

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В. В.
ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 26.04.2023, № 10

О присуждении Ершову Кириллу Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Фотоиндуцируемые процессы в комплексах изопрен-кислород и соединениях титана и вольфрама в газовой фазе»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 22 февраля 2023г., протокол № 3, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Ершов Кирилл Сергеевич*, 1993 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника ИХКГ СО РАН. В 2021 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2014 года К.С. Ершов работает в ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в группе молекулярной фотодинамики ИХКГ СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Бакланов Алексей Васильевич**, ведущий научный сотрудник группы молекулярной фотодинамики ИХКГ СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Центалович Юрий Павлович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории протеомики и метаболомики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН);
2. **Игуменов Игорь Константинович**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук; дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН), в своём **положительном заключении**, подписанном доктором физико-математических наук, доцентом, директором Самарского филиала ФИАН **Аязовым Валерием Николаевичем**, утверждённом директором ФИАН **Колачевским Николаем Николаевичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Ершов К.С., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы.

- (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 приводится комментарий, 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

Соискатель имеет 4 научные работы (из них 4 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. 11 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Ershov, K.S.**, Kochubei, S.A., Kiselev, V.G., Baklanov, A.V. Decomposition Pathway of Titanium Isopropoxide $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$: New Insights from UV-Photodecomposition Experiments and Quantum Chemical Calculations // Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Т. 122 – №4. – С. 1064-1070. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b10396;
2. **Ershov, K.S.**, Kochubei, S.A., Baklanov, A.V. Tungsten Isotope-Specific UV-photodecomposition of $\text{W}(\text{CO})_6$ at 266 nm // Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Т. 123. - №36. – С. 7751-7757. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b06793;

3. Pyryaeva, A.P., **Ershov, K.S.**, Kochubei, S.A., Baklanov, A.V. Singlet Oxygen Generation via UV-A, -B, and -C Photoexcitation of Isoprene-Oxygen ($C_5H_8-O_2$) Encounter Complexes in the Gas Phase // Journal of Physical Chemistry A. – 2020. –Т. 124. - №41. – С.8469 – 8477. DOI: 10.2021/acs.jpca.0c07509;
4. **Ершов К.С.**, Кочубей С.А, Бакланов А.В. Эффект насыщения коэффициента вторичной эмиссии в умножителях на основе микроканальных пластин // ПТЭ. – 2022. - №6. – С. 46-52. DOI: 10.1134/S0020441222060033;

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Все отзывы положительные, из них 2 содержат замечания. Отзывы поступили от:

- доктора физико-математических наук *Киселева Валерия Михайловича*, ведущего научного сотрудника АО «ГОИ им. С.И. Вавилова», г. Санкт-Петербург;
- кандидата физико-математических наук *Крумкачевой Олеси Анатольевны*, старшего научного сотрудника лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН, г. Новосибирск;
- кандидата физико-математических наук *Куйбиды Леонида Васильевича*, старшего научного сотрудника лаборатории лазерной фотохимии ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск;
- кандидата физико-математических наук *Иванова Николая Аркадьевича*, директора ЦКП, доцента кафедры радиоэлектроники и телекоммуникационных систем Иркутского национального исследовательского технического университета, г. Иркутск;

Из отзывов на автореферат два не содержат замечаний (*Крумкачева О.А.*, *Куйбида Л.В.*). В остальных имеются следующие вопросы и замечания: (1) ссылка [8] должна стоять не на 15 стр., а во введении, где впервые упоминается (*Киселев В.М.*); (2) о проведении исследования зависимости

амплитуды сигнала люминесценции синглетного кислорода от давления кислорода при фотовозбуждении на трех длинах волн, чтобы оценить константу скорости безизлучательного тушения синглетного кислорода на молекулах кислорода (*Киселев В.М.*); (3) погрешность в подписи к рис. 5 (*Киселев В.М.*); (4) неоднозначность представленных на Рис. 3 результатов по кинетике люминесценции синглетного кислорода, где изменяются сразу два параметра измерений, давление и длина волны возбуждения (*Иванов Н.А.*), (5) о пояснении теоретическими выкладками результатов по зависимости амплитуды люминесценции синглетного кислорода от энергии лазерного импульса, т.к. процесс образования синглетного кислорода при возбуждении в комплексе $C_5H_8-O_2$ происходит по трем разным механизмам (*Иванов Н.А.*).

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Центалович Ю.П.:

- 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)

Игуменов И.К.:

- в диссертации на стр. 48 приведен спектр ИК-люминесценции синглетного кислорода после фотовозбуждения лазерным излучением на длине волны 266 нм для чистого кислорода при повышенном давлении и смеси изопрен кислород (Рисунок 21). В тексте диссертации не указано, измерялись ли спектры люминесценции после фотовозбуждения на других длинах волн;
- ранее в литературе предлагался механизм диссоциации изопророксида титана, напрямую приводящий к образованию диоксида титана. Предложенный новый механизм не ведет к образованию TiO_2 . В то же время есть литературные данные, указывающие на образование пленок двуокиси титана при разложении изопророксида титана. Как

согласуются эти данные с выводом о механизме сделанным в диссертации;

- в диссертации плохо представлены первичные экспериментальные данные.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Ершова К.С. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Ершов К.С. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области фотоиндуцируемых процессов, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. -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 в спектральной области 308-355 нм. Показано, что фотогенерация $^1\text{O}_2$ реализуется в однофотонном процессе. В УФ-В области (308 нм) появление $^1\text{O}_2$ обусловлено возбуждением комплекса на переходе двойной спин-флип (ДСФ). В УФ-А области (355 нм) образование $^1\text{O}_2$ происходит в результате возбуждения изопрена в триплетное состояние на переходе $T_1 \leftarrow S_0$, усиленном в комплексе с кислородом, и далее триплетный изопрен

является сенсibilизатором образования $^1\text{O}_2$. Выполнена количественная оценка вклада этих процессов в фотогенерацию синглетного кислорода в атмосфере.

2. С использованием времяпролетной масс-спектрометрии исследован механизм УФ-фотодиссоциации изопророксида титана в молекулярном пучке. Показано, что предполагавшийся в литературе механизм мономолекулярного распада изопророксида титана, включающий последовательное отщепление молекул пропилена и воды с образованием двуокиси титана является энергетически менее выгодным, чем механизм, первой стадией которого является отщепление молекулы ацетона, что далее приводит к образованию окиси титана и атома титана.
3. С помощью времяпролетной масс-спектрометрии и измерения карт скоростей фотофрагментов исследован механизм УФ-фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама в молекулярном пучке. Показано, что механизм генерации атомов вольфрама при фотодиссоциации отличается от предложенного ранее в литературе: помимо ранее рассматриваемых каналов распада, соответствующих последовательности трех и четырех однофотонных процессов с отщеплением молекул CO, не менее существенный вклад дают последовательности из пяти и шести однофотонных процессов.

Теоретическая и практическая значимости исследования обоснована тем, что 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. Результаты изучения

фотодиссоциации летучего соединения изопророксида титана при УФ-фотовозбуждении в молекулярном пучке позволили обнаружить отличие механизма мономолекулярного распада этого соединения от предложенного ранее в литературе. Изучение данного процесса позволяет сделать вывод о том, что при использовании изопророксида титана для получения пленок диоксида титана, молекулы TiO_2 в основном образуются не при разложении изопророксида титана, а в результате реакции продуктов разложения изопророксида с кислородом, который обычно тоже присутствует при химическом осаждении диоксида титана. Полученные результаты исследования фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама позволили обнаружить отличие механизма фоторазложения этого вещества от предложенного ранее в литературе, что важно для понимания механизма представляющих практический интерес процессов лазерно-индуцированного осаждения вольфрама из газовой фазы и синтеза ультрадисперсных частиц вольфрама.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: качество представленных в диссертационной работе результатов и заключения обусловлены использованием современных экспериментальных подходов, воспроизводимостью полученных результатов и их согласием с современными теоретическими представлениями о фотопроцессах, происходящих в исследуемых системах. Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах.

Личный вклад соискателя состоит в том, что соискатель принимал активное участие в постановке задач, планировании исследований, усовершенствовании экспериментальных установок, проведении экспериментов, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Все результаты, представленные в диссертации, получены соискателем, либо при его активном участии. Подготовка статей и

тезисов докладов проводилась соискателем совместно с научным руководителем и другими соавторами публикаций.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», п. 2 «Пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул; структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ритберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов...» и п. 5 «Поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; методы динамических траекторий и статистические теории реакций; туннельные эффекты в химической динамике...»). Соискатель Ершов К.С. успешно ответил на все задаваемые ему вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании *26 апреля 2023 г.* диссертационный совет постановил: за решение научной задачи по определению механизмов фотоиндуцированных процессов, проходящих в комплексах изопрен-кислород и соединениях титана и вольфрама в газовой фазе присудить ***Ершову Кириллу Сергеевичу*** учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 20, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент



Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук



Поздняков Иван Павлович

27.04.2023 г.