

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Рябчука Владимира Константиновича на диссертацию Песцова Олега Сергеевича на тему «Резонансная ИК-фотохимия адсорбированных молекул», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Олега Сергеевича Песцова посвящена изучению молекулярных процессов на поверхности твердых тел, инициированных резонансным ИК-возбуждением. Исследования резонансного ИК-возбуждения адсорбированных молекул относительно немногочисленны. Интерес к ним значительно вырос в последние годы, не в последнюю очередь, в связи с общим развитием экспериментальной техники и ее доступностью, что необходимо для проведения экспериментов в этой технически сложной области. Помимо чисто академического интереса, результаты, полученные в работе могут быть использованы при решении проблемы разделения изотопов. Таким образом, актуальность, новизна и практическая значимость диссертационной работы О.С.Песцова не вызывают сомнений.

Диссертация О.С.Песцова построена по схеме, включающей введение, обзор литературы, описание техники и методики экспериментов, главу с описанием и обсуждением экспериментальных результатов и выводы. Объем работы составляет 74 страницы, в том числе, 2 таблицы и 30 рисунков. Список цитированной литературы содержит 80 наименований.

Во Введении представлены обязательные сведения о диссертации, ее структуре и содержании, сформулированы цель и задачи исследования, а также приведены защищаемые положения, что общепринято.

Вместе с тем, основные особенности диссертационной работы О.С.Песцова, становятся понятными уже после ознакомления с Введением, т.е. с первых страниц текста. Во-первых, это выбор объектов исследования, а именно, гетерогенных систем с оксидами металлов в качестве адсорбентов и изотопных смесей озона в качестве одного из адсорбатов. Выбор сделан на основании анализа требований «к системам, где можно было бы ожидать изотопной селективности». В свою очередь, этот анализ был опубликован автором в первой (ссылка 16) из работ, непосредственно относящихся к теме диссертации. Другая особенность работы – это опора на сложную и оригинальную экспериментальную методику (задачи 1 и 2, стр. 5) когда успех работы, в конечном счете, определяется результатами относительно небольшого числа т.н. «решающих экспериментов». В целом работа О.С.Песцова выглядит обоснованным, связным и последовательным продвижением к достижению основной цели, что является несомненным ее достоинством.

В Главе 1 (Обзор литературы) представлен достаточно подробный и хорошо структурированный анализ литературных источников, опубликованных между 1973 и 2021

годами, дающий представление о сути давней проблемы резонансного ИК-возбуждения молекул, в частности, с целью разделения изотопов. Отмечу заметный акцент, сделанный на проблеме диссипации колебательной энергии возбужденных адсорбированных молекул (Раздел 1.4), которая является ключевой для решаемых в диссертационной работе задач. В заключении обзора литературы (Раздел 1.5) приведено подробное обоснование выбора объектов исследования (о чем уже говорилось выше) и обозначен путь к достижению основной цели работы. В целом, эта часть работы производит хорошее впечатление, что является несомненной заслугой автора.

Глава 2 (Техника эксперимента) является важной частью диссертации. Основное внимание автор уделил описанию двух близких по конструкции экспериментальных установок с использованием ИК-Фурье спектрометров Nicolet 510 и IR-Prestige-21. Основные результаты получены на установке, расположенной в Ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества». Она включала ИК-спектрометр исследовательского класса IR-Prestige-21, перестраиваемый ИК-лазер MIRcat Tunable Mid-IR External Cavity Laser System в качестве источника резонансного возбуждения адсорбированных молекул (раздел 2.4), современную, безмасляную (турбоиолекулярный и адсорбционный насосы) вакуумную установку (Раздел 2.3) и низкотемпературную вакуумную кювету (Раздел 2.1). Подчеркну, - автор принимал непосредственное участие в конструировании, изготовлении, сборке и настройке этой уникальной системы. Все это, как и работа с таким непростым адсорбатом как озон (Раздел 2.2) характеризуют О.В. Песцова как искусного экспериментатора и высокомотивированного и упорного в достижении поставленной цели исследователя.

В главе 3, названной автором «Экспериментальные данные», представлены все полученные в работе экспериментальные результаты, а также проведено их обсуждение и интерпретация. Поиск и доказательство проявления ИК-стимулированных резонансных эффектов начинается с исследования методом ИК спектроскопии низкотемпературной адсорбции озона на ряде оксидов (TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , BeO и др. Раздел 3.1). В результате для дальнейшего изучения с использованием ИК-лазерного возбуждения были выбраны три оксида: TiO , CeO_2 и SiO_2 . Вместе с тем, результаты, полученные на этом этапе исследований представляют собой и самостоятельный интерес. В частности, были получены и проанализированы ИК спектры адсорбированного озона (адсорбенты: TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 , ZnO , BeO , цеолиты NaY, MgY, HZSM-5; силикалит-1, Cu-морденит). Было установлено влияние центров адсорбции на положение полосы составного $\nu_1 + \nu_3$ колебания молекул O_3 . (Раздел «Основные результаты»).

Главный результат работы, а именно экспериментальное, на примере системы O_3 - TiO_2 , доказательство того, что резонансное ИК возбуждение, приводит к преимущественному разложению изотопологов озона, на соответствующих частотах поглощения. Этот вывод, сделанный на основании тщательных измерений с последующей обработкой спектров поглощения, автор считает однозначным, с чем я согласен. Вместе с

тем, ожидаемого аналогичного результата для системы O_3 - CeO_2 не удалось получить, поскольку в случае CeO_2 «интенсивность полосы $\nu_1+\nu_3$ на порядок меньше этой же полосы для озона адсорбированного на TiO_2 » (Раздел 3.2. стр.48). Это утверждение показалось мне малосодержательным.

Вопрос: Не являются ли существенные различия в интенсивности полос поглощения озона в системах с диоксидом церия и диоксидом титана тривиальным следствием соответствующих (и, возможно, устранимых) различий в числе молекул озона адсорбированных на образцах CeO_2 и TiO_2 в условиях измерений (давление, температура, процедура напуска озона, особенности предварительной обработки поверхности и др.)?

В разделах 3.3.1. и 3.3.2 описаны попытки обнаружения ИК-селективного эффекта для реакции озонолиза дихлорэтилена на поверхности TiO_2 и SiO_2 соответственно. Результат этих попыток оказался отрицательным. Вместе с тем было показано, что «резонансное лазерное излучение может инициировать процесс озонолиза адсорбированных молекул, который может иметь взрывоподобный характер» (Раздел «Основные результаты»). При этом резонансное инициирование на частоте 1991 см^{-1} наблюдается при существенно более низкой мощности лазерного возбуждения в сравнении с нерезонансным возбуждением (Раздел 3.3.2, стр. 70).

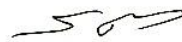
Вопрос: Каковы перспективы использования резонансного инициирования озонолиза адсорбированных молекул для обнаружения ИК-селективного эффекта в исследованных гетерогенных системах, например, путем уменьшения покрытия поверхности озоном и снижения мощности лазерного воздействия с целью сокращения размеров области неселективной (термической, «взрывной») инициации реакций?

Содержательная часть текста диссертации завершается короткими разделами «Основные результаты» и «Выводы». Отмечу, что автору не всегда удавалось четко распределить ценные финальные утверждения по предназначенным для них разделам. Так, например, результат: «Для озона, хемосорбированного на TiO_2 были получены значения частот фундаментального ν_1 и составного $\nu_1+\nu_3$ колебаний для всех восьми смешанных изотопологов молекулы O_3 .» помещен в раздел «Выводы». К сожалению, в тексте диссертации досадно часто встречаются некорректно сформулированные высказывания и их фрагменты, что, по-видимому, является результатом спешки при ее написании. Например, «полоса расщепляется на три максимума» (Раздел 3.3.1, стр.59). Разумеется, подобные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы. Она является целостным научно-квалификационным трудом, в котором получены важные результаты, существенно расширяющие наши представления о стимулированных лазерным ИК-возбуждением процессах на поверхности твердых тел.

Диссертация Песцова Олега Сергеевича на тему: «Резонансная ИК-фотохимия адсорбированных молекул» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-

Петербургском государственном университете», соискатель Песцов Олег Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук,
профессор кафедры фотоники СПбГУ



В.К. Рябчук

28.03.2023