

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Самарского филиала
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Физического института им П.Н.
Лебедева Российской академии
наук (СФ ФИАН)



В.С. Казакевич

2 июня 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН)

Диссертация «Экспериментальные установки и методы для измерения кинетических констант процессов с участием электронно- и колебательно-возбужденных молекул кислорода и озона и электронно-возбужденных атомов рубидия» по специальности 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики, представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, выполнена Торбиным Алексеем Петровичем в Самарском филиале ФГБУН Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН) и ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет) на кафедре физики.

Соискатель, Торбин Алексей Петрович, 1991 года рождения, в 2014 году окончил Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева по специальности «Проектирование и производство радиоэлектронных средств». С 2010 года работает в СФ ФИАН, в настоящее время в должности инженера лаборатории химических и электроразрядных лазеров.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, Аязов Валерий Николаевич, работает в должности главного научного сотрудника Самарского университета и, по совместительству, в должности ведущего научного сотрудника СФ ФИАН. Тема диссертационной работы и научный руководитель утверждены Ученым советом СФ ФИАН, протокол №8 от 13 сентября 2017 года.

По результатам рассмотрения диссертации Торбин А.П. «Экспериментальные установки и методы для измерения кинетических констант процессов с участием электронно- и колебательно-возбужденных молекул кислорода и озона и электронно-возбужденных атомов рубидия», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики, на заседании Ученого Совета СФ ФИАН, протокол №2 от 5 июня 2018 года, принято следующее заключение.

1. Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа является *завершенной*.

Тема диссертационной работы признана *актуальной*. Актуальность темы диссертации определяется недостатком известных кинетических констант быстропротекающих процессов с участием активных форм кислорода и электронно-возбужденных атомов рубидия, и необходимостью в создании экспериментальных установок и методов для их измерения.

Активные формы кислорода (АФК), такие как колебательно-возбужденные молекулы синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta, v)$ и озона, а также атомы кислорода O , обладают высокой реакционной способностью, в связи с этим процессы с их участием трудно поддаются экспериментальному изучению. Такие процессы играют важную роль в формировании озонового слоя в земной атмосфере, в деактивации молекул $O_2(a^1\Delta)$ в электроразрядном кислородно-йодном лазере, в плазменно-индуцированном горении топливно-воздушных смесей и многих других. В этих системах $O_3(v)$ формируется при рекомбинации атомов кислорода в присутствии избытка молекулярного кислорода в процессе $O + O_2 + M \rightarrow O_3(v) + M$. Несмотря на высокую активность исследователей работающих в этом направлении, остаются слабоизученными огромное число реакций с их участием АФК, по многим из них отсутствуют основные кинетические константы.

Лазер на парах рубидия с оптической накачкой обладает рядом преимуществ: высокое качество пучка, большой коэффициент преобразования энергии накачки в лазерное излучение, легкая масштабируемость. Однако его дальнейшее развитие осложняется обнаруженным эффектом, при котором активная среда лазера деградирует со временем, тем самым резко снижая КПД. Для объяснения данного эффекта следует точно определить отсутствующие в литературе кинетические константы процессов взаимодействия $Rb(6P)$ с газами-разбавителями метаном и этаном. Данная задача сопровождается необходимостью в разработке методики и создании экспериментальной установки, в которой генерация активных частиц и регистрация их относительных концентрационных профилей должна осуществляться быстрее радиационного времени жизни $Rb(6P)$, равного 0,1 мкс.

В диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Разработать метод и создать экспериментальную установку для регистрации относительных концентраций озона с временным разрешением не более 1 мкс и отношением сигнал/шум ≥ 10 и измерить кинетические константы процессов колебательно-возбужденного озона с $O_2(a)$, O и CO .
2. Создать экспериментальную установку для измерения концентраций колебательно-возбужденного синглетного кислорода $O_2(a, v)$ методом эмиссионной спектроскопии с временным разрешением не более 1 мкс и измерить константы скорости процессов колебательной релаксации $O_2(a, v) + CO_2 \rightarrow O_2(a, v - 1) + CO_2$.
3. Создать экспериментальную установку для исследования кинетики электронно-возбужденных атомов рубидия в присутствии молекул водорода, метана и этана с временным разрешением не более 10 нс с непрерывным обновлением газовой смеси в измерительной ячейке. Разработать методы определения коэффициентов ветвления для реакционного и релаксационного каналов продуктов данных реакций. Измерить константы скорости процессов атомов рубидия $Rb(6P)$ с H_2 , CH_4 и C_2H_6 , а также коэффициенты ветвления каналов продуктов реакции.

2. **Достоверность** полученных автором результатов подтверждается воспроизводимыми результатами экспериментов, физической адекватностью используемых численных моделей и согласованностью экспериментальных результатов с существующими общепринятыми моделями.

3. **Диссертация соответствует** п.5 и п.8 области исследования паспорта

специальности 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики.

4. В рамках диссертационной работы получены результаты, обладающие научной новизной и выносимые на защиту:

1. Экспериментальная установка и метод для определения констант скорости реакций с участием колебательно-возбужденного озона $O_3(v)$, основанный на измерении абсолютных концентраций озона в фотолизной зоне, с использованием время-разрешенной абсорбционной УФ спектроскопии. Коэффициент ветвления химического канала продуктов реакции $O_3(v \geq 2) + O(^3P) \rightarrow 2 O_2$ равен $0,81 \pm 0,13$.
2. Реакция синглетного кислорода $O_2(a)$ с колебательно возбужденной молекулой озона $O_3(v \geq 2)$, образованной в рекомбинационном процессе $O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3(v \geq 2) + O_2 + M$, является основным каналом потерь электронного возбуждения в электроразрядном кислородно-йодном лазере.
3. Метод определения коэффициентов ветвления для химического γ_M^{ch} и релаксационного γ_M^{rel} каналов продуктов реакций электронно-возбужденных атомов рубидия $Rb(6^2P)$ с компонентами $M=H_2, CH_4$ и C_2H_6 , основанный на детектировании интенсивностей излучения атомов рубидия на переходах $6^2P \rightarrow 5^2S$ и $5^2P \rightarrow 5^2S$, индуцируемых последовательностью лазерных импульсов возбуждения, и зондирования на частоте перехода $6^2P \leftarrow 5^2S$. Значения коэффициентов ветвления составляют: $\gamma_{H_2}^{rel} = 0,79 \pm 0,05$; $\gamma_{H_2}^{ch} = 0,21 \pm 0,03$; $\gamma_{CH_4}^{rel} = 0,98 \pm 0,05$; $\gamma_{CH_4}^{ch} = 0,04 \pm 0,03$; $\gamma_{C_2H_6}^{rel} = 0,92 \pm 0,05$; $\gamma_{C_2H_6}^{ch} = 0,10 \pm 0,03$.
4. Измеренные значения констант скорости процессов:

$O_2(a, v=1) + CO_2 \rightarrow O_2(a, v=0) + CO_2$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с};$
$O_2(a, v=2) + CO_2 \rightarrow O_2(a, v=1) + CO_2$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с};$
$O_2(a, v=3) + CO_2 \rightarrow O_2(a, v=2) + CO_2$	$(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с};$
$O_3(v) + CO \rightarrow O_3 + CO$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с};$
$Rb(6P) + H_2 \rightarrow \text{продукты}$	$(7,05 \pm 0,17) \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с},$
$Rb(6P) + CH_4 \rightarrow \text{продукты}$	$(6,13 \pm 0,14) \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с},$
$Rb(6P) + C_2H_6 \rightarrow \text{продукты}$	$(8,08 \pm 0,11) \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}.$

5. Полнота изложения результатов работы в публикациях.

Соискатель имеет 26 опубликованных работы по теме диссертации, в том числе 11 публикаций в научных журналах из списка ВАК РФ, 15 работ в материалах и трудах Международных и Всероссийских конференций. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержащиеся в диссертации научные результаты, а также основные аспекты их практического применения. Все результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично, либо при его определяющем личном участии. Диссертационная работа Торбина А.П. соответствует требованиям, установленным пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней.

Работы, опубликованные в ведущих международных и Российских журналах, приведены в списке:

1. Torbin, A. P. Collisional relaxation of $O_2(a^1\Delta, v = 1, 2, 3)$ by CO_2 / A. P. Torbin, A. A. Pershin, A. M. Mebel, M. V. Zagidullin, M. C. Heaven, V. N. Azyazov // Chemical Physics Letters. – 2018. – V. 691. – P. 456–461.
2. Торбин, А. П. Релаксация колебательно-возбужденного озона на CO / А. П. Торбин, А. А. Першин, А. М. Мебель, В. Н. Азязов // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2018. – № 3. – С. 3-8.
3. Першин, А. А. Релаксация $O_3(v)$ на CO / А. А. Першин, А. П. Торбин, В. Н. Азязов // Физическое образование в вузах. – 2018. – Т. 24, № 1С. – С. 83-84.

4. Azyazov, V. N. Product channels of the reactions of $\text{Rb}(6^2\text{P})$ with H_2 , CH_4 and C_2H_6 / V. N. Azyazov, A. P. Torbin, A. M. Mebel, S. M. Bresler, M. C. Heaven // *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. – 2017. – V. 196. – P. 46-52.

5. Azyazov, V. N. Removal of $\text{Rb}(6^2\text{P})$ by H_2 , CH_4 and C_2H_6 / V. N. Azyazov, A. P. Torbin, S. M. Bresler, A. M. Mebel, M. C. Heaven // *Optics Letters*. – February 15, 2016. – V. 41, №. 4. – P. 669-672.

6. Торбин, А. П. Тушение колебательно возбужденного синглетного кислорода $\text{O}_2(a^1\Delta, v)$ на CO_2 / А. П. Торбин, В. Н. Азязов // *Физическое образование в вузах*. – 2016. – Т. 22, № 1С. – С. 80-81.

7. Azyazov, V. N. Kinetics of Oxygen Species in an Electrically Driven Singlet Oxygen Generator / V. N. Azyazov, A. P. Torbin, P. A. Mikheyev, A. A. Pershin, M. C. Heaven // *Chem. Phys.* – 2015. – V. 463. – P. 65-69.

8. Першин, А. А. Эффект неполного восстановления озона в присутствии активных форм кислорода / А. А. Першин, А. П. Торбин, М. С. Хэвен, В. Н. Азязов // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. – 2015. – Т. 12 – С.74–82.

9. Азязов, В. Н. Механизм деактивации синглетного кислорода в электроразрядном кислородно-иодном лазере / В. Н. Азязов, П. А. Михеев, А. А. Першин, А. П. Торбин, М. С. Хэвен // *Квантовая электроника*. – 2014. – Т. 44, № 12. – С. 1083-1084.

10. Торбин, А. П. Регенерация озона в смеси $\text{O}-\text{O}_2-\text{O}_3$ / А. П. Торбин, В. Н. Азязов, А. А. Першин // *Изв. Самарского научного центра РАН*. – 2014. – Т. 16, № 4. – С.17-21.

6. **Апробация работы** проводилась на международных и всероссийских конференциях и семинарах:

- 21th International Symposium on High Power Laser Systems and Applications (Гмунден, Австрия, 05.09.16-09.09.16)
- 20th International Symposium on High Power Laser Systems and Applications (Чэнду, КНР, 25.08.14-29.08.14)
- 17th International Conference "Laser Optics" (Санкт-Петербург, 27.06.16-01.07.16)
- Симпозиум: Оптика и биофотоника Saratov Fall Meeting 2017 (г. Саратов, 26.09.2017-29.09.2017)
- V всероссийская молодёжная конференция по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики (Москва, 10.11.13-15.11.13)
- Конференция-конкурс молодых физиков 2016 (ФИАН, Москва, 2 марта 2016)
- Конференция-конкурс молодых физиков 2018 (ФИАН, Москва, 5 марта 2018)
- а также на Всероссийском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (СФ ФИАН, Самара) в 2013, 2014, 2015, 2017 годах.

7. **Теоретическая значимость работы** соискателя состоит в том, что впервые полученные в диссертации кинетические константы процессов с участием синглетного кислорода, колебательно-возбужденного озона и электронно-возбужденного атома рубидия могут быть использованы при моделировании физики и химии атмосферы, кислородно-йодных лазеров, плазмы и горения для точного описания протекающих процессов, а также на этапе проектирования новых устройств, использующих в своей работе кислород или рубидий.

8. **Практическая значимость работы** состоит в том, что результаты, полученные на созданных экспериментальных установках, находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными и результатами кинетического моделирования, что указывает на целесообразность использования представленных вариантов компоновки и сборки установок для решения аналогичных научно-исследовательских задач. Обнаруженный эффект неполного восстановления озона и описанный механизм дезактивации синглетного кислорода в присутствии $\text{O}_3(v)$ необходимо учитывать при построении концентрационных профилей озона по высоте атмосферы. Полученные

значения констант скорости суммарной убыли Rb(6P) на H_2 , CH_4 и C_2H_6 необходимы для нахождения времени обновления активной среды лазера на парах щелочных металлов с оптической накачкой.

Диссертация имеет четкую структуру, написана понятным и грамотным языком, хорошо оформлена. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, в которой представлено решение научных задач, имеющих существенное значение для развития лазерной физики и физики атмосферы, а именно описан механизм дезактивации синглетного кислорода в электроразрядном кислородно-йодном лазере, измерены кинетические константы процессов в активной среде лазера на парах рубидия, а также обнаружен эффект неполного восстановления озона в присутствии атомов и молекул кислорода.

По научной новизне, практической значимости и объему результатов диссертационная работа Торбина А.П. удовлетворяет требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертация «Экспериментальные установки и методы для измерения кинетических констант процессов с участием электронно- и колебательно-возбужденных молекул кислорода и озона и электронно-возбужденных атомов рубидия» Торбина Алексея Петровича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики.

Заключение принято на заседании Учёного Совета Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 7 членов Ученого совета СФ ФИАН. Результаты голосования: «за» - 7 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел., протокол № 2 от 5 июня 2018 г.

Учёный секретарь СФ ФИАН, д.т.н.



С.И. Ярьско