

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию 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

Диссертационная работа К.С. Ершова посвящена экспериментальному исследованию фотоиндуцируемых процессов в столкновительных комплексах изопрен-кислород  $C_5H_8-O_2$  и летучих соединениях титана и вольфрама в газовой фазе.

**Актуальность темы** определяется важной ролью фотопроцессов с участием молекулы кислорода в фотохимии атмосферы и технологической практике. В представленной работе обнаружены и исследовались процессы генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрен-кислород излучением, проходящим через тропосферу Земли. Изучение этого процесса и оценка его количественного вклада в условиях атмосферы Земли является весьма актуальной задачей. Несомненный интерес представляют также процессы фотохимического преобразования солнечной энергии и, в особенности, изучение первичных фотоиндуцированных процессов в молекулах и молекулярных комплексах в газовой фазе.

Изучение механизмов фотодиссоциации в молекулярном пучке летучих комплексов, содержащих атомы титана и вольфрама, представляют несомненный практический интерес. Так, например, изопропоксид титана используется для химического осаждения пленок диоксида титана из газовой фазы, а гексакарбонил вольфрама - для химического осаждения пленок вольфрама, получения ультрадисперсного металлического вольфрама, а также в качестве прекурсора координационно ненасыщенных карбониллов переходных металлов.

### **Практическая значимость работы.**

Обнаружено образование синглетного кислорода  $^1O_2$  при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом  $C_5H_8-O_2$  в газовой фазе под действием излучения УФ-А и УФ-В спектральных диапазонов, что указывает на протекание этого процесса в атмосфере Земли. Показано, что с помощью фотодиссоциации летучих соединений титана и вольфрама и при лазерном испарении вольфрама, титана, монооксида и двуоксида титана можно генерировать атомы металлов и их окислы в молекулярном пучке.

### **Структура и объем диссертации**

Текст диссертационной работы изложен на 101 странице машинописного текста, содержит 42 рисунка, 2 таблицы и список литературы, включающий 135 наименований

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания методов и результатов экспериментальных исследований, их анализа и заключения. Работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Диссертационная работа Ершова К.С. написана понятным научным языком, характеризуется логичностью и ясностью изложения.

**Во введении** автор кратко описывает современное состояние в выбранной области исследований, обосновывает актуальность работы, приводит цель и основные задачи работы, описывает научную новизну исследований и значимость результатов.

**Первая глава** посвящена литературному обзору работ по теме диссертации. Проанализировано современное состояние по различным направлениям исследований теме диссертации. В первой части которого рассматривается влияние слабосвязанного окружения на фотохимию и фотофизику кислорода в столкновительных и Ван дер Ваальсовых комплексах  $X-O_2$ , описываются ранее полученные результаты по генерации синглетного кислорода в результате фотовозбуждения столкновительных и Ван дер Ваальсовых комплексов изопрен-кислород. Во второй части обсуждается важность фотогенерации окислов титана и вольфрама  $TiO_2$  и  $WO_3$  в молекулярном пучке, что открывает новые возможности исследования практически важных фотопроцессов с их участием (фотокатализ и др.). Обсуждаются возможности генерации этих окислов при фотодиссоциации летучих соединений изопропоксид титана и гексакарбонила вольфрама, а также при использовании лазерного испарения вольфрама, титана и его окислов в присутствии кислорода.

**Во второй главе** описаны экспериментальные методы, используемые в данной работе. В первой части главы описывается экспериментальный подход для регистрации люминесценции синглетного кислорода, образующегося в результате фотовозбуждения комплексов  $C_5H_8-O_2$ . Важной особенностью этого подхода было проведение экспериментов при повышенном давлении кислорода. Это позволяет существенно увеличить концентрацию столкновительных комплексов, а также увеличить интенсивность люминесценции синглетного кислорода. Во второй части главы описываются методы времяпролетная масс-спектрометрия и визуализация карт скоростей фотофрагментов и экспериментальные установки, которые использовались для изучения фотодиссоциации изопропоксид титана, гексакарбонила вольфрама и лазерного испарения вольфрама, титана и их оксидов в молекулярном пучке.

**В третьей главе** представлены и обсуждены результаты экспериментальных исследований. Описаны результаты экспериментального детектирования люминесценции синглетного кислорода  $^1O_2$ , который образуется при возбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом в газовой фазе излучением УФ-А,В,С диапазонов.



Обсуждаются механизмы генерации синглетного кислорода в комплексе изопрен-кислород при возбуждении на разных длинах волн. Также приведены количественные оценки роли процессов с участием столкновительных комплексов изопрен-кислород в атмосфере Земли. Приведены экспериментальные результаты изучения фотодиссоциации изопророксида титана в молекулярном пучке. Сделан вывод, что механизм термического разложения изопророксида титана отличается от предложенного ранее в литературе. Приводятся результаты изучения фоторазложения гексакарбонила вольфрама в молекулярном пучке. Обсуждаются основанные на результатах эксперимента модификации механизма фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама, предложенного ранее в литературе.

**В заключении** представлены основные результаты и выводы диссертационной работы.

Ершовым К.С. получен ряд **новых научных результатов**:

1. Установлено, что в УФ-В области (308 нм) спектра 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 сенсбилизатором образования  $^1\text{O}_2$ .
2. С использованием времяпролетной масс-спектрометрии исследован механизм УФ-фотодиссоциации изопророксида титана в молекулярном пучке. Предложен механизм, распада, первой стадией которого является отщепление молекулы ацетона, что далее приводит к образованию окиси титана и атома титана. Показано, что предложенный механизм является энергетически более выгодным.
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.

По содержанию диссертации имеются следующие **замечания**:

1. 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.
2. Ранее в литературе предлагался механизм диссоциации изопророксида титана, напрямую приводящий к образованию диоксида титана. Предложенный новый механизм не ведет к образованию  $\text{TiO}_2$ . 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.

3. В диссертации плохо представлены первичные экспериментальные данные.

Отмеченные недостатки и замечания **не влияют** на общую **положительную оценку** работы и не снижают её высокого научного уровня. Считаю, что диссертация Ершова К.С. представляет собой завершённое научно-квалификационное исследование. В работе выполнен большой объём работы и получены важные научные результаты. Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых российских и международных журналах, рекомендованных ВАК, а также доложены на всероссийских и международных конференциях. Надёжность и **достоверность** научных положений и выводов работы, **их обоснованность** обеспечивается квалифицированным подходом к подготовке экспериментов, выбором адекватных экспериментальных методик, тщательным анализом полученных данных, а также высоким уровнем обсуждения экспериментальных результатов. По оформлению диссертации замечаний практически нет. Количество ошибок минимально.

Научные публикации автора и автореферат полностью отражают содержание диссертации. Научная новизна и актуальность полученных в диссертационной работе результатов не вызывают сомнения

#### **Заключение.**

По своей актуальности, научной новизне, объёму и практической значимости 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), 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

Игуменов Игорь Константинович

Доктор химических наук, специальность 02.00.01 – неорганическая химия, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии летучих координационных и металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного



учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского  
отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), 630090. г. Новосибирск, пр.  
Академика Лаврентьева, 3

Электронная почта: igumen@niic.nsc.ru

Телефон: +7(383)3330554

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

Подпись Игуменова И.К. удостоверяю.

«10» 04 2023 г.

Подпись Игуменова И.К.  
заверяю Герасимо С.А.  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
« 10 » 04 2023 г.

