

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Ершова Кирилла Сергеевича «ФОТОИНДУЦИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПЛЕКСАХ ИЗОПРЕН-КИСЛОРОД И СОЕДИНЕНИЯХ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

**Актуальность работы.** Радиационные и фотоиндуцированные процессы в газовой фазе играют важную роль в атмосфере Земли. Существенное влияние на эти процессы оказывают биогенные и антропогенные факторы, приводящие к появлению в атмосфере как инициаторов фотохимических реакций, так и ингибиторов этих реакций. Одним из таких соединений является изопрен – биогенное органическое соединение, продуцируемое листьями растений и присутствующее в атмосфере в относительно высоких концентрациях. В настоящее время в литературе имеются противоречивые сведения о роли изопрена в атмосферных фотохимических процессах. С одной стороны, предполагается, что изопрен служит защитой от реакционных форм кислорода; с другой, фотоиндуцированные реакции столкновительных комплексов изопрена с кислородом могут приводить к образованию синглетного кислорода. Одной из задач данной работы являлась оценка роли изопрена в генерации синглетного кислорода под ультрафиолетовым облучением в газовой фазе, что является важной и актуальной научной проблемой.

В работе также разрабатываются способы получения окислов вольфрама и титана в молекулярном пучке. Эти соединения могут принимать активное участие в реакциях фотокаталитического окисления, и возможность генерации этих окислов в молекулярных пучках открывают широкие возможности для изучения детальных механизмов фотокаталитических процессов. Таким образом, актуальность темы работы Ершова К. С. не подлежит сомнению.

**Научная новизна работы в первую очередь заключается в том, что** впервые убедительно продемонстрирована генерация синглетного кислорода в столкновительных комплексах изопрена с кислородом под воздействием УФ облучения, и сделана количественная оценка эффективности этого процесса. Новым результатом также является разработка методов генерации атомов и окислов вольфрама и титана в молекулярном пучке, основанных либо на лазерном испарении этих соединений, либо на фотоиндуцированной диссоциации соединений, в состав которых входят эти металлы.

### **Научная и практическая ценность работы.**

Результаты диссертации важны для понимания фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в атмосфере Земли. Особо важную роль в этих процессах занимают



реакции с участием реакционные формы кислорода, и значительная часть диссертации посвящена изучению генерации одной из таких форм – синглетного кислорода – в реакциях с участием биогенного соединения изопрена.

Практическую ценность представляют разработанные методы генерации атомов и окислов вольфрама и титана в молекулярном пучке. Эти соединения часто используют в качестве фотокатализаторов, и предложенные в работе методы могут успешно использоваться для установления механизмов реакций фотоокисления в газовой фазе.

**Основные положения, выносимые на защиту, заключаются в следующем:**

Установлены детальные механизмы следующих фотоиндуцированных процессов в газовой фазе: образование синглетного кислорода при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом; фотоиндуцированная диссоциация изопропоксида титана и гексакарбонила вольфрама в молекулярном пучке.

Диссертационная работа хорошо оформлена, написана грамотным языком с небольшим количеством грамматических и стилистических ошибок, изложена на 101 страницах, состоит из введения, обзора литературы, методической части, изложения полученных результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка литературы из 135 пунктов. Работа включает 2 таблицы и 42 рисунка.

Во введении обоснована необходимость проведения работы, место работы в исследованиях фотоиндуцированных процессов в земной атмосфере, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, отражены актуальность, научная новизна и практическая значимость. В обзоре литературы проведен анализ работ, имеющих непосредственное отношение к теме настоящей диссертации, включая образование и свойства столкновительных комплексов изопрена с кислородом, а также механизмов генерации атомов и окислов титана и вольфрама в молекулярном пучке. На основании литературного анализа показаны «белые пятна», имеющиеся в существующих на настоящий момент исследованиях, и аргументирована необходимость проведения работ, изложенных в диссертации.

Глава «МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ» содержит детальное описание экспериментальных методов, использовавшихся в данной работе. Обращает на себя внимание разнообразие примененных современных физико-химических методов, включая методы оптической регистрации (поглощение, люминесценция), масс-спектрометрию, метод визуализации карт скоростей, а также методы генерации металлов и их окислов в молекулярном пучке. Такой подход позволяет значительно повысить надежность и достоверность полученных результатов.



Третья глава диссертации посвящена изложению полученных результатов и их обсуждению. В первой части этой главы исследован процесс фотоиндуцированной генерации синглетного кислорода в столкновительных комплексах изопрен-кислород. Установлен детальный механизм этой реакции, измерены ее кинетические характеристики, зависимости эффективности генерации синглетного кислорода от энергии лазерного возбуждения для разных длин волн, а также сделана количественная оценка вклада этой реакции в условиях тропосферы. Дальнейшие части этой главы (3.2-3.6) посвящены изучению способов генерации атомов титана, вольфрама и окислов этих металлов в молекулярном пучке. С этой целью, автором используется два основных подхода: фотодиссоциация соединений, в состав которых входят титан и вольфрам (изопропоксид титана и гексакарбонил вольфрама), а также лазерное испарение этих металлов и их окислов. Установлены механизмы фотохимических и фотофизических процессов, протекающих в этих соединениях под интенсивным лазерным облучением, и показана применимость этих методов для практического использования, включая разработку способов фотокаталитического разложения промышленных отходов, фотохимического преобразования солнечной энергии, получения тонких пленок металлов и их окислов.

В заключении диссертации изложено подведение итогов по полученным результатам, а также обрисованы перспективы дальнейших исследований в данной области. Приведенные в конце диссертации выводы логически следуют из полученных результатов и соответствуют поставленным задачам.

Достоверность и надежность полученных результатов не вызывают сомнений. Все результаты данной работы были получены Ершовым К. С. лично или при его непосредственном участии. В целом, диссертационная работа Ершова К. С. производит хорошее впечатление, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, все выводы работы являются обоснованными.

Диссертация Ершова К. С. является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой вносят существенный вклад в изучаемую проблему. Результаты диссертации опубликованы в российских и международных журналах, рекомендованных ВАК, и неоднократно обсуждались на российских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно и правильно отражает содержание диссертации.

Вместе с тем, рецензируемая работа вызывает несколько вопросов:

- В работе приводится оценка эффективности фотогенерации синглетного кислорода в столкновительных комплексах изопрен-кислород; вместе с тем, в работе упоминается, что изопрен является эффективным тушителем синглетного кислорода. Для читателя было бы очень полезно, если бы автор сравнил эффективность этих двух процессов – генерации и



тушения синглетного кислорода, и сделал вывод: в конечном счете, наличие изопрена в атмосфере способствует накоплению или дезактивации синглетного кислорода?

- На стр. 8 (научная новизна работы) и стр. 74 в качестве важного результата работы формулируется следующее достижение: «Показано, что механизм генерации атомов вольфрама при фотодиссоциации отличается от предложенного ранее в литературе». В такой формулировке, без указания различий между литературным и полученным автором механизмами, это заключение не имеет конструктивного смысла. При этом следует заметить, что в выводах диссертации (третий вывод) это заключение сформулировано совершенно корректно.

- Рисунки 10 и 16 практически совпадают, отличие заключается только в добавлении на Рисунке 16 обозначения образца и испаряющего излучения. Было бы более целесообразно объединить эти рисунки в один.

- Раздел диссертации 3.5 состоит всего из двух абзацев и двух картинок. Было бы логично присоединить этот раздел к разделу 3.6.

- На странице 64 утверждается, что отсутствие пика с массой  $TiO_2$  указывает на разложение двуокиси титана под действием используемого излучения. Не может ли отсутствие этого иона быть отнесено к высокому потенциалу его ионизации (см. стр. 60)?

- В тексте диссертации отсутствует объяснение насыщения выхода ионов при увеличении энергии лазерного импульса (Рис. 29).

Несмотря на сделанные замечания, диссертационная работа Ершова К. С. заслуживает высокой оценки, так как является самостоятельным, законченным научным исследованием, содержащим новые и важные научные результаты.

Считаю, что диссертационная работа Ершова К.С. «*Фотоиндуцируемые процессы в комплексах изопрен-кислород и соединениях титана и вольфрама в газовой фазе*» по объему, уровню выполнения, новизне, надежности и актуальности полученных результатов 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), а ее 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.

Официальный оппонент

Центалович Юрий Павлович

Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,

главный научный сотрудник лаборатории протеомики и метаболомики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), 630090. г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а

Электронная почта: yura@tomo.nsc.ru

Телефон: +7(383)3303136

«3» *апреля* 2023 г.

Ю.П. Центалович

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

Подпись Ю.П. Центаловича заверяю

Ученый секретарь МТЦ СО РАН

к.х.н., н.с.



03.04.2023

Л.В. Яньшолё