

ОТЗЫВ

научного руководителя к.ф.-м.н. Аракчеева Владимира Генриховича 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 А.Н. Бекина выполнена на кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Работу в лаборатории А.Н. Бекин начал в 2011 году студентом 2 курса специалитета, который впоследствии окончил с красным дипломом, и продолжил её при обучении в аспирантуре, выполнив учебный план и сдав экзамены кандидатского минимума. За время работы в лаборатории А.Н. Бекин проявил себя как высококвалифицированный инициативный исследователь, способный самостоятельно ставить и решать научные задачи, в том числе формировать и реализовывать программу экспериментальных работ и проводить комплексный анализ полученных данных.

Диссертационная работа посвящена развитию спектроскопического подхода на основе метода когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) в направлении диагностики адсорбции молекулярных сред в порах объёмных оптически-прозрачных мезопористых материалов. В рамках работы проведён комплекс исследований, впервые позволивший наблюдать последовательное прохождение стадий адсорбции среды внутри мезопор методами колебательной спектроскопии. Исследования проводились на примере двуокиси углерода и двух типов мезопористых стёкол. При докритических температурах в фокусе внимания было формирование поверхностного монослоя, полимолекулярных слоёв и заполнение пор жидкостью, а при сверхкритических температурах – особенности поведения флюида вблизи критической точки. Полученные в рамках диссертационной работы спектроскопические данные позволили автору определить частоты одного из колебательных переходов для каждой из возникающих в порах фаз. В работе построено описание формирования каждой из этих фаз при увеличении давления, включая количественные оценки их массовых долей при различных условиях. Кроме того, в рамках диссертационной работы количественно охарактеризована величина критического сжатия двуокиси углерода в мезопорах при приближении к критической температуре. Особое место в проведённых исследованиях занимают результаты, показавшие возможность определения диаметра пор по результатам анализа спектральных вкладов.

Первая глава диссертации посвящена описанию явления адсорбции на твёрдых поверхностях, особенностям адсорбции в мезопорах, а также специфике поведения сверхкритических флюидов в условиях нанометровых ограничений пространства. Также в главе представлено общее описание метода КАРС и рассмотрены возможности и существующие на момент начала работ примеры его применения к исследованию подобных объектов. Обсуждаются фундаментальные основы и практические особенности метода КАРС в приложении к объектам, для которых характерно наличие как резонансной, так и нерезонансной составляющих антистоксова сигнала.

Вторая глава посвящена экспериментальной установке и методике анализа получаемых данных. В ней описана использовавшаяся система высокого давления с терморегулированием, представлены характеристики образцов мезопористых стёкол. Подробно рассмотрен КАРС-спектрометр и приведены ключевые параметры источников излучения, оптической схемы сведения лучей, системы отфильтровывания антистоксова сигнала, его разложения в спектр и регистрации. Обосновывается применимость экспериментального оборудования для создания целевых условий для двуокиси углерода и измерения спектров выбранной Q-линии.

В третьей главе представлены результаты исследований адсорбции двуокиси углерода в мезопористом стекле при докритических температурах. Представлены результаты серии экспериментов при различных температурах и давлениях и проведённых расчётов, позволившие определить спектральные характеристики приповерхностного монослоя, полимолекулярных слоёв и жидкой фазы. В главе показано, что спектры этих трёх фаз различаются достаточно, чтобы количественно охарактеризовать присутствие каждой из них в

порах. Проведённые автором дополнительные эксперименты продемонстрировали, что коллимированное пропускание пористых образцов существенно и немонотонно меняется при увеличении адсорбции. Чтобы обойти эту проблему при анализе спектров, автор использовал нерезонансную составляющую КАРС-сигнала, изменяющуюся пропорционально пропусканию, в качестве нормировочной для резонансных вкладов. Этот аспект является выигрышным для КАРС-спектроскопии в сравнении со спонтанным комбинационным рассеянием, где нерезонансного фона нет. Благодаря этому удалось построить изотермы адсорбции, показавшие хорошее согласие с результатами других авторов, измеренными классическим весовым методом. В диссертации представлено подробное рассмотрение возможностей развитого спектроскопического подхода, позволяющего извлекать дополнительную информацию, недоступную для традиционных объёмного и весового методов измерения адсорбции. В этой же главе Алексей Николаевич показал, что из получаемых спектроскопических данных можно извлекать информацию об их характерном размере. Полученная автором оценка согласуется с паспортным значением, что указывает на перспективы развитого в диссертации подхода для определения параметров самих мезопористых матриц.

В четвёртой главе диссертации автор представил результаты комплекса исследований адсорбции сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах разного диаметра. Охарактеризована плотность сверхкритического флюида в порах по двум независимым параметрам: сдвигу колебательного перехода и амплитуде соответствующего спектрального вклада. Полученные двумя способами численные оценки хорошо согласуются друг с другом и показывают значительное, примерно в полтора раза, увеличение плотности флюида при приближении к критической точке. Таким образом, автору удалось продемонстрировать применимость развиваемого им спектроскопического подхода к задачам исследования критических явлений в мезопорах, что является предметом интереса широкого круга исследователей по всему миру.

А.Н. Бекин являлся активным участником восьми исследовательских проектов, поддержанных фондами РФФИ и иными организациями. За время работы в лаборатории зарекомендовал себя как вдумчивый и ответственный исследователь, готовый к проведению длительной скрупулёзной работы во имя получения научного результата. Полученный им опыт экспериментальной и аналитической деятельности, участия в ряде научных конференций, а также преподавания студентам и абитуриентам безусловно заслуживает высокой оценки.

Результаты диссертационной работы являются достоверными и многократно представлялись на международных конференциях. Представленные в диссертации результаты опубликованы в пяти научных статьях, их которых три в журналах из топ-25 системы Истина. Диссертационная работа А.Н. Бекина представляет собой цельный законченный труд и полностью удовлетворяет всем требованиям Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Рекомендую диссертационную работу «КАРС-диагностика двуокиси углерода при адсорбции в мезопорах: спектроскопическая идентификация и описание поведения сосуществующих фаз» Бекина Алексей Николаевича к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.3.19 — «лазерная физика» (по физико-математическим наукам).

Научный руководитель:

кандидат физ.-мат. наук,

научный сотрудник кафедры общей физики и волновых процессов

физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Отзыв составлен 13 июня 2022 года

В.Г. Аракчеев

Подпись В.Г. Аракчеева удостоверяю,

ученый секретарь Ученого Совета физического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

профессор



В.А. Караваев