

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию БРОНСКОГО Василия Сергеевича «Определение примесей углерода и водорода в силикатах методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) с использованием численного моделирования», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Актуальность темы исследования

Диссертационное исследование, выполненное В.С. Бронским, посвящено актуальной теме - развитию метода количественной вторично-ионной масс-спектрометрии (МСВИ), как одного из мощных методов аналитической химии.

Одной из нерешенных проблем в количественном анализе твердых тел методом МСВИ является недостаточное развитие физических моделей, описывающих ионизацию вторичных атомных частиц, эмитированных из образца в процессе его распыления под потоком первичных ионов. Причиной этого является чрезвычайная сложность описания процессов обмена электронами между эмитированной атомной частицей и областью взаимодействия первичного пучка с твердым телом. Вероятности образования вторичных ионов сильно зависят от пары «мишень - примесь», что не позволяет непосредственно связывать величину сигнала аналитического иона с концентрацией атомов в анализируемой мишени. Вследствие этого в настоящее время количественный МСВИ анализ нельзя выполнять, опираясь непосредственно на модели вторично-ионной эмиссии «из первых принципов». Количественный МСВИ анализ примесей проводится с использованием внешних образцов сравнения (эталонов), представляющих собой приготовленную идентичную анализируемой беспримесную матрицу, в которую анализируемая примесь вводится в заранее заданном количестве различными методами (в частности методом ионной имплантации). Этот метод количественного анализа позволяет проводить анализ с высокой точностью, но он имеет много ограничений, а приготовление большого

количества образцов сравнения является дорогостоящей процедурой. Представленные в работе автора результаты относятся к вопросам развития физических основ количественного МСВИ анализа, являются новыми и важными, что определяет актуальность данной работы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Основные выводы и рекомендации, представленные автором, достаточно обоснованы. Диссертант использует различные методы научного исследования (в частности численное моделирование, метод статистического анализа и др.), опирается на результаты анализа открытых отечественных и зарубежных статей и публикаций научных центров и высших учебных заведений. В первой главе, являющейся обзором литературы, рассматриваются основные механизмы распыления и последующей ионизации в процессе МСВИ анализа, а также теоретические основы количественного МСВИ анализа. Автором проведена большая работа по анализу теоретических моделей определения коэффициентов и факторов относительной чувствительности (КОЧ, ФОЧ) и коэффициентов распыления, а также по обзору существующих программ для визуализации результатов МСВИ анализа. Обсуждены сильные и слабые стороны существующих моделей. Список использованной литературы содержит 143 наименования.

Оценка новизны и достоверности

Работа содержит элементы научной новизны, в частности, автор выделяет разработку способа определения примеси углерода в силикатных стеклах, анализируемых методом МСВИ, с использованием нового подхода для количественной оценки коэффициента ионизации углерода. Способ основан на теоретическом расчете коэффициента распыления углерода с поверхности силикатных стекол. Впервые обнаружена и установлена зависимость

коэффициента ионизации углерода от параметра NBO/T (отношение числа немостиковых атомов кислорода к числу тетраэдрически координированных ионов кремния и алюминия), соответствующего структуре и составу ряда проанализированных силикатных стекол. Автор предлагает данную зависимость использовать в качестве градуировочной характеристики приборов Cameca IMS 4f, 6f, 7f, 1280 при определении углерода в образцах силикатных стекол.

Диссертантом разработан новый программный модуль в среде программирования MatLab и VisualStudio, позволяющий исследовать пространственное 3D распределение элементов, определяемых методом МСВИ. С помощью метода МСВИ и разработанного модуля установлено пространственное распределение 1H , ^{12}C и Mg на примере образца силикатного стекла метеорита Челябинск.

В качестве приложения разработанных способов и методик при изучении объектов внеземного вещества диссертантом впервые разработана модель перераспределения изотопов водорода во времени на ледяных поверхностях безатмосферных космических тел (под воздействием ионизирующего облучения) в процессе распыления. Модель апробирована для случаев ледяных спутников Юпитера. Также предложена модель аморфизации кристаллических силикатов под воздействием протонов в зависимости от энергии и времени облучения.

Полученные результаты являются новыми, достоверность подтверждена результатами экспериментов, которые приведены в тексте диссертации, и сравнением результатов с литературными данными.

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 6 научных работах, 5 из них опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Результаты исследования неоднократно обсуждались на различных международных и общероссийских научно-практических конференциях (автор участвовал в 7 конференциях), что подчеркивает серьезный подход автора к проведенному исследованию и востребованность полученных результатов.

Содержание диссертации и отдельные замечания по результатам исследования

Диссертация В.С. Бронского является комплексным исследованием. Структура и содержание диссертации соответствует сформулированной цели и поставленным задачам исследования. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка из 143 наименований. Работа изложена на 126 страницах основного текста, наглядность изложения материалов диссертации обеспечена 32 рисунками и 14 таблицами. Поставленные задачи последовательно раскрываются в пяти главах работы: обзоре литературы (первая глава), второй главы, посвященной развитию метода МСВИ для определения примесей углерода и водорода и изучения их распределений в силикатных стеклах, третьей главы с описанием экспериментов по взаимодействию H^+ , He^+ , O_2^+ с силикатами, двух глав, посвященных численному моделированию взаимодействия потока ионов (H^+ , Cs^+ , O_2^+) с силикатами. Логика изложения материала вытекает из решаемых задач, уровня разработки предмета исследования, теоретической и практической значимости рассмотренных проблем. Подробное ознакомление с диссертацией, авторефератом и публикациями соискателя позволяет заключить, что автор успешно справился с реализацией поставленной цели и задач исследования. Формулируемые в диссертационной работе выводы и рекомендации можно охарактеризовать как логичные, верные, научно-обоснованные и аргументированные. В то же время необходимо указать на ряд недостатков, содержащихся в работе.

1. Из рис.10 (стр. 57) видно, что максимум распределения углерода приходится на окончание травления поверхности ионным пучком в прожилке стекла. Возникает вопрос, что будет если увеличить время травления? Есть ли доказательство правильности сопоставления среднего значения вторичного ионного тока углерода со средним содержанием углерода 205 ppm (стр. 61) в

прожилке стекла метеорита Челябинск. Распределение углерода в прожилке стекла может быть существенно неоднородным.

2. В пятой главе автор приводит расчеты по влиянию температуры ледовой поверхности на коэффициент распыления под воздействием H^+ (стр. 98). Стоит отметить, что при повышении температуры льда в вакууме более 100 К начинается сублимация льда, которая может влиять на коэффициенты распыления. Однако в тексте диссертации об этом не упоминается.

3. На рис.7 (стр. 50) точка, соответствующая проведенному эксперименту по определению углерода в прожилке стекла метеорита Челябинск, обозначенная крестом, практически не видна за другими точками.

4. Было бы интересно рассмотреть распределение различных элементов методом МСВИ в метеорите Челябинск, а не только 1H , ^{12}C , Mg, и построить градуировочные характеристики для определения коэффициентов ионизации этих элементов.

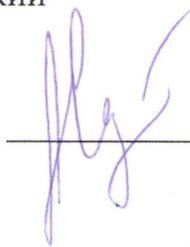
5. На стр. 89, 90 диссертации на рис. 25, 26 отсутствуют шкалы. В тексте диссертации встречаются грамматические ошибки («без атмосферных тел солнечной системы», стр. 13) и стилистические неточности («В этот коэффициент все частицы, покидающие поверхность, как нейтральные, так и ионы.», стр. 16).

Отмеченные выше замечания не носят принципиального характера, не затрагивают существа основных положений, выносимых на защиту. Результаты диссертации опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК (Геохимия, Журнал аналитической химии, доклады Академии наук и др.), всего 5 статей, 7 тезисов докладов на Международных и Российских конференциях. Представленная диссертация соответствует по своему содержанию специальности 02.00.02 - «Аналитическая химия».

Диссертационная работа В.С.Бронского «Определение примесей углерода и водорода в силикатах методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) с использованием численного моделирования» отвечает требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 в ред. Постановления № 335 от 21.04.2016). В работе содержится решение научной задачи – разработки способа анализа силикатов методом МСВИ, имеющей принципиальное значение для развития метода МСВИ, как одного из методов аналитической химии. На данном основании автор диссертации – Бронский Василий Сергеевич - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
доцент кафедры молекулярной физики
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ»



Сысоев Алексей Александрович

«14» ноября 2016 г.

Адрес: 115409, Российская Федерация, г. Москва, Каширское шоссе, 31.

Тел.: +7(495)7885699 доб. 9693.

e-mail: alexey.sysoev@mephi.ru

