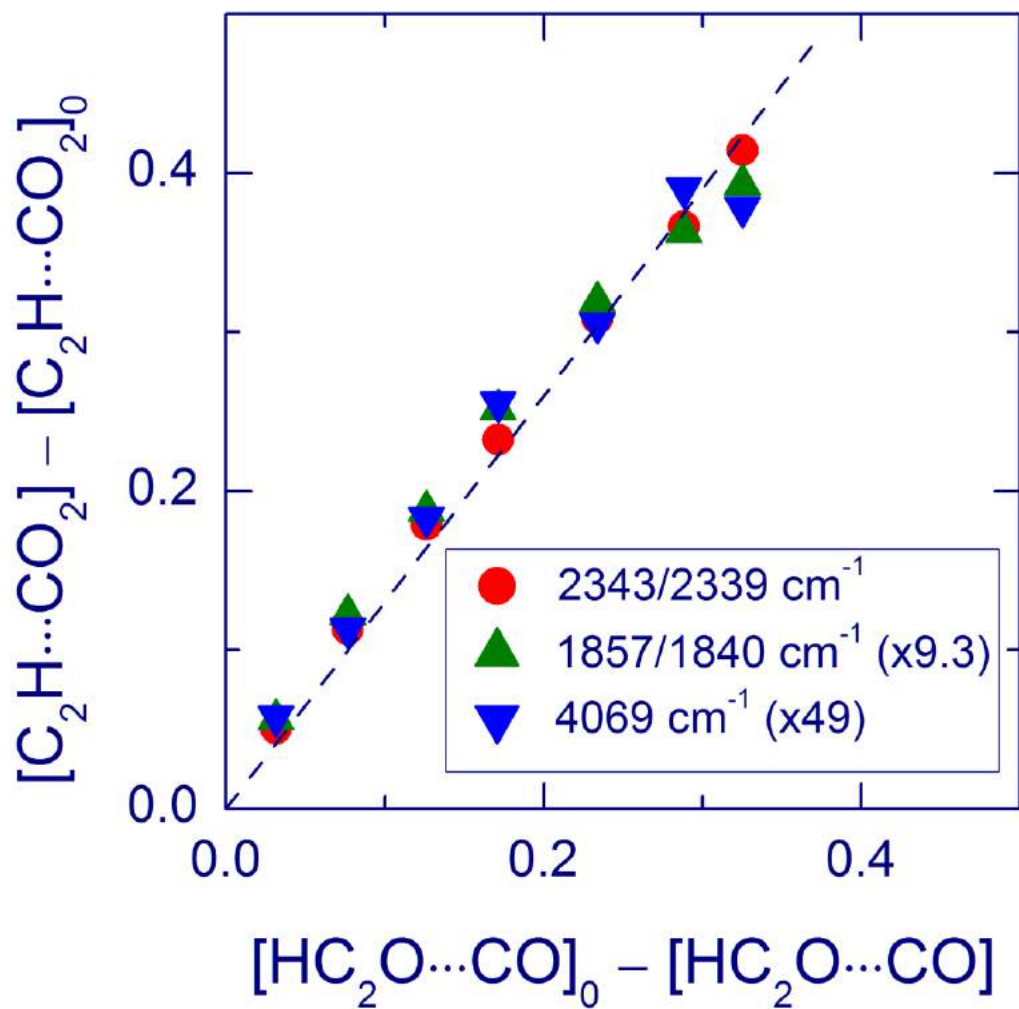
Получение комплекса $\cdot\text{CSH}\cdots\text{CO}_2$



и др.

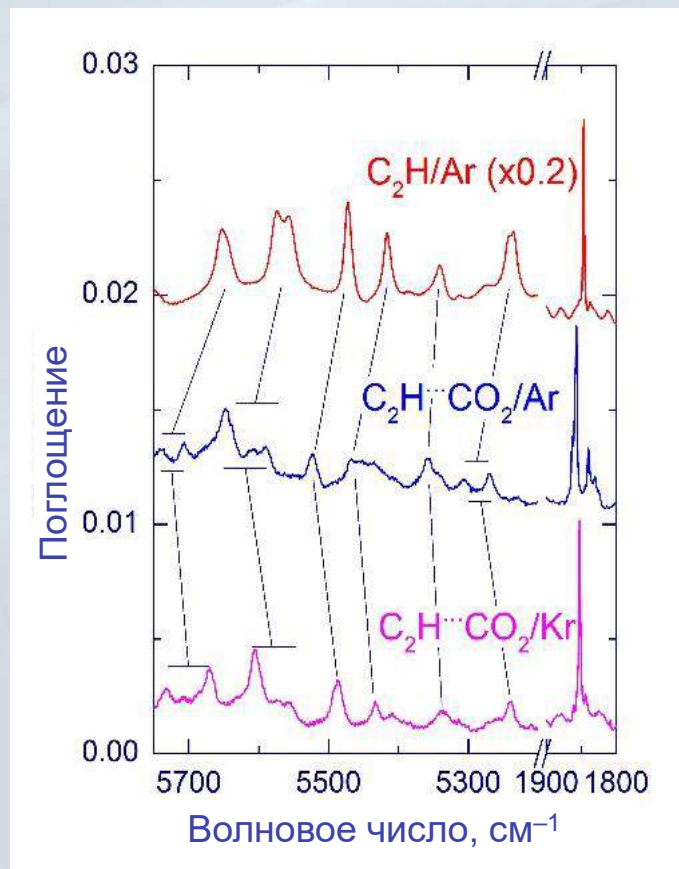


Получение комплекса $\cdot\text{CCH}\cdots\text{CO}_2$



Спектр комплекса $\cdot\text{C}_2\text{H}\cdots\text{CO}_2$

Экспериментальный спектр



Расчёт вибронного спектра (Prof. R. Tarroni, University of Bologna)

Поиск возможных структур,
оптимизация геометрии

BSSE, ZPVE

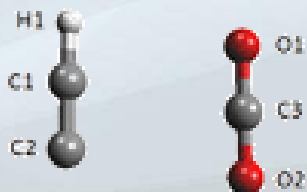
Расчёт ППЭ для $X_2\Sigma^+$ и $A^2\Pi$ состояний
комплекса и мономера

Определение величины поправки
для $\Sigma^+ - \Pi$ гар'а

Расчёт спектра (RVIB3 code)

Структура комплекса $\cdot\text{CSH}\cdots\text{CO}_2$

Структура 1 (Параллельный)



Структура 2 (Линейный-1)



Структура 3 (Линейный-2)



Структура 4 (Перпендикулярный)



Полосы поглощения, см^{-1}

Эксперимент		Теория	
Ar	Kr	Паралл.	Лин.-1
1839.7 (-6.9)			1830.9 (-7.1)
1856.8 (+10.2)	1852.3 (+10.3)	1851.2 (+13.2)	
4181 (+46)	4148 (+36)	4209.4 (+115.8)	4072.8 (-20.8)
4278 (+143)	4247 (+135)		
5358 (+17)	5335 (+19)	5362.9 (+34.1)	5313.0 (-15.8)
5522 (+49)	5487 (+35)	5517.9 (+73.0)	5411.4 (-33.5)
5648 (+74)	5606 (+57)	5649.1 (+121.9)	5494.0 (-32.2)
5708 (+56)	5670 (+40)	5705.0 (+75.2)	5586.2 (-43.6)
5740 (+88)	5733 (+103)		
5968 (+58)	5933 (+44)	5942.7 (+60.5)	5860.1 (-22.1)

Заключение

- С использованием метода матричной изоляции были получены и охарактеризованы радикал-молекулярные комплексы $\cdot\text{OH} \cdots \text{CO}$ и $\cdot\text{CSH} \cdots \text{CO}_2$
- Впервые прямо продемонстрировано протекание реакции $\cdot\text{OH} \cdots \text{CO} \rightarrow \text{HOCO}$
- На примере комплекса $\cdot\text{CSH} \cdots \text{CO}_2$ впервые исследовано влияние слабых межмолекулярных взаимодействий на вибронные переходы

Благодарности



**Проф. Фельдман В.И.
МГУ имени М.В. Ломоносова**



**Dr. Leonid Khriachtchev
University of Helsinki**



**Prof. Riccardo Tarroni,
University of Bologna**

**Финансовая поддержка: Academy of Finland
(projects No. 1277993 and No. 1288889)**

Помощь в экспериментах: Dr. L. Duarte, K. Willmann

Формальные показатели

- Публикации:

- **6 статей**

- Ryazantsev et al. *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 124315.

- Ryazantsev and Feldman. *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 2578.

- Ryazantsev and Feldman. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 30648.

- Feldman et al., *Radiat. Phys. Chem.* **2016**, 124, 7.

- Ryazantsev et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 356.

- Ryazantsev et al. *ChemPhysChem* **2017**, DOI: 10.1002/cphc.201601441

- **11 тезисов докладов**

- Кандидатские экзамены:

- **все сданы (на «отлично»)**

- Педагогическая практика:

- **Руководитель 9 курсовых работ**

- **+ 1 в текущем семестре**

СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ!

