

ОТЗЫВ

официального оппонента Першина Сергея Михайловича на диссертационную работу Бекина Алексея Николаевича «КАРС-диагностика двуокиси углерода при адсорбции в мезопорах: спектроскопическая идентификация и описание поведения сосуществующих фаз», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – «лазерная физика» (по физико-математическим наукам).

Диссертационная работа Бекина А.Н. посвящена развитию КАРС-спектроскопии молекулярных сред, которые адсорбированы в прозрачных мезопористых материалах. Актуальность работы не вызывает сомнений, поскольку применённый автором подход позволяет различать сосуществующие фазы адсорбата в порах, а также впервые количественно измерить их массовые доли. Возможности развитого подхода были продемонстрированы на примере исследования адсорбции двуокиси углерода в мезопористых силикатных стёклах. Изучение адсорбции двуокиси углерода в нанопористых материалах вызывает особый интерес тем, что открываются новые возможности её улавливания, блокировки и транспортировки для захоронения, а также процессами синтеза нанопористых композитов в сверхкритических средах вытеснения углеводородов из горных пород.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, хорошо структурирована и иллюстрирована. Достоверность и оригинальность полученных результатов, а также обоснованность сформулированных защищаемых положений не вызывают сомнений, поскольку опубликованы в ведущих международных журналах с большим значением импакт-фактора. Диссертационная работа содержит аннотацию, введение, четыре главы, заключение, список используемых сокращений, словарь терминов и список литературы. После каждой главы приведены краткие итоги. Объём работы составляет 125 страниц, включая 58 рисунков и 4 таблицы и 177 библиографических ссылок. В словаре терминов отражена вся используемая в диссертации специфическая лексика, необходимая при обсуждении адсорбции в нанопорах.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, доказаны новизна полученных результатов и практическая значимость. Здесь же представлены защищаемые положения, отражены публикации соискателя по теме диссертации и апробации результатов работы на международных конференциях, а также указаны вклад автора и степень достоверности полученных результатов.

Первая глава диссертационной работы является вводной и обзорной. Здесь обсуждаются общие представления о процессах физической адсорбции газов в нанопористых материалах при докритических температурах. Особый интерес уделён адсорбции газов в мезопорах в случае сильного взаимодействия с поверхностью, что включает адсорбцию двуокиси углерода в мезопористых стёклах. Приводится обзор используемых в диссертации подходов к описанию полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации в мезопорах. Далее кратко рассматривается адсорбция в нанопорах при сверхкритических температурах и приводятся уже существующие результаты наблюдения уплотнения двуокиси углерода в силикатных мезопористых материалах вблизи критической температуры. Третий параграф посвящён КАРС-спектроскопии двуокиси углерода в мезопорах. Дана и обсуждается физика явления КАРС, скалярная теория КАРС, используемая в расчёте спектров. Рассмотрены характеристики спектра Q-ветви высокочастотной компоненты ($\sim 1388.3 \text{ см}^{-1}$) дублета Ферми и их вариации в зависимости от фазового состояния двуокиси углерода. Обосновано, что эта спектральная линия являлась индикатором фазового состояния двуокиси углерода в мезопорах. Далее

приведён обзор предшествующих результатов по КАРС-спектроскопии двуокиси углерода в мезопорах, на основании которого делается вывод о применимости неколлинеарной геометрии пучков накачки для решения задач диссертационной работы.

Вторая глава содержит сведения об экспериментальном оборудовании, включая КАРС-спектрометр, а также описание образцов мезопористых стекол и методики обработки и расчёта спектров. Реализованная схема КАРС-спектроскопии соответствует стационарному варианту с широкополосным бигармоническим возбуждением. Особого внимания заслуживает демонстрация возникновения сильной оптической неоднородности образца вблизи давлений капиллярной конденсации. Подчеркивается, что этот процесс весьма важен для учёта изменения уровня сигнала КАРС в зависимости от степени заполнения пор жидкостью.

Третья глава содержит результаты по КАРС-спектроскопии двуокиси углерода в порах мезопористого стекла от субмонослойного покрытия поверхности пор до их полного заполнения жидкой фазой. Показано, что неколлинеарная схема позволила существенно снизить сигнал из свободного объёма, что позволило упростить анализ спектров. В измеренных КАРС-спектрах были выявлены спектральные вклады различных фаз: приповерхностного монослоя, адсорбированных поверх него слоёв и жидкости, а также определены их спектральные характеристики. Далее на основе данных об амплитуде спектральных вкладов было проведено количественное описание каждой из сосуществующих в мезопорах фаз. Это стало возможным благодаря использованию нерезонансного сигнала, обусловленного материалом пористого образца, в качестве опорного сигнала, что позволило учесть изменение уровня КАРС-сигнала, вызванного модификацией дисперсионных свойств образца и его коллимированного пропускания. Важно отметить, что полученные значения величин адсорбции согласуются с результатами других работ по изучению адсорбции в аналогичном мезопористом стекле объёмным методом. Примечательно, что заполнение мезопор жидкостью было охарактеризовано как по ширине её спектрального вклада, так и по её величине адсорбции. Особый интерес представляет развитый автором подход к решению задачи измерения среднего размера мезопор по спектроскопическим данным, что указывает на яркий прикладной аспект результатов работы.

В четвёртой главе представлены и обсуждаются результаты по КАРС-диагностике уплотнения сверхкритической двуокиси углерода в порах мезопористых стёкол вблизи её критической температуры. Продемонстрировано, что плотность флюида в мезопорах можно определить по комбинационному сдвигу. Полученное таким способом значение уплотнения вблизи критической температуры находится в хорошем согласии как с результатами анализа амплитуд спектральных вкладов, так и с результатами других исследований сверхкритической адсорбции двуокиси углерода в мезопористых силикатных стёклах.

В заключении автор кратко формулирует основные итоги проведённой работы, выводы и описание дальнейшего развития и использования реализованного подхода для диагностики адсорбционных явлений.

В качестве замечаний по работе следует отметить следующее:

- 1- свободное изложение выводов работы в форме текстового представления результатов без их разделения на позиции концентрированного значения;
- 2- некоторые экспериментальные результаты, например, КАРС-спектры приведены без указания ошибки измерений (записи), что требует обсуждения немонотонной дисперсии спектральных кривых.

Указанные замечания не умаляют принципиальную и научную значимость диссертационного исследования.

Диссертация «КАРС-диагностика двуокиси углерода при адсорбции в мезопорах: спектроскопическая идентификация и описание поведения сосуществующих фаз» отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.19 – «лазерная физика» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Таким образом, соискатель Бекин Алексей Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – «лазерная физика».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории лазерной спектроскопии Научного центра волновых исследований Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН»

«06» 12 2022 г.

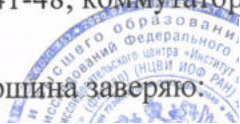
С.М. Першин

Россия, 119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38.

e-mail: pershin@kapella.gpi.ru

тел.: +7(499)135-41-48; коммутатор +7 (499) 503-87-77, доб. 8-58

Подпись С.М. Першина заверяю:



~~Заместитель директора~~
ИОФ РАН
М.Н. Абрашин

06.12.2022