

УТВЕРЖДАЮ
директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Физического института им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук



Н.Н. Колачевский

2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН) на диссертационную работу Ершова Кирилла Сергеевича *«Фотоиндуцируемые процессы в комплексах изопрен-кислород и соединениях титана и вольфрама в газовой фазе»*, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

1. Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа, выполненная Кириллом Сергеевичем Ершовым, посвящена экспериментальному исследованию фотохимических процессов в столкновительных комплексах изопрен-кислород $C_3H_8-O_2$ в газовой фазе и соединениях титана и вольфрама в молекулярном пучке.

Фотопроцессы с участием молекулы кислорода играют важную роль в фотохимии атмосферы. В данной работе исследовались процессы генерации синглетного кислорода, реакционноспособного электронного состояния кислорода, при фотовозбуждении Ван дер Ваальсовых комплексах изопрен-кислород излучением в спектральных диапазонах УФ-А и УФ-В. Интерес к этим процессам связан с возможностью их протекания в атмосфере. Также исследован механизм фотодиссоциации летучих соединений изопропоксида титана и гексакарбонила вольфрама в молекулярном пучке. Интерес к этим процессам связан с использованием разложения этих соединений для осаждения из газовой фазы диоксида титана и трехоксида вольфрама, а также для получения мелкодисперсного металлического вольфрама.

2. Научная новизна исследований и полученных результатов

В диссертационной работе Ершова К.С. получен ряд результатов, обладающих научной новизной. Наиболее важные результаты состоят в следующем:

1. Обнаружено образование синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом излучением УФ-диапазона, достигающим поверхности Земли. Предложен механизм этого процесса и сделана количественная оценка роли этого процесса в атмосфере.
2. Исследован механизм УФ-фотодиссоциации изопророксида титана в молекулярном пучке. Показано, что механизм распада изопророксида титана отличается от предложенного ранее в литературе и предложен новый механизм.
3. С помощью измерения карт скоростей фотофрагментов исследован процесс УФ-фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама в молекулярном пучке. Показано, что механизм фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама отличается от предложенного в литературе и указаны процессы, которые необходимо учитывать.

3. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обусловлена использованием современных экспериментальных подходов, воспроизводимостью полученных результатов и их согласием с современными теоретическими представлениями о фотопроцессах, происходящих в исследуемых веществах. Значимость обсуждений и выводов, сделанных по результатам работы, признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах.

4. Теоретическая и практическая значимость

Полученные в диссертационной работе результаты представляют, как фундаментальную, так и практическую ценность.

В работе обнаружено образование синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$ в газовой фазе под действием излучения УФ-А и УФ-В спектральных диапазонов, что указывает на протекание этого процесса в атмосфере Земли. Идентифицирован механизм образования синглетного кислорода и выполнена количественная оценка вклада этого процесса в условиях земной атмосферы.

Также в работе показано, что с помощью фотодиссоциации летучих соединений титана и вольфрама и лазерном испарении вольфрама, титана, монооксида и двуокиси титана можно генерировать атомы металлов и их окислы в молекулярном пучке, что может быть использовано для изучения первичных фотопроцессов в окислах этих металлов и их комплексах. Результаты изучения фоторазложения изопропоксида титана позволяют сделать вывод о том, что при использовании этого соединения для получения пленок двуокиси титана, молекулы TiO_2 преимущественно образуются не при разложении изопропоксида, как предполагалось ранее, а в результате реакций продуктов разложения изопропоксида с кислородом, который также присутствует при химическом осаждении двуокиси титана.

5. Рекомендации по использованию диссертации

Результаты диссертации рекомендуется к использованию в организациях, проводящих исследования в области атмосферной физики, химической физики и фотоэлектрохимии: Самарском национально - исследовательском университете им. С.П. Королева, Самарском государственном техническом университете, Самарском филиале ФИАН, ИПХФ РАН (г. Черноголовка), ОИВТ РАН, Национальном исследовательском Томском политехническом университете, ЦИАМ имени П.И. Баранова и др.

6. Общая характеристика работы

Целью работы является исследование процессов генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрен-кислород в УФ-А и УФ-В спектральных диапазонах и оценка роли этих процессов в атмосфере, а также исследование процессов генерации атомов титана и вольфрама и их оксидов при фоторазложении изопропоксида титана и гексакарбонила вольфрама и лазерном испарении этих металлов и их оксидов.

Диссертация состоит из Введения, 3-х глав, описания основных результатов и выводов, списка используемых сокращений и списка литературы. Объем диссертации составляет 101 страницу, содержит 42 рисунка и 2 таблицы, список литературы состоит из 135 наименований.

Во введении описаны актуальность темы диссертационной работы и разработанность темы, сформулированы цели и задачи, указана научная новизна, дана оценка теоретической и практической значимости работы, а также степени достоверности полученных результатов, описаны методы

исследования, апробация работы и представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе автор сделал литературный обзор, первая часть которого посвящена влиянию слабосвязанного окружения на фотохимию и фотофизику молекулы кислорода в столкновительных и Ван дер Ваальсовых комплексах $C_5H_8-O_2$, во второй части обсуждается возможность генерации оксидов титана и вольфрама при фотодиссоциации летучих соединений, содержащих эти металлы, а также при использовании лазерного испарения вольфрама, титана и его оксидов в присутствии кислорода.

Во второй главе описаны экспериментальные методы, использованные в данной работе. В первой части главы рассматривается экспериментальный подход для регистрации люминесценции синглетного кислорода, который образуется в результате фотовозбуждения комплексов $C_5H_8-O_2$. Во второй части главы описываются экспериментальные методы и экспериментальные установки, которые использовались для изучения фотодиссоциации изопропоксида титана, гексакарбонила вольфрама и лазерного испарения вольфрама, титана и их оксидов.

В третьей главе представлены и обсуждаются результаты работы. Описываются результаты экспериментального измерения люминесценции синглетного кислорода, образующегося при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом в газовой фазе. Приводится обсуждение механизма фотогенерации синглетного кислорода. Приводятся результаты расчетов, выполненных для количественной оценки роли процессов с участием столкновительных комплексов в атмосфере. Дано описание экспериментальных результатов исследования фотодиссоциации изопропоксида титана в молекулярном пучке и выводов, сделанных о механизме. Обсуждается скорректированный механизм распада изопропоксида титана, основанный на результатах эксперимента и квантово-химических расчетов. Описываются результаты измерения карт скоростей фотофрагментов, образующихся при фотодиссоциации гексакарбонила титана в молекулярном пучке. Обсуждаются основанные на результатах эксперимента коррективы механизма фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама, предложенного ранее в литературе.

В заключение приводятся основные результаты и выводы работы.

Автореферат соответствует диссертации и в полной степени отражает основные разделы и положения выполненной работы.

Результаты работы представлены в 4-х статьях, рекомендованных ВАК, и доложены на 11 Российских и международных научных конференциях.

По содержанию диссертации имеются следующие **замечания**:

1. Не охарактеризованы возможные фотоиндуцируемые процессы с участием возбужденных состояний изопрена и/или кислорода, которые могут привести к образованию продуктов, в т.ч. стабильных органических молекул и долгоживущих радикалов HO_2 , которые в свою очередь могут влиять на детектирование синглетного кислорода, т.к. излучают на близкой к нему длине волны и могут участвовать в энергообменных процессах при столкновениях с синглетным кислородом.
2. Для процесса (19) на стр. 54 сделаны оценки для квантовых выходов синглетного кислорода. По-видимому, есть проблемы для экспериментального измерения этих величин, но не приводятся комментарии, с чем эти проблемы связаны.
3. Не переведена на русский язык Таблица №1 на стр. 32
4. В подписи к Рисунку 21 не указано давление для чистого кислорода.

Указанные замечания не умаляют высокой оценки диссертационной работы Ершова К.С., которая является законченным научным трудом и содержит результаты, представляющие фундаментальный и практический интерес, и являющиеся важными для фотохимии атмосферы и фотохимии летучих соединений металлов. Научная новизна и актуальность проделанной работы не вызывают сомнений.

Диссертационная работа *«Фотоиндуцируемые процессы в комплексах изопрен-кислород и соединениях титана и вольфрама в газовой фазе»* соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в текущей редакции) и является научно-квалификационной работой, в которой содержится научно обоснованные теоретические и практические результаты, направленные на раскрытие механизмов образования электронно-возбужденных молекул кислорода при взаимодействии УФ излучения со столкновительным комплексом $\text{O}_2\text{-C}_3\text{H}_8$ и генерации атомов титана, вольфрама и их окислов при фоторазложении изопропоксида титана и гексакарбонила вольфрама.

Результаты диссертационного исследования представляют ценность для определения вклада изучаемых процессов на радиационный баланс земной атмосферы и развития технологий получения окисных пленок титана и вольфрама, а его автор Ершов Кирилл Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа и отзыв были рассмотрены и одобрены на заседании Ученого совета Самарского филиала ФГБУН Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (протокол № 4 от 15 марта 2023 г.)

Отзыв подготовил:

Аязов Валерий Николаевич



доцент, доктор физико-математических наук, специальность 01.04.21 – лазерная физика,
директор СФ ФИАН.

Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН)

Адрес: 443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, д. 221

Телефон +7 (846) 334-39-18

Электронная почта: laser@fian.smr.ru

Сайт: www.fian.smr.ru

«__» марта 2023 г.

Подпись доктора физико-математических наук, доцента В.Н. Аязова удостоверяю:

Ученый секретарь ученого совета СФ ФИАН

к.ф.-м.н.



Майорова А.М.