

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Бронского Василия Сергеевича тему:
«Определение примесей углерода и водорода в силикатах методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) с использованием численного моделирования»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Метод масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) широко используется для определения элементов с малыми атомными номерами (таких как Н, С и др.), редких элементов и их изотопов в земных и внеземных образцах. Однако в количественном МСВИ анализе на результаты определения оказывает влияние матричный эффект, поэтому, как правило, приходится использовать стандартные образцы с матрицей, соответствующей анализируемому образцу. В случае же анализа образцов с одно- или двухэлементным составом матрицы используют экспериментально полученные коэффициенты распыления и ионизации элементов и факторы относительной чувствительности. Для образцов со сложным многоэлементным составом матрицы оценить значения этих коэффициентов является весьма трудной задачей. Особая проблема возникает в космохимии при изучении процессов распыления поверхностей космических тел. Целью диссертационной работы В.С. Бронского являлось определение примесей углерода и водорода в силикатах методом МСВИ на основе исследования и теоретического моделирования процессов распыления и ионизации. Поставленная цель работы, несомненно, актуальна и представляет большой теоретический и прикладной интерес, особенно с точки зрения развития метода МСВИ для определения элементов-примесей в образцах силикатов различного состава, имеющих земное и внеземное происхождение.

Материал диссертации изложен на 126 страницах печатного текста, содержит 32 рисунка и 14 таблиц. Список используемой литературы содержит 143 наименования.

Во введении обоснована актуальность исследования, определены цель и основные задачи диссертации. Сформулированы научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре (Глава 1) систематизированы публикации, посвященные рассмотрению процессов распыления и ионизации, лежащих в основе метода МСВИ и взаимодействия потоков ионов с твердыми телами. Сделан

вывод, что на данный момент МСВИ является приоритетным локальным методом анализа для решения задач взаимодействия потока ионов с силикатами. Также рассмотрены программы, основанные на методе Монте-Карло, в применении к решению задач взаимодействия потока ионов с твердыми телами. Отмечено, что в настоящее время для этих целей наиболее актуально использование программы SRIM. Однако ее применение для кристаллических мишеней должно сопровождаться дополнительными вычислениями с использованием комплекса SUSPRE. Сделан вывод, что необходима оценка данных моделей с помощью статистических методов для сравнения и проверки на устойчивость к вариациям входящих в них параметров. Подчеркивается, что одной из задач исследования является моделирование эффектов перераспределения изотопов некоторых элементов в процессе распыления поверхностей космических тел под воздействием ионов H^+ .

В первой части второй главы диссертации рассмотрено применение метода МСВИ для изучения распределения углерода в силикатах. Для количественной оценки содержания определяемого элемента предложено использование такого параметра, как коэффициент ионизации распыляемых атомов, который зависит от множества факторов и может меняться более чем на порядок в зависимости от химического состава и структуры образца. В этом случае для учета матричного эффекта при определении концентрации углерода в образцах силикатных стекол методом МСВИ предложен параметр NBO/T , соответствующий структуре и составу матрицы силикатных стекол. Эта величина представляет собой отношение числа немостиковых атомов кислорода к числу тетраэдрически координированных ионов кремния и алюминия и позволяет учитывать влияние всех пороодообразующих элементов, входящих в состав матрицы. Показано что зависимость параметра $\beta_i^{\pm}/I_i^{reg}$ (отношения коэффициента ионизации углерода к значению вторичного ионного тока углерода) от NBO/T линейна и для каждой группы экспериментальных данных получены тангенсы угла наклона соответствующих прямых (k), характеризующие влияние матричного эффекта. Полученные зависимости фактически являются градуировочными характеристиками для определения коэффициента ионизации, а в дальнейшем и количественной оценки концентрации примеси углерода в силикатном образце для данного прибора МСВИ и условий эксперимента (параметров первичного пучка). Данный способ применен для количественной оценки параметра $\beta_i^{\pm}/I_i^{reg}$ для примеси углерода в образце силикатного стекла метеорита Челябинск и может быть использован для количественной оценки содержания углерода в образцах силикатных стекол.

Во второй части главы (раздел 2.2) предложен новый программный модуль, позволяющий в автоматическом режиме структурировать полученные результаты МСВИ в виде трехмерного массива данных. На примере анализа образца силикатного стекла метеорита Челябинск построены трехмерные распределения 1H

и ^{12}C по глубине до 65 мкм. Отмечено пространственное совпадение распределения ^1H и ^{12}C , что может указывать на наличие углеводов в составе образца силикатного стекла метеорита Челябинск. Гипотеза о наличии углеводов также была высказана ранее в литературе при исследовании этого же метеорита методом синхронной флуориметрии.

Следующая глава 3 посвящена сравнению экспериментальных результатов исследований методом МСВИ по распределению железа (^{54}Fe), имплантированного в кристаллический кремний и аморфный SiO_2 , после их взаимодействия с потоком ионов (H^+ и He^+) без и с последующим отжигом при 900°C . Показано, что изменение положения максимума распределения атомов железа в кристаллическом кремнии после облучения протонами и ионами гелия хорошо коррелирует с рассчитанным максимумом распределения радиационных дефектов. Сделаны вывод о возможности образования силицидов железа в кристаллическом кремнии и предположение о модификации минеральных фаз на поверхности Луны и других космических тел под действием космических лучей и солнечного ветра. Однако такое предположение неочевидно, поскольку имеет место изменение распределения железа в кристаллическом кремнии, а не в силикатных породах (хотя в названии главы упоминаются именно силикаты, а реально эксперименты проводились с кристаллическим кремнием). К тому же такое изменение распределения железа наблюдается еще и при отжиге (900°C), что отсутствует на поверхности Луны.

В главе 4 сделано предположение, что в процессе облучения имеет место разрушение кристаллической решетки и аморфизация кристаллического кремния. Проведено моделирование процесса пространственного фракционирования изотопов элементов при ионной имплантации в различные силикаты (Si , SiO_2 , Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4) и выделено три группы элементов, отличающихся эффектами фракционирования.

С помощью компьютерного моделирования проведено теоретическое исследование зависимости процесса распыления ледяных поверхностей под воздействием ионов H^+ в приложении к спутникам Юпитера. Разработана модель перераспределения изотопов водорода (H , D) во времени в процессе распыления вещества с поверхностей спутников Юпитера под воздействием ионов H^+ в зависимости от их плотности потока. Показано значимое изменение изотопного состава водорода молекул воды, в процессе распыления с поверхности спутников.

К работе можно сделать ряд замечаний:

1. В целом раздел 2.1.1. диссертационной работы написан неудачно. Нечетко описан в этом разделе процесс определения содержания углерода в силикатных стеклах, хотя в заголовке раздела написано об этом. Из текста неясно, каким образом были использованы для расчетов примеси углерода в

стеклах рассчитанные коэффициенты распыления углерода и полные коэффициенты распыления, приведенные в табл.7. Хорошо было бы привести хотя бы один полный расчет с использованием предложенных формул.

2. На рис.7 приведены значения параметров NBO/T не только из табл. 4, как написано в подписи под рисунком, но и из таблиц 3 и 5. Нет объяснения вставки на рисунке, к которому направлена стрелка. Такое объяснение появляется только через 6 страниц текста в другом разделе, но нет объяснения, что на вставке прямые не параллельны, как для случаев других силикатов, а сходятся при малых значениях параметров NBO/T.
3. В тексте вообще нет ссылки на рис.7. Написанная ссылка на рис.7 в тексте диссертации относится к рис.8. Похоже, что вместо ссылки на рис 10 должно быть написано рис.7. В уравнении (20) нет обозначения величины J_s .
4. На с.61 раздела 2.2 перепутаны описания кривых, изображенных на рис.14, на с.72 раздела 3.1.1 неверно указаны номера рисунков, на с.73 пунктирная кривая почему-то отнесена к рис.2, а не к рис.18.
5. В названии главы 3 написано о взаимодействии силикатов с O_2^+ , хотя в тексте речь идет о термическом отжиге кристаллического кремния и аморфного диоксида кремния, которые не относятся к силикатам.
6. На рис.20 приведены данные о внедрении изотопов ^{54}Fe и ^{56}Fe в кристаллический кремний, хотя в описании эксперимента (глава 3) речь идет только о внедрении изотопа ^{54}Fe .
7. Сама модель аморфизации, о которой идет речь в выводах диссертации (п.5), представлена не четко. В модели уже заложен процесс аморфизации, который зависит от времени воздействия и энергии облучающих протонов, что приводит к увеличению проективного пробега ионов в твердом теле. В главе 4.2 рис.23 обозначен как рис.22., на котором вставка очень мелкая, а текст на ней невозможно прочесть.
8. На рис. 5 автореферата диссертации нет описания рис 5б.
9. В тексте автореферата имеются ссылки (цифровые) на цитированные работы, которые сами не приведены (например, на с.17 и 20).

Несмотря на высказанные замечания, они не влияют на общую положительную оценку работы и не отражаются в целом на основных положениях научной новизны, практической значимости полученных результатов и выводов из всего исследования.

Диссертация Бронского В.С. является полноценной и законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании численного моделирования процессов распыления и ионизации проведено локальное определение примесей углерода и водорода в силикатах методом масс-спектрометрии вторичных ионов, а также изучено распределение элементов и изотопов в объектах земного и внеземного происхождения. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

Диссертация Бронского В.С. отвечает паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842. Автор диссертации – Бронский Василий Сергеевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент:
главный научный сотрудник
кафедры лазерной химии
химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
доктор химических наук,
профессор

 ЗОРОВ Н.Б.

Зоров Никита Борисович
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,
химический факультет, тел.8-495-939-36-35, e-mail: zorov@laser.chem.msu.ru

Декан химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
академик РАН

  ЛУНИН В.В.