

Соискатель: **БРОНСКИЙ ВАСИЛИЙ СЕРГЕЕВИЧ**

Тема диссертационной работы: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В СИЛИКАТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ (МСВИ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Шифр и наименование научной специальности и отрасли науки, по которым выполнена диссертация: 02.00.02 – АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

На заседании **15 ДЕКАБРЯ 2016 ГОДА** ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д 002.109.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) **ЕДИНОГЛАСНО ПРИНЯЛ РЕШЕНИЕ ПРИСУДИТЬ БРОНСКОМУ ВАСИЛИЮ СЕРГЕЕВИЧУ** УЧЕНУЮ СТЕПЕНЬ **КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК** ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

На заседании из **29** человек, входящих в состав диссертационного совета, присутствовали **20** человек, из них **15** докторов наук по специальности аналитическая химия, в том числе **3** доктора, обеспечивающих физико-математические науки. Результаты голосования: за - **20**, против - **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

1. Мясоедов Борис Федорович, д.х.н., академик РАН (председатель)
2. Колотов Владимир Пантелеймонович, д.х.н., член-корр. РАН (зам. председателя)
3. Захарченко Елена Александровна, к.х.н. (ученый секретарь)
4. Большов Михаил Александрович, д.ф.-м.н., профессор
5. Волынский Анатолий Борисович, д.х.н.
6. Дворкин Владимир Ильич, д.х.н., профессор
7. Дедков Юрий Маркович, д.х.н., профессор
8. Дементьев Василий Александрович, д.ф.-м.н., профессор
9. Зуев Борис Константинович, д.т.н., профессор
10. Калмыков Степан Николаевич, д.х.н., член-корр. РАН
11. Кубракова Ирина Витальевна, д.х.н.
12. Марютина Татьяна Анатольевна, д.х.н.
13. Моисеенко Татьяна Ивановна, д.б.н., член-корр. РАН
14. Новиков Александр Павлович, д.х.н.
15. Новосадов Борис Константинович, д.ф.-м.н.
16. Носов Виктор Николаевич, д.т.н.
17. Романовская Галина Ивановна, д.х.н.
18. Севастьянов Вячеслав Сергеевич, д.т.н.
19. Федотов Петр Сергеевич, д.х.н.
20. Хамизов Руслан Хажсетович, д.х.н.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.109.01

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук по диссертации В.С. Бронского на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 15.12.2016 № 6

О присуждении Бронскому Василию Сергеевичу, гражданину России, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В СИЛИКАТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ (МСВИ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия принята к защите 13 октября 2016 года протокол № 4 диссертационным советом Д.002.109.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, 19. Приказ о создании совета № 75/нк от 15.02.2013.

Соискатель *Бронский Василий Сергеевич*, 1990 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ». В 2012–2015 году проходил обучение в аспирантуре на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). С 2015 года работает младшим научным сотрудником в лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Научный руководитель – ШИЛОБРЕЕВА Светлана Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, является ведущим научным сотрудником лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Официальные оппоненты:

ЗОРОВ Никита Борисович - доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры лазерной химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова).

СЫСОЕВ Алексей Александрович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры молекулярной физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук (ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе), в своем **положительном заключении**, подписанном Козловским Вячеславом Ивановичем, кандидатом физико-математических наук, заведующим лабораторией масс-спектрометрии в энергетике и экологии и Разниковым Валерием Владиславовичем, доктором физико-математических наук, заведующим лабораторией ионной динамики и анализа масс-спектральных данных указала, что диссертационная работа, посвященная определению примесей углерода и водорода в силикатах методом МСВИ, а также численному моделированию процессов распыления и ионизации твердых тел под воздействием ионизирующего облучения, является своевременной и актуальной. В

работе предложен способ определения примеси углерода в силикатных стеклах, анализируемых методом МСВИ, с использованием нового подхода для количественной оценки коэффициента ионизации углерода. Впервые обнаружена и установлена зависимость коэффициента ионизации углерода от параметра N^bO/T , соответствующего структуре и составу ряда проанализированных силикатных стекол. Диссертантом разработан новый программный модуль для исследования пространственного распределения элементов, определяемых методом МСВИ. Полученные соискателем результаты являются новыми, достоверность подтверждена результатами экспериментов, которые приведены в тексте диссертации и сравнением результатов с данными литературы.

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе 13 по теме диссертации, из них 5 статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК.

Наиболее значимые научные статьи, опубликованные по теме диссертации, в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК:

1. Шиловреева С.Н., Зиненко В.И., Агафонов Ю.А., Сарайкин В.В., **Бронский В.С.** Миграция атомов железа в кристаллических (Si) и аморфных (SiO₂) телах при радиационном и термическом воздействии // *Геохимия*. 2014. № 7. С.663-666.
2. **Бронский В.С.**, Шиловреева С.Н., Шематович В.И., Хохлов А.В. Моделирование распыления ледяных поверхностей под воздействием ионов H⁺: перераспределение изотопов H и O в приложении к спутникам Юпитера. // *Астрономический Вестник*, 2015, том 49, № 4, с. 273–282
3. **Бронский В.С.**, Шиловреева С.Н. Новый способ оценки степени ионизации углерода в зависимости от состава матрицы на примере анализов различных силикатов методом ВИМС. // *Журн. аналит. химии*, 2016, №10, С. 1-9.
4. Shilobreeva S.N., **Bronsky V.S.** Methods of Local Analysis for Study of Carbon in Silicates: Nuclear Microprobe Analysis and Secondary Ion Mass Spectrometry // *Geochemistry International*. 2016. V. 54, № 13. P. 1212–1222. 2016.

В работах представлены: результаты исследований по разработке способа определения примесей углерода в силикатных стеклах с помощью метода МСЕ Л на основе анализа и теоретического моделирования процессов распыления и ионизации; новые программные модули для расширения возможностей МСВИ при использовании математических методов обработки и интерпретации результатов анализа; результаты расчетов по предложенным моделям аморфизации и распыления твердых тел под воздействием ионизирующего облучения (ионов H⁺):

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные.

Положительных отзывов без замечаний – 3.

1. Представитель АМТЕК подразделения САМЕСА в России и странах СНГ, кандидат физико-математических наук **Федик И.В.**
2. Заведующий аналитической лабораторией ИМЕТ РАН, доктор технических наук, **Казенас Е.К.**
3. Вед. научный сотрудник лаб. сорбционных методов ГЕОХИ РАН, доктор химических наук **Долгоносков А.М.**

Положительных отзывов с замечаниями - 4

1. Научный советник ФТИ им. А.Ф. Иоффе, доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент РАН **Конников С.Г.:**

В работе установлена зависимость коэффициента ионизации от химического состава исследуемого силиката, основанная на экспериментальных данных. Однако, полученная зависимость не объяснена с точки зрения физических процессов образования вторичных ионов при отрыве распыленных атомов от поверхности твердого тела.

2. Профессор кафедры Общей физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ), доктор химических наук **Никитенков Н.Н.**

• Слишком маленьких размер рисунков, особенно рис.б – не видно, что на внутреннем рисунке.

• На стр.17 автореферата имеется ссылка [16], однако, список цитируемой литературы содержит всего 3 наименования.

3. Старший научный сотрудник лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН, кандидат химических наук **Сенин В.Г.**

• Утверждение, что «метод МСВИ в основном применяли для количественного анализа образцов с одно- и двухэлементным составом матрицы» не полностью соответствует действительности.

• Было бы интересно рассмотреть проблему ионизации углерода при вторичной ионной эмиссии не только в силикатных стеклах, но и в кристаллах.

4. Заведующий лабораторией инструментальных методов и органических реагентов ГЕОХИ РАН, кандидат химических наук **Гречников А.А.**

- *Следовало бы более подробно описать модели аморфизации твердых тел, которые использовались автором при численном моделировании взаимодействия протонов с силикатами.*

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их научными и практическими достижениями в области инструментальных методов физического и химического анализа, а также в области разработки новых и усовершенствования существующих методов анализа веществ и материалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- предложен способ определения примеси углерода в силикатных стеклах методом МСВИ с использованием нового подхода к количественной оценке коэффициента ионизации распыленных атомов;
- выявлена и установлена зависимость коэффициента ионизации углерода при вторичной ионной эмиссии в силикатных стеклах, облучаемых потоком ионов (Cs^+ , O_2^+) с энергиями до 20 кэВ, от параметра NBO/T, характеризующего структурно-химические свойства силикатных стекол;
- предложена методика обработки, визуализации и интерпретации результатов МСВИ-анализа. Разработан новый программный модуль для математической обработки аналитического сигнала МСВИ и построения 3D распределений анализируемых элементов;
- проведено моделирование распределения тяжелых элементов при аморфизации кристаллических структур силикатов под воздействием потока ионов (H^+) с использованием метода МСВИ и комбинации программ SRIM, SUSPRE на примере железа (^{54}Fe) имплантированного в кристаллический кремний и аморфный SiO_2 ;
- предложена модель перераспределения изотопов водорода на ледяных поверхностях безатмосферных космических тел на основании проведенного анализа существующих моделей, описывающих процесс распыления вещества с поверхности твердых тел под воздействием потока ионов. Модель предложена в качестве практического применения для обработки результатов, получаемых космическими аппаратами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- разработан новый способ количественного определения примеси углерода в силикатных стеклах методом МСВИ, основанный на оценке коэффициента ионизации распыленных атомов;
- впервые установлена зависимость коэффициента ионизации углерода от параметра NBO/T (отношение числа немостиковых атомов кислорода к числу тетраэдрически координированных ионов кремния и алюминия), характеризующего состав и структуру исследуемых силикатных стекол. Показано, что полученные зависимости могут быть использованы как градуировочные характеристики для всей серии масс-спектрометров CamecaIMS (6f/7f/1280 и 4f);
- разработан оригинальный программный модуль для математической обработки и построения 3D распределений элементов в силикатах. На примере образца силикатного стекла метеорита Челябинск построено пространственное распределение H, C, O и Mg. Обнаружены области их пространственного совпадения;
- проведен анализ устойчивости к вариации входных параметров существующих математических моделей, описывающих процесс распыления твердых тел под воздействием потока ионов. Для этого использован статистический метод бутстрэп. Показано, что наименее чувствительной к вариации входных параметров является модель Fama (M.Famaet.al., 2008) и программный комплекс SRIM (J.F. Ziegleret. al., 1985) с рассчитанным доверительным интервалом $\pm 20\%$. Впервые разработана модель перераспределения изотопов водорода (H, D) во времени в процессе распыления вещества с поверхностей спутников Юпитера под воздействием потока ионов H^+ в зависимости от его плотности.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- 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 силикатных стекол. Предложено данную зависимость использовать в качестве градуировочной характеристики приборов Cameca IMS 4f, 6f, 7f, 1280 при определении примеси углерода в образцах силикатных стекол. Использование такого решения позволяет проводить анализ без использования образцов сравнения;

- разработаны программные модули для математической обработки аналитического сигнала, которые могут быть использованы для любых масс-спектрометров при изучении пространственного распределения элементов и их изотопов методом МСВИ в образцах различного состава;
- разработана программа, использующая программное обеспечение MATLAB, которая позволяет проводить статистический анализ устойчивости решения сложных моделей с помощью статистического метода бутстрэп.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные результаты получены на сертифицированном оборудовании: масс-спектрометре «САМЕСАИМС 4f» (Франция);
- для доказательства правильности полученных результатов проведено сопоставление с независимыми данными по определению углерода и водорода в различных силикатных образцах.

Личный вклад соискателя состоит в:

- разработке нового способа определения содержания элементов-примесей в силикатах сложного состава методом МСВИ без использования образцов сравнения;
- разработке программных модулей для математической обработки результатов МСВИ анализа и построения их пространственных распределений;
- планировании и проведении экспериментов;
- пробоподготовке образцов для исследований;
- интерпретации экспериментальных данных, апробации результатов исследования и подготовке основных публикаций соискателя по выполненной работе.

Методики, подходы и, полученные Бронским В.С., результаты рекомендуется в дальнейшем использовать при чтении лекций и в экспериментальной работе, проводимых в университетах, а также научных и отраслевых учреждениях, связанных с использованием метода МСВИ и моделированием процессов распыления и ионизации под воздействием потока ионов.

Диссертационная работа Бронского В.С. «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В СИЛИКАТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ (МСВИ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ» представляет собой научно-квалификационную работу,

которая соответствует критериям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного *Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 в ред. Постановления № 335 от 21.04.2016*. В данной работе содержится решение научной задачи количественного анализа элементов-примесей в силикатах сложного состава методом МСВИ, имеющей важное значение для аналитической химии. Содержание работы соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

На заседании 15 декабря 2016 года диссертационный совет принял решение **присудить** Бронскому Василию Сергеевичу ученую степень кандидата физико-математических наук. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **15** докторов наук по специальности аналитическая химия, в том числе **3** доктора, обеспечивающих физико-математические науки, участвовавших в заседании из **29** человек, входящих в состав совета, проголосовали за – **20**, против – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

Председатель диссертационного совета,
академик РАН, доктор химических наук



Мясоедов Б.Ф.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Захарченко Е.А.

16 декабря 2016 г.