

ОТЗЫВ

официального оппонента Свиридова Александра Петровича 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).

Актуальность темы диссертации. В последние десятилетия изучение адсорбции и поведения молекулярных сред в нанопористых материалах становится всё более актуальным. Нанопористые структуры имеют множество приложений, связанных, например, с катализом, очисткой, детектированием веществ, с созданием новых материалов. Статистические (гравиметрический и объёмный) методы исследования адсорбции не позволяют напрямую измерить степень заполнения поры веществом, а также массовые доли вещества на поверхности и в центральной части объёма пор. Такие задачи представляют большой научный и практический интерес в частности для секвестрации двуокиси углерода в геологических формациях, для сверхкритической хроматографии. Метод когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) позволяет получать информацию, необходимую для решения таких задач. Диссертационная работа Бекина А.Н. посвящена развитию подходов к изучению адсорбции в нанопорах на основе метода КАРС. В качестве объекта исследования была выбрана двуокись углерода в порах мезопористых стёкол. Таким образом избранная тема диссертации является актуальной.

Содержание диссертации. Диссертационная работа Бекина А.Н. состоит из аннотации, введения, четырёх глав, заключения, списка используемых сокращений, словаря терминов и списка цитируемой литературы, содержащего 177 источников. Объём диссертации составляет 125 страниц, содержит 58 рисунков и 4 таблицы.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, а также указаны публикации и апробации по теме работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях, индексируемых в WoS и Scopus, представлялись на 4 международных конференциях.

Первая глава диссертации является обзорной. Она начинается со сведений о физической адсорбции в нанопористых материалах при докритических и сверхкритических температурах. В частности, затрагивается тема адсорбции двуокиси углерода в мезопористых силикатных материалах. Последняя часть главы посвящена непосредственно методу КАРС. Приведены характеристики колебательного спектра на частоте 1388.3 см^{-1} двуокиси углерода, по которому исследовалось её фазовое состояние в мезопорах. Краткий обзор предшествующих работ по стационарной КАРС-спектроскопии двуокиси углерода в порах мезопористых стёкол систематизирован и даёт необходимое представление о потенциальных возможностях развиваемого подхода.

Во второй главе приведено общее описание основных элементов экспериментальной установки, характеристики и оптические особенности используемых образцов мезопористых стёкол, а также изложена методика аппроксимации спектров. В диссертационной работе была реализована стационарная КАРС-спектроскопия с бигармонической накачкой наносекундными лазерными импульсами. При этом неколлинеарная схема сведения лучей накачки позволила локализовать область генерации, что в дальнейшем упростило аппроксимацию и анализ спектров.

В третьей главе представлены результаты КАРС-диагностики адсорбции двуокиси углерода в мезопористом стекле при докритических температурах. Показана возможность различать в порах фазы двуокиси углерода по их комбинационным сдвигам, а также определять их парциальные величины адсорбции. В совокупности это позволило построить изотермы адсорбции, провести оценки ёмкости монослоя, а также диагностировать заполнение пор

жидкостью по механизму капиллярной конденсации. Наглядно продемонстрировано, что нерезонансный вклад мезопористого стекла отражает изменения уровня сигнала КАРС, обусловленные модификацией оптической однородности образца ввиду адсорбции, и является необходимым при количественном анализе фаз адсорбата. Примечателен также представленный подход оценки среднего размера мезопор на основе спектроскопических данных об адсорбате. Таким образом, приведённые результаты демонстрируют информативность метода КАРС для диагностики адсорбции.

Четвёртая глава содержит результаты по КАРС-спектроскопии сверхкритической двуокиси углерода в порах мезопористых стекол вблизи критической температуры. Убедительно показано, что плотность сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах может быть определена как по её комбинационному сдвигу, так и по её спектральным амплитудам.

Заключение представляет собой краткое изложение наиболее значимых результатов диссертационной работы, которые полностью удовлетворяют критерию новизны и практической значимости.

Из наиболее значимых полученных результатов следует отметить следующие:

1. Показана возможность различать в нанопорах методом КАРС первый приповерхностный слой, полимолекулярные слои и жидкую фазу. Разработана методика количественного определения вклада в адсорбцию каждой из этих фаз.
2. Показана возможность оценки размера пор на основании КАРС спектров.
3. Обнаружен эффект уплотнения сверхкритических флюидов в порах вблизи критических значений температуры и давления среды.

Достоверность и обоснованность полученных результатов не вызывает сомнения. Они обеспечиваются статистической обработкой экспериментальных результатов, их подтверждением результатами численных расчетов, использованием нескольких независимых методов измерения. Полученные результаты прошли апробацию публикациями статей в рецензируемых журналах

с высоким рейтингом, а также выступлениями на международных и российских конференциях.

Новизна. Полученные автором диссертации результаты имеют приоритетный характер и являются новыми.

Практическая значимость полученных результатов связана с необходимостью развития методов контроля технологических процессов с использованием сверхкритических флюидов и применением пористых сред в качестве реакторов или фильтров.

Диссертационная работа представляет собой законченное исследование, выполнена на высоком научном уровне, логично структурирована, написана ясным языком. Полученные результаты оригинальны и вызывают научный и практический интерес.

В диссертации обнаружены некоторые недостатки.

1. В ряде случаев в диссертации говорится о расчете КАРС спектров двуокиси углерода, хотя в сущности речь идет о разложении экспериментально измеренного спектра на несколько компонент стандартными методами.
2. В п.1 защищаемых положений выражение "...и давлениях меньше 7 атм..." представляется некорректным, поскольку следовало бы указать диапазон давлений, используемых в экспериментах.
3. В п.2 защищаемых положений используется термин "спектральный вклад", который сначала "появляется", а потом "сужается". Могу предположить, что автор использует сленг, понятный лишь узкому кругу специалистов.
4. В п.3 защищаемых положений фраза "... во всем диапазоне давлений вплоть до полного заполнения пор..." звучит нелогично.
5. В п.4 защищаемых положений говорится о величине уплотнения среды в порах до 50% вблизи критической температуры 31 °С, но при этом не указывается реальный диапазон давлений, при которых этот эффект наблюдался.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной А.Н. Бекиным.

Автореферат диссертации адекватно отражает ее содержание.

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. Ее автор, Бекин Алексей Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – «лазерная физика».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории лазерной химии Института фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

«__» _____ 2022 г. _____ А.П. Свиридов

Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Пионерская, 2.

e-mail: sviridov.a@crys.ras.ru

тел.: +7(495)8510342

Подпись А.П. Свиридова заверяю: