

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Ципилева Владимира Папиловича

на диссертационную работу Галкиной Елены Владимировны
«Закономерности лазерного инициирования пентаэритриттетранитрата,
содержащего наночастицы металлов, в том числе со структурой «ядро-
оболочка»», представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая
химия.

Причиной большого количества техногенных катастроф является несанкционированное срабатывание электродетонаторов, широко применяемых в горной, строительной и специальных областях промышленности, из-за их низкой помехозащищенности и высокой чувствительности инициирующих взрывчатых веществ (ВВ).

Высокая чувствительность к лазерному импульсному излучению уже созданных капсулей оптических детонаторов (ОД) на основе инициирующих взрывчатых веществ нивелируется опасностью взрыва к спектру возможных спонтанных воздействий, таких как удар, пробой, нагрев, трение. Задача создания капсулей, имеющих высокие пороги взрывного разложения к вышеуказанным воздействиям при увеличении чувствительности к лазерному излучению, успешно решается введением во вторичные ВВ сенсibilизирующий добавок.

Актуальность темы диссертационного исследования Галкиной Е.В. определяется модернизацией микроочаговой модели теплового взрыва, развитием теоретических представлений о закономерностях процесса инициирования взрывного разложения лазерным импульсным излучением композитов на основе ВВ и светопоглощающих наночастиц, необходимых для разработки и оптимизации состава капсулей оптических детонаторов. Следует особо отметить проведенный автором учет оптических и теплофизических свойств диэлектрической оболочки наночастицы при моделировании лазерного инициирования взрывного разложения, что приближает к пониманию функционирования реального оптического детонатора. Таким образом тема диссертации является **актуальной**.

Диссертационная работа Галкиной Е.В. имеет логичную структуру, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 140 наименований, изложена на 122 страницах, содержит 36 рисунков, 8 таблиц. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Галкиной Е.В. **выносятся на защиту три положения.**

1) Результаты расчетов критических параметров и кинетических закономерностей лазерного инициирования взрывного разложения PETN с включениями наночастиц 12 металлов при $Q_{abs} = 1$ и длительностях инициирующего импульса 12 и 14 нс.

Результаты расчетов, на которых основано **первое положение**, выносимое на защиту, приведены в третьей главе диссертации. Методики расчета представлены во второй главе, включая описание компьютерной программы для расчетов, разностных схем для решения дифференциальных уравнений в частных производных в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений с контролем точности решения на шаге и интегральной точности с использованием закона сохранения энергии (**первый вывод диссертации**). Рассчитаны критические параметры инициирования взрыва без учета оптических свойств наночастиц с повышенной точностью определения точки бифуркации (**первый абзац научной новизны работы**) для 12 металлов (Pb, Sn, Al, Ag, Au, Pd, V, Cr, Cu, Fe, Co, Ni) при длительностях лазерного импульса на полувывоте 12 и 14 нс. Следует отметить, что столь широкий круг материалов наночастиц был рассмотрен впервые.

Материалы изложены в приоритетных публикациях:

1. Zvekov, A.A., The dependence of the critical energy density and hot-spot temperature on the radius metal nanoparticles in PETN/ A.A. Zvekov, A.P. Nikitin, E.V. Galkina, A.V. Kalenskii// Наносистемы: физика, химия, математика. – 2016. – Т. 7. – № 6. – С. 1017-1023.

2. Каленский, А.В. Критические параметры микроочаговой модели импульсного лазерного инициирования взрывного разложения энергетических материалов/ А.В. Каленский, А.А. Звеков, Е.В. Галкина, Д.Р. Нурмухаметов // Химическая физика. – 2017. – Т. 36. – № 9. – С. 45-52.

Таким образом, первое положение, выносимое на защиту Галкиной Е.В., а также соответствующие выводы работы, представляются **новыми и достоверными**.

2) Значения оптимальных радиусов наночастиц 12 металлов в PETN при длительностях инициирующего импульса 12 и 14 нс, рядовые и функциональные зависимости рассчитанных величин от теплофизических характеристик металлов.

Результаты, на которых основано **второе положение**, выносимое Галкиной Е.В. на защиту, представлены в третьей главе диссертации. Автором рассчитаны оптимальные теплофизические радиусы наночастиц 12 металлов (Pb, Sn, Al, Ag, Au, Pd, V, Cr, Cu, Fe, Co, Ni) при длительностях лазерного импульса на полувывоте 12 и 14 нс. К достоинствам работы относится скрупулезный анализ полученных закономерностей, в первую очередь, влияния теплоемкости материала наночастицы. Рассмотрены модельные выражения и установлено, что зависимость оптимального теплофизического радиуса от теплоемкости материала наночастицы представляет собой обратную коренную функцию. Показано, что критическая плотность энергии и время достижения максимальной температуры очага реакции имеют противоположные зависимости от радиуса наночастицы металла, что

позволило автору работы впервые предложить инвариант взрывного разложения при лазерном нагреве наночастиц в матрице ВВ (**первый абзац научной новизны и второй вывод** работы). Достоверность полученных результатов подтверждается высокой точностью описания зависимости оптимального теплофизического радиуса наночастиц от их теплоемкости, а также слабой зависимостью произведения критической плотности энергии и времени достижения максимума температуры наночастицы от ее радиуса.

Материалы изложены в приоритетных публикациях:

1. Никитин, А.П. Связь закономерностей инициирования взрывного разложения PETN с физическими свойствами сенсibiliзирующих наночастиц/ А.П. Никитин, Г.Э. Иващенко, Е.В. Галкина, К.А. Радченко // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017, – Т. 14, – №1. – С. 64-69.

2. Kalenskii, A.V. The critical parameters of the thermal explosion micro hot-spot model dependence on the pulse duration/ A.V. Kalenskii, A.A. Zvekov, E.V. Galkina// Journal of Physics: Conference. 2017, V. 830, Issue 1, C. 012128.

3. Ananyeva, M.V. The influence of optical properties of Au nanoparticles on their laser heating in an inert medium / M.V. Ananyeva, A.A. Zvekov, E.V. Galkina, A.V. Kalenskii // Procedia Engineering, 2017. V. 201, pp. 603-611

4. Каленский, А.В. Инвариант микроочаговой модели теплового взрыва/ А.В. Каленский, М.В. Ананьева., А.П. Боровикова, Н.В. Газенаур, Е.В. Галкина, А.А. Звеков, А.П. Никитин // свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ RUS. № 2017613068. Дата приоритета 10.01.2017, дата гос. регистрации 9.03.2017

Таким образом, второе положение, выносимое на защиту Галкиной Е.В., а также соответствующие выводы работы, представляются **новыми и достоверными**.

3) Рассчитанные и аналитические зависимости критической плотности энергии инициирования Al/Al₂O₃/PETN от толщины оксидной оболочки и радиуса наночастиц.

Результаты, которые легли в основу третьего положения. Выносимого Галкиной Е.В. на защиту, приведены в главе 5 диссертации, а методика расчета оптических характеристик – в главе 4. Автором разработана и зарегистрирована программа для ЭВМ, проведен расчет оптических характеристик наночастиц со структурой ядро-оболочка (**третий вывод** работы). Рассчитаны критические параметры инициирования взрывного разложения композитов PETN/Al/Al₂O₃ лазерным импульсом при варьировании в широких пределах как радиуса наночастицы, так и толщины оболочки. Определены кинетические особенности формирования очага взрывного разложения исследованных объектов (**четвертый вывод** работы). Показано, что диэлектрическая оболочка приводит к увеличению критической плотности энергии лазерного инициирования. Получено приближенное выражение для теплофизического радиуса наночастицы с прозрачной оксидной оболочкой, имеющей наибольшую температуру нагрева при прочих равных условиях. Выполнен цикл расчетов, показывающих влияние диэлектрической оболочки на

закономерности формирования очага взрывного разложения. Получено аналитическое выражение зависимости пороговой плотности энергии от радиуса наночастицы, толщины оксидной оболочки. Количественно описана зависимость критической плотности энергии инициирования лазерным импульсом PETN с включением алюминия от массовой доли металла в наночастице (**пятый вывод работы и второй абзац научной новизны**). Достоверность данных положений подтверждается необходимой точностью проведенных расчетов, согласием численных значений и оценок с использованием приближенных выражений, удовлетворительным согласием рассчитанной зависимости критической плотности энергии инициирования от массовой доли металлического алюминия в наночастицах с экспериментальными данными.

Материалы изложены в приоритетных публикациях:

1. Каленский, А.В. Моделирование спектральных характеристик композитов прозрачная матрица-наночастицы со структурой ядро-оболочка/ А.В. Каленский, А.А. Звеков, Е.В. Галкина, Д.Р. Нурмухаметов // Компьютерная оптика. 2018. Т. 42. № 2. С. 254-262.
2. Kalenskii, A.V. Micro hot-spot model of thermal explosion taking into account dielectric shell of sensitizing nanoparticle/ A.V. Kalenskii, M.V. Anan'eva, E.V. Galkina, V.G. Kriger, A.A. Zvekov // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – С. 052017.
3. Звеков, А.А. Методика расчета оптических характеристик композитов на основе прозрачной матрицы с остаточной пористостью и наночастиц металлов/ А.А. Звеков, М.В. Ананьева., А.В. Каленский, Б.П. Адуев, Е.В. Галкина // Журнал прикладной спектроскопии. – 2019. – Т. 86. – № 3. – С. 438-446.
4. Каленский, А.В. Расчет оптических свойств наночастиц со структурой ядро-оболочка / А.В. Каленский, М.В. Ананьева, А.П. Боровикова А.А. Звеков, Е.В. Галкина, Н.В. Газенаур// свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ RUS. №20186643081. Дата приоритета 24.09.2018, дата гос. регистрации 14.11.2018.

Таким образом, третье положение, выносимое на защиту Галкиной Е.В., а также соответствующие выводы работы, представляются **новыми и достоверными**.

Тема и содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 – Физическая химия в части развития модельных представлений о химических реакциях в реальных системах, осложненных процессами тепло-массопереноса: **«Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах»** (п. 6 паспорта научной специальности 1.4.4 – Физическая химия), **«Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»** (п. 7 паспорта научной специальности 1.4.4 – Физическая химия), **«Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и**

динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении» (п. 11 паспорта научной специальности 1.4.4 – Физическая химия). Тема и содержание диссертации соответствует физико-математической отрасли науки, поскольку проведен кинетический анализ и компьютерное моделирование механизмов химических реакций с учетом теплофизических и оптических процессов. По теме диссертации опубликованы 36 научных работ, в том числе 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации, 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ, 12 статей в рецензируемых журналах. Работа прошла достаточную апробацию на конференциях различного уровня, выполнялась в рамках ряда исследовательских проектов и грантов.

Теоретическая значимость работы определяется развитием представлений о закономерностях процесса инициирования взрывного разложения лазерным импульсным излучением композитов на основе взрывчатых веществ и светопоглощающих наночастиц, модернизацией микроочагового варианта модели теплового взрыва с учетом прозрачной оболочки поглощающей наночастицы, установлением рядовых и функциональных зависимостей оптимальных радиусов наночастиц 12 металлов в PETN от физико-химических характеристик металлов.

Практическая значимость работы заключается в создании программ для ЭВМ, предназначенных для расчета оптических характеристик наночастиц со структурой “ядро-оболочка” и моделирования кинетики и расчета H_c PETN, содержащего поглощающие наночастицы; исследовании оптических и взрывных характеристик материалов, которые могут быть использованы в качестве капсуля ОД.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Толщина оксидной пленки в наноразмерных порошках металлов со временем постоянно растет, а размер металлического ядра уменьшается. Автором показано, что размер оболочки приводит к существенному изменению энергетического порога инициирования композитов и, особенно, для тэна, содержащего алюминий. Желательно хотя-бы на качественном уровне описать учет старения (уменьшения размера ядра) и сравнить с экспериментом.

2. Не ясно, почему длительности инициирующего лазерного импульса выбраны 12 и 14 нс. Известно, что в этом диапазоне длительностей порог зажигания практически не зависит от длительности импульса. Для простоты и наглядности можно было на первой и второй гармониках брать одинаковую длительность воздействия.

3. При численном моделировании задачи зажигания в системе уравнений (см. систему (1) автореферата и систему (5.1) – (5.3) стр. 74 диссертации) отсутствует алгоритм

временной формы импульса. Он обнаружен мною на стр. 88. Это очень неудобно для чтения.

Сделанные замечания имеют частный характер и не меняют общего положительного мнения о работе. Считаю, что диссертационная работа Галкиной Е.В. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития физической химии взрывчатых веществ: разработке микроочаговой модели лазерного инициирования теплового взрыва с учетом наличия оксидной оболочки. По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований и уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа «Закономерности лазерного инициирования пентаэритриттетранитрата, содержащего наночастицы металлов, в том числе со структурой «ядро-оболочка»» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о порядке присуждения ученых степеней» (пункты 9-11, 13, 14), утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (в действующей редакции), а ее автор Галкина Елена Владимировна заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

12 января 2024 года

 / Ципилев В.П.

634050, Томск, пр. Ленина, 30, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, tsipilev@tpu.ru, 89039543910.

Владимир Папилович Ципилев – доктор физико-математических наук, профессор, профессор-консультант Отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Подпись Ципилева В.П. удостоверяю

Ученый секретарь НИТПУ

Кулинич Екатерина Александровна /Кулинич Е.А.

