

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.243.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЁНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ХФ РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 16.10.2024, протокол № 5
о присуждении Косаревой Екатерине Константиновне
ученой степени кандидата физико-математических наук

Диссертация «Морфологические, механические и электрические свойства поверхности микрочастиц энергетических материалов и их функциональные характеристики» в виде рукописи по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества принята к защите 19 июня 2024 года (протокол № 4) диссертационным советом 24.1.243.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, приказом Рособнадзора № 105 н/к от 11 апреля 2012 года.

Соискатель **Косарева Екатерина Константиновна** родилась 31 марта 1996 года, гражданка Российской Федерации. В период с 01 сентября 2014 года по 31 июля 2020 года обучалась на факультете «Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Московского физико-технического института (национального исследовательского университета), где ей была

присуждена квалификация магистр по специальности «Прикладная математика и физика». С 01 сентября 2020 года по 31 июля 2024 года Косарева Е.К. обучалась в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. С 02 октября 2017 года по 30 июля 2021 года Косарева Е.К. работала инженером-исследователем лаборатории энергетических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук. С 02 августа 2021 года по настоящее время Косарева Е.К. работает младшим научным сотрудником лаборатории энергетических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории энергетических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Научный руководитель — **Пивкина Алевтина Николаевна**, гражданка Российской Федерации, доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории энергетических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. **Зарко Владимир Егорович**, гражданин Российской Федерации, профессор, доктор физико-математических наук, профессор, главный

научный сотрудник лаборатории горения конденсированных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

2. **Анкудинов Александр Витальевич**, гражданин Российской Федерации, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических свойств полупроводников Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация — **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН)**, г. Казань, в своем положительном заключении, подписанном главным научным сотрудником лаборатории физики и химии поверхности Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, заслуженным деятелем науки Республики Татарстан, членом-корреспондентом Академии наук Республики Татарстан, доктором физико-математических наук, профессором **Бухараевым Анастасом Ахметовичем**, старшим научным сотрудником лаборатории физики и химии поверхности Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, кандидатом химических наук **Зиганшиной Суфией Асхатовной**, руководителем Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, кандидатом физико-математических наук **Хантимеровым Сергеем Мансуровичем**, и утверждённом директором

ФИЦ КазНЦ РАН, членом-корреспондентом Российской академии наук, доктором физико-математических наук **Калачевым Алексеем Алексеевичем**, указала, что:

1). Известно (Бухараев А.А., Бердунов Н.В., Овчинников Д.В., Салихов К.М. ССМ-метрология микро- и наноструктур // Микроэлектроника. — 1997. — Т. 26, № 3. — С. 163–175.), что реальные размеры микро- и наночастиц могут отличаться от значений, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), за счет конволюции — так называемого эффекта свертки игла АСМ-поверхность. Вопрос: учитывался ли эффект конволюции при определении реальных размеров кристаллов?

2). На стр. 32 в таблице 2 приведены характеристики зондов и области их применения. Обычно для определения адгезии используются «мягкие» зонды. Хотелось бы получить пояснения по выбору «жесткого» зонда NSG-15 (константа жесткости = 40 Н/м) для адгезионных исследований. Как отличались значения адгезии, полученные этим зондом, от значений адгезии, полученных с помощью «мягких» зондов CSG30 и NSG01?

3. Сложно оценивать АСМ изображения в отсутствии вертикальной шкалы Z (таблица 4 на стр. 43, таблица 5 на стр. 44 и далее 2D изображения). Это особенно важно для таблицы 8 (стр. 53), в которой приведены данные по высотам ступеней роста кристаллов. Какими причинами руководствовался автор, когда на АСМ изображениях не приводил вертикальную шкалу? Ведь получение трехмерного изображения в АСМ — это одно из важных достоинств этого метода. Кроме того, сравнение разброса по высоте для разных изображений одинаковой площади дает дополнительное понимание о размерах объектов на поверхности.

4. Как контролировалась влажность воздуха? Только внутренними датчиками микроскопа? Насколько они откалиброваны? (см. стр. 39, 58, 60, 85 и др.).

5. Нет литературной ссылки на формулу 1 (глава 2).

6. Возникает вопрос по поводу увеличения объема частиц при нагреве за счет их кристаллизации (см. стр. 48). «Аморфные диэлектрики имеют, как правило, меньшую плотность чем кристаллические того же состава, (см. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела. — М.: «Высшая школа», 2000. — 494 с. — ISBN 5-06-003770-3). Это означает, что при переходе аморфной частицы в кристаллическое состояние ее объем должен уменьшаться. Что подтверждает формирование при нагревании кристаллических частиц?

7. В диссертации не дано подробное обоснование, зачем нужно определять энтальпию сублимации энергетических материалов.

8. Непонятно, профиль какой поверхности приведен на рис. 10а (см. стр. 56, рисунок 10).

9. На рисунке 18 непонятно, какие красные точки соответствуют каким полимерным покрытиям (см. стр. 74).

Соискатель имеет 31 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации — 7. Работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях — 7, общим объемом 4 печатных листа.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Kosareva E.K., Zharkov M.N., Meerov D.B., Gainutdinov R.V., Fomenkov I.V., Zlotin S.G., Pivkina A.N., Kuchurov I.V., Muravyev N.V. HMX Surface Modification with Polymers via sc-CO₂ Antisolvent Process: A Way to Safe and Easy-to-Handle Energetic Materials // Chemical Engineering Journal. — 2022. — V. 428. — 131363:1–10.

2. Kosareva E.K., Gaynutdinov R.V., Michalchuk A.A.L., Ananyev I.V., Muravyev N.V. Mechanical stimulation of energetic materials at the nanoscale // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2022. — V. 24, № 15. — P. 8890–8900.

3. Kosareva E., Gainutdinov R., Nikolskaia A., Pivkina A., Muravyev N. Can the sublimation enthalpy be obtained using atomic force microscopy with heating? A PETN nanofilms case // *Langmuir*. — 2023. — V. 39, № 26. — P. 9035–9043.

На автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный деканом инженерного химико-технологического факультета Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, заведующим кафедрой химии и технологии органических соединений азота, доктором химических наук **Синдицким Валерием Петровичем** и доцентом кафедры химии и технологии органических соединений азота Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, кандидатом химических наук **Юдиным Николаем Владимировичем**. Отзыв положительный. По тексту автореферата у авторов возникли следующие вопросы и замечания:

1). Автор довольно подробно изучила условия определения энтальпии сублимации пентаэритрита тетранитрата (ТЭНа) методом атомно-силовой микроскопии. Метод оригинальный, предполагает работу с малыми массами энергетических материалов при пониженной температуре нагревания, что обеспечивает безопасные условия проведения эксперимента. Однако из автореферата неясно, какие вещества можно исследовать таким методом. Почему автор ограничился лишь одним ТЭНом?

2). Автор установила, что, в случае тринитрофенола и динитропиразола микромасштабное механическое воздействие приводит к перекристаллизации поверхности кристаллов, таким образом, предполагается механически активированное увеличение диффузионной подвижности молекул в кристалле. Обнаружен интересный факт – замедление или прекращение изменения граней с повышением влажности воздуха, что, по мнению автора, опровергает гипотезу о частичном растворении поверхности кристалла на воздухе. Однако в автореферате не предлагается механизм указанного эффекта. Возможна ли стабилизация поверхности кристалла (для веществ, содержащих кислотные группы N-H и O-H) за счет частичной ионизации или образования дополнительных водородных связей в абсорбционном слое воды? Как еще можно объяснить наблюдаемый эффект?

2. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный заведующим лабораторией азотосодержащих соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктором химических наук **Ферштатом Леонидом Леонидовичем**. Отзыв положительный. Замечания по тексту автореферата у автора отсутствуют.

3. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный главным научным сотрудником Федерального государственного унитарного предприятия «Федеральный центр двойных технологий «Союз», доктором технических наук **Шишовым Николаем Ивановичем**. Отзыв положительный. При чтении автореферата у автора возникли следующие замечания:

1). Глава 5 посвящена исследованиям микро- и макромасштабных свойств частиц октогена с покрытием из различных полимеров: АБС, ПМА, ПЛА, ПЭТФ-гликоль, ЭЦ. При этом не обоснован выбор именно

этих полимеров и не указаны их основные характеристики (молекулярная масса, коэффициент полидисперсности, содержание мономеров в сополимере и др.). Кроме того, не дано исчерпывающих объяснений сложной зависимости, приведенной на рис. 6а, локальной силы адгезии зонда к образцу октогена с полимерным покрытием и шероховатости поверхности частиц от содержания полимера. Также в тексте не указано, какой конкретно полимер использовался в этих экспериментах.

2). Из текста автореферата остаются неясными рекомендации, которые дает автор диссертационного исследования, по снижению чувствительности энергетических материалов в обеспечение повышения технологической и эксплуатационной пожаро-, взрывобезопасности при изготовлении и использовании изделий из ЭКС.

4. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный доцентом кафедры прикладной физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет», кандидатом физико-математических наук, доцентом **Барабановой Екатериной Владимировной**. Отзыв положительный. К тексту автореферата у автора возникли следующие замечания:

1). На стр. 10 утверждается, что «структурные различия микрочастиц связаны с шероховатостью поверхности подложек и с величиной ее смачиваемости раствором ТЭН в ацетоне». Однако в автореферате не приведены значения данного параметра, что затрудняет сравнение.

2). Также в автореферате при упоминании шероховатости поверхности не указывается, какой именно параметр шероховатости определялся из АСМ-исследований.

5. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный исполняющим обязанности заведующего кафедрой химической и биологической физики

физического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», старшим научным сотрудником лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, кандидатом физико-математических наук **Киселевым Виталием Георгиевичем**. Отзыв положительный. По тексту автореферата у автора возникли следующие вопросы и замечания:

1). Из текста автореферата неясно, какие факторы определяют погрешность измерения энтальпии сублимации ТЭН. В частности, в Таблице 4 приведены литературные результаты для аналогичных экспериментов с большими погрешностями.

2). Также из Таблицы 6 и соответствующего текста неясно, как количественно повлияло изменение структуры поверхности в результате воздействия зонда на чувствительность образцов энергетических материалов к удару и трению. Насколько совпадают приведенные в Таблице 6 значения с литературными?

6. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный руководителем группы разработки программного обеспечения общества с ограниченной ответственностью «Киберфизические системы и искусственный интеллект», кандидатом технических наук **Леесментом Станиславом Игоревичем**. Отзыв положительный. К тексту автореферата у автора возникли следующие замечания:

1). На странице 8 автореферата утверждается, что в рамках исследования отклика образцов на тепловое воздействие измерялось изменение объема частиц, как видно из контекста, с использованием АСМ

изображений. При этом не поясняется, каким именно образом производились измерения объема. Ведь АСМ «видит» только поверхность образца. Нет информации о том, каким образом учитывалась конволюция морфологии частиц с формой зонда. Этот фактор может вносить погрешность в измерения.

2). К сожалению, на странице 9 автореферата крайне скудно описан процесс локального механического воздействия АСМ зонда на поверхность энергетических материалов. Для иллюстрации следовало бы привести серию силовых кривых с разным уровнем нагрузки на различных участках.

3). В описании раздела 4.3 на странице 16 автореферата говорится об исследовании чувствительности энергетических материалов к удару и трению. При этом автор опускает подробности о способе этих измерений.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что:

1. Официальный оппонент д.ф.-м.н., проф. **Зарко Владимир Егорович** — автор 11 изобретений и большого количества известных научных работ, посвященных диагностике и исследованию процессов горения конденсированных систем. Область научных интересов Зарко В.Е. охватывает теоретические и практические аспекты инициирования и горения энергетических материалов. Среди объектов его исследований представлены гомогенные топлива и композитные составы. Работы Зарко В.Е. по этим темам опубликованы в ведущих рецензируемых изданиях. Несомненно, Зарко В.Е. является экспертом в области физики горения и взрыва, что позволяет ему всесторонне оценить диссертационную работу, представленную Косаревой Е.К.

2. Официальный оппонент д.ф.-м.н. **Анкудинов Александр Витальевич** является признанным специалистом в области сканирующей

зондовой микроскопии (СЗМ). К настоящему моменту Анкудиновым А.В. опубликовано значительное количество научных работ, направленных на усовершенствование микроскопических методов исследования наноструктур. В его работах с помощью АСМ исследуются механические, электрические и магнитные свойства различных микро- и наномасштабных объектов, в том числе кристаллов, тонких пленок, нанотрубок и живых клеток. Большой и разнообразный опыт и высокая научная квалификация Анкудинова А.В. позволяют ему в полном объеме оценить представленную диссертационную работу.

3. Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **«Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН)** — крупный научно-исследовательский центр, одним из важных направлений работы которого является детальное исследование физических и химических свойств и процессов на поверхности нано- и микромасштабных структур с помощью СЗМ и АСМ. Основными научными направлениями исследований ФИЦ КазНЦ РАН в этой области являются исследования физических свойств биологических объектов в жидкой среде, разработка методов СЗМ для исследования процессов на границе жидкость – твердое тело, анализ структуры намагниченности в микро- и наночастицах, исследование реакции доменной структуры различных микрочастиц на механическое нагружение и тепловое воздействие. Работы научных сотрудников ФИЦ КазНЦ РАН на эти темы опубликованы в ведущих рецензируемых изданиях. Высокая научная квалификация и большой опыт экспериментального исследования микро- и наномасштабных объектов с помощью АСМ позволяет сотрудникам ФИЦ КазНЦ РАН дать экспертную оценку представленной диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что в рассматриваемой работе диссертантом проведено комплексное исследование морфологических, механических, электрических свойств поверхности и функциональных характеристик энергетических материалов, направленное на поиск связи между ними. В результате исследования установлены параметры эксперимента, необходимые для получения корректных значений энтальпии сублимации ТЭН методом АСМ, что позволяет использовать образцы массой до 20 мкг при пониженной температуре нагревания. Обнаружен эффект перекристаллизации поверхности отдельных граней энергетических материалов при локальном микромасштабном механическом воздействии АСМ-зондом и установлена зависимость чувствительности энергетических материалов к механическим воздействиям от наличия этого эффекта. Кроме того, определена зависимость функциональных характеристик энергетических материалов от распределения электрического потенциала на поверхности частиц.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что обнаруженная зависимость чувствительности к удару и трению от наличия эффекта перекристаллизации граней кристаллов в результате локального давления АСМ-зонда и распределения электрического заряда на поверхности композитных частиц позволяет прогнозировать чувствительность новых энергетических соединений к механическим воздействиям.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики. На примере ТЭН показано, что корректная оценка теплоты сублимации может быть получена на образцах микрочастиц на подложке общей массой менее 20 мкг при сравнительно низкой температуре нагревания, что может быть использовано для безопасного определения термохимических параметров хорошо известных термостойких энергетических материалов, а также новых соединений. Кроме того,

разработан лабораторный метод определения сыпучести порошковых материалов, позволяющий исследовать навески образцов массой 1 г, что значительно повышает безопасность исследования и позволяет проводить оценку сыпучести новых материалов, синтезированных в малом количестве.

Оценка достоверности результатов исследования обеспечивается использованием современных высокочувствительных приборов и апробированных методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных, критическим анализом полученных результатов и их качественным и количественным соответствием с литературными данными, а также широкой апробацией материалов диссертации на научных конференциях и семинарах.

Личный вклад соискателя состоит в личном участии на всех этапах исследования, описанного в диссертации. Постановка цели и задач исследования осуществлялась автором при участии научного руководителя. Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при непосредственном участии, включая экспериментальные исследования методами АСМ, разработку лабораторного метода и выполнение экспериментов по определению сыпучести энергетических материалов, экспериментальное определение чувствительности энергетических материалов к трению, обработку и анализ результатов экспериментов, а также участие в определении чувствительности энергетических материалов к удару.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1). Есть ли у вас доказательства того, что при нагревании в материале ТЭН происходит именно переход от аморфного к кристаллическому состоянию с увеличением объема?

2). Почему в качестве растворителя для полимера был выбран сверхкритический диоксид углерода?

Соискатель Косарева Е.К. ответила на задаваемые ей вопросы и привела собственную аргументацию:

1). В литературе имеются данные о наличии фазового перехода в этой области температур. Кроме того, в ходе эксперимента были получены АСМ-изображения, которые свидетельствуют о наличии кристаллической фазы.

2). Это связано, во-первых, с его доступностью, а во-вторых, он полностью удаляется при сбросе давления.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменениям, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года, и принял решение присудить **Косаревой Екатерине Константиновне** ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали:

за присуждение ученой степени — 24,

против присуждения ученой степени — нет,
недействительных бюллетеней — нет.

Председатель
диссертационного совета 24.1.243.02
доктор физико-математических наук

М.Г. Голубков

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.243.02
кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

16 октября 2024 года