

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Рубцова Ивана Андреевича «Исследование динамики размеров наночастиц конденсированного углерода при детонации энергетических материалов методом малоуглового рентгеновского рассеяния»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Открытие новых аллотропных модификаций углерода (фуллеренов, нанотрубок, наноалмазов, луковичной формы углерода, графенов), реализация разнообразных методов синтеза таких структур и демонстрация возможностей их эффективного применения привело в последние 10-15 лет к тому, что материаловедение углеродных наноструктур стало одним из наиболее динамично развивающихся направлений науки о материалах.

Среди указанных углеродных наноструктур алмазные кристаллические наночастицы, приоритет технологии получения которых методом динамического синтеза непосредственно из атомов углерода взрывчатых веществ принадлежит России, становятся все более востребованным на мировом рынке коммерческим продуктом.

Расширение областей применения таких алмазных наночастиц, так называемых детонационных наноалмазов (ДНА), требует понимания механизмов формирования и роста нанокристаллов в термодинамически неравновесных условиях и, как следствие, разработки экспериментальных методов изучения процессов кристаллизации наночастиц из атомов углерода. Задача исследования процесса роста нанокристаллов непосредственно в процессе детонации энергетических материалов является сложной и в научном и в техническом отношении. Как известно, изучение малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) позволяет определить, как характерный размер наночастиц, так и их фрактальную размерность, а также тип структурной агрегации. Изучение динамики процесса формирования наночастиц непосредственно при детонации энергетических материалов (ЭМ) при введении излучения в камеру синтеза открывает уникальную экспериментальную возможность получения ответов на ряд принципиальных вопросов о физико-химических механизмах формирования наноразмерных структур с той или иной формой гибридизации электронных оболочек атомов углерода - sp , sp^2 sp^3 .

Сказанное определяет **актуальность** темы диссертационной работы – исследование динамики размеров конденсированного углерода при детонации ЭМ разного диаметра по измеренным распределениям МУРР.

Сформулированные задачи включали разработку экспериментального подхода для регистрации динамики МУРР, собственно экспериментальные исследования для измерения динамики угловых распределений МУРР при детонации зарядов ЭМ диаметром до 40 мм с субнаносекундной экспозицией, разработку численных моделей обработки экспериментальных данных и, наконец, установление кинетики процесса конденсации углерода на основе временной зависимости размеров конденсированных углеродных частиц.

В целом выбранные для изучения вопросы хорошо аргументированы, представляются актуальными, последовательность изложения результатов в диссертационной представляется логичной и обоснованной.

Текст диссертационной работы И.А.Рубцова включает введение, четыре главы, заключение, список используемых сокращений и список литературы (138 наименований), имеет общий объем 118 страниц, в том числе 53 рисунка.

Построение текста диссертации традиционное.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, приведены доводы, иллюстрирующие новизну полученных результатов и их практическую ценность, обоснован метод исследований, сформулированы четыре основных результата и положения, выносимые на защиту.

В первой главе, представляющей собой литературный обзор, кратко рассмотрена история синтеза наноалмазов из энергетических материалов, обоснована методика применения МУРР с использованием синхротронного излучения, сделан вывод о возможной двухуровневой модели описания структуры конденсированных углеродных частиц, получаемых при детонации ЭМ. Опираясь на анализ экспериментальных данных, полученных ранее с использованием синхротронного излучения в России и в США, автор обосновывает идею необходимости изучения динамики интенсивности МУРР как метода исследования кинетики роста частиц в процессе конденсации углеродной фазы после детонации ЭМ.

Во второй главе рассмотрены основные параметры экспериментальной станции «Экстремальное состояние вещества» для исследования быстропротекающих процессов с использованием синхротронного излучения (СИ). Описан экспериментальный подход, позволяющий исследовать динамику процесса конденсации углерода при детонации зарядов ЭМ диаметром до 40 мм. Приведены результаты экспериментов, иллюстрирующие временной диапазон изменения угловых распределений МУРР.

Результатами, приведенными **в третьей главе** диссертации, автор доказывает возможность применения метода МУРР при использовании полихроматического излучения. Такой подход являлся вынужденным, поскольку достижимая на установке интенсивность монохроматического излучения при измерении рассеяния (МУРР) существенно (на порядки

величины) меньше, чем в прямом пучке. Приведенные экспериментальные данные (рис.33, 34), численные модели восстановления временных изменений и анализ возможных погрешностей, приведенные в этой главе, показали возможность определения динамики изменения размеров частиц в ходе конденсации после детонации ЭМ.

В четвертой главе приведены экспериментальные результаты, иллюстрирующие кинетику изменения размеров частиц в ходе конденсации углеродной фазы после детонации ЭМ. С использованием, изложенного в третьей главе метода обработки экспериментальных данных автор предлагает двухстадийный механизм конденсации углерода с образованием наночастиц и их кластеризации.

В заключении сформулированы основные результаты исследования.

Представляется, **что к основным научным результатам**, полученным в диссертационной работе, следует отнести предложенный и экспериментально проверенный метод динамической регистрации угловых распределений МУРР (названное автором «дифракционное кино») с разрешением в доли наносекунд и предложенный двухэтапный механизм формирования конденсированной фазы.

Не вызывает сомнений **практическая значимость** как развитого метода, так и полученных результатов. Это подтверждается передачей рекомендаций по технологии динамического синтеза алмазных наночастиц в АО «ГосНИИмаш» и предложениями концепции станции по регистрации МУРР на источнике СИ ЦКП «СКИФ».

Насколько известно из публикаций, экспериментальными возможностями изучения формирования конденсированной фазы непосредственно в процессе динамического синтеза обладает весьма ограниченное число научных коллективов в мире, что иллюстрирует сложность и неординарность экспериментальных установок для таких исследований. По-видимому, основным научным конкурентом, имеющим соответствующее оборудование и проводящий аналогичные исследования, является объединенный коллектив исследователей из национальных лабораторий в Аргоннской национальной лаборатории (США). Этот факт иллюстрирует сложность поставленных и решенных в диссертации экспериментальных задач.

Неординарный экспериментальный подход потребовал аргументации, доказывающей **обоснованность и достоверность научных положений и выводов**. В частности, для экспериментального подтверждения возможности использования «эффективной энергии» (стр.70), полученные автором расчетные результаты сопоставлены с измерениями на специализированной станции «БиоМУР» НИЦ «Курчатовский институт» (рис.39 и рис.40). Хорошее согласие экспериментальных результатов подтвердило идею автора о возможности использования полихроматического излучения. Достоверность полученных результатов

подтверждается также подробным анализом возможных методических погрешностей (стр. 88-91).

Положительно оценивая работу И.А.Рубцова в целом, нельзя не высказать ряд замечаний и вопросов.

1. В формулировке четвертого положения, выносимого на защиту (стр.9), утверждается, что «в первой фазе формирования конденсированного углерода формируются частицы и начальные кластеры», а во второй – происходит «дальнейший рост кластеров, при этом размер частиц практически не меняется». При этом автор не приводит никаких прямых экспериментальных доказательств (например, данных просвечивающей электронной микроскопии), которые бы подтвердили модель структуры кластера, представленную на рис. 48.

2. Предложенная двухстадийная модель формирования (наночастица – кластер), ссылка [128] в списке литературы, аналогична предложенной в работе *Erik B. Watkins et al. Evolution of Carbon Clusters in the Detonation Products of the Triamino-trinitro-benzene (TATB)-Based Explosive PBX 9502. J.Phys.Chem. v.121, p.23129-23140 (2017)*, ссылка [93] в списке литературы (стр.113). Однако в диссертации автор никак не анализирует сходство и/или различие предложенных моделей.

3. Обосновывая актуальность исследований, на стр. 6 диссертации и стр. 4 автореферата автор, со ссылкой на опубликованные работы, говорит об удивительном факте увеличении размеров алмазных наночастиц после их химической очистки. Однако в выводах в заключении диссертации никак не отражено подтверждает или опровергает этот факт предложенная в диссертации модель формирования углеродной наночастицы.

4. Нельзя считать удачной формулировку научной новизны (стр. 8 диссертации и стр.5 автореферата) «динамика размеров превышает зону химической реакции». По-видимому, автор имел в виду, что время формирования конденсированной углеродной фазы превосходит время химического превращения вещества.

5. Текст диссертации содержит много грамматических и стилистических погрешностей, вряд ли допустимых в научной работе: «амплитуда сигнала очень маленькая», в «этих ЭМ мало алмаза» (стр. 57); «частица имеет сферическую форму радиуса R», «МУРР от реального (?) спектра» (стр.62). На стр. 75. неожиданно появляется термин «аэрогель».

Отмеченные недостатки не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы Рубцова И.А., представляющую собой завершённое научное исследование, выполненное на актуальную научную тему, на современном научном уровне и содержащее новые научные результаты. Полученные результаты являются достоверными и научно

обоснованными, что подтверждается публикациями в научных журналах. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа «Исследование динамики размеров наночастиц конденсированного углерода при детонации энергетических материалов методом малоуглового рентгеновского рассеяния» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426), а ее автор, Рубцов Иван Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Вуль Александр Яковлевич

доктор физико-математических наук, профессор
специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния
заведующий лабораторией физики кластерных структур
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
(ФТИ им. А.Ф. Иоффе)
194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26
Тел. +7 812 292 71 07,
Электронная почта: AlexanderVul@mail.ioffe.ru



Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Вуля А.Я. заверяю

Ученый секретарь ФТИ им.А.Ф.Иоффе

М.И.Патров

22.11.2021 г.

