

ОТЗЫВ
председателя диссертационного совета
на диссертацию Аверьянова Анатолия Олеговича на тему
«Взаимодействие светочувствительных энергонасыщенных аминных комплексов кобальта с лазерным излучением»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Диссертационная работа Аверьянова А.О. на тему «Взаимодействие светочувствительных энергонасыщенных аминных комплексов кобальта с лазерным излучением» посвящена изучению механизмов и результатов воздействия света на указанные энергонасыщенные комплексы, относящиеся к группе фотоактивируемых взрывчатых веществ. Данная работа является актуальной в связи с необходимостью повышения безопасности при обращении с энергонасыщенными светочувствительными соединениями и потребностью в разработке новых веществ подобного типа. Такие преимущества исследуемых веществ, как низкая чувствительность к внешним воздействиям, относительно низкий порог инициирования лазерным излучением, делают их перспективными для исследований и практического применения.

Возможность варьирования характеристик ряда комплексных соединений кобальта за счет различных лигандов октаэдрического окружения иона кобальта Co^{3+} является дополнительным преимуществом выбранных объектов исследований. Кроме того, в работе также рассмотрена возможность модификации составов указанных соединений высокопоглощающими и светоотражающими добавками и изучена зависимость чувствительности (порогов инициирования) полученных композиций к лазерному излучению от концентрации добавок. Заявлены результаты, демонстрирующие при определенных условиях десятикратное снижение порога выжигания.

Исходя из вышесказанного, тема диссертации «Взаимодействие светочувствительных энергонасыщенных аминных комплексов кобальта с лазерным излучением» чрезвычайно актуальна и перспективна не только в научной сфере, но и в области практического применения.

Диссертационная работа на русском языке представлена на 145 страницах и содержит 19 таблиц и 51 иллюстрацию, состоит из введения, 3 глав (литературного обзора; используемых материалов, методов исследований и методик эксперимента и экспериментальных результатов и их обсуждения) и 2 приложений (данных ИК спектроскопии для комплексов до и после воздействия лазерного излучения; математического аппарата модели нагрева лазерным излучением), основных выводов и списка литературы, включающего 108 наименований. Результаты работы изложены в 3 главе, а также двух приложениях к диссертации и опубликованы в 8 научных работах (7 статьях в рецензируемых изданиях и патенте на изобретение). Структура диссертационной работы логически выстроена и завершена.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, указаны поставленные цели диссертации, сформулированы задачи работы для их достижения, научная новизна,

практическая значимость, положения, выносимые на защиту, апробация работы, указан также личный вклад автора.

Первая глава диссертационной работы посвящена литературному обзору, состоящему из пяти подразделов, в которых автором рассматриваются основные направления взаимодействия лазерного излучения с энергонасыщенными материалами, лазерное ударное и термическое инициирование энергонасыщенных материалов, основные группы светочувствительных материалов, а также влияние различных факторов на лазерное инициирование. Кроме того, в первой главе представлены основные методы лазерного детектирования взрывчатых веществ.

Во второй главе раскрываются использованные материалы, методики проведения экспериментов, применяемые методы исследования исходных веществ и продуктов лазерного разложения.

В третьей главе, посвященной экспериментальным результатам и их обсуждению, описаны результаты исследования оптических свойств исследуемых аминных комплексов кобальта (спектры оптического поглощения в видимом и УФ диапазонах, ИК-спектры, данные КР-спектроскопии). Затем были изучены механизмы воздействия лазерного облучения при различных условиях: ИК-излучение при 1550 нм (соответствует области поглощения $-NH_2$ групп) и УФ-излучение при 350 нм (соответствует области поглощения d-d переходов иона Co^{3+}).

Далее изложены результаты фотолитического и термического лазерного разложения комплексов. После проведения лазерного облучения исследуемых комплексов при различных режимах были проанализированы продукты их разложения. С помощью применения различных методов исследования (ИК- и КР-спектроскопии, элементного анализа, масс-спектрометрии, результатов квантово-химических расчетов) было сделано сопоставление результатов фотолитического и термического режимов разложения. Полученные данные демонстрируют реализацию двух различных механизмов протекания реакции лазерного разложения исследуемых аминных комплексов кобальта.

Также в 3 главе изучены зависимости значения порогов инициирования исследуемых аминных комплексов от концентрации в составе светорассеивающих (детонационные наноалмазы) и светопоглощающих частиц (графены, фуллерены). Полученные результаты демонстрируют десятикратное снижение порога инициирования при введении 3% высокопоглощающих примесей при ИК-облучении с длиной волны 1550 нм.

Научная новизна работы заключается в следующем: показана возможность разложения энергонасыщенных аминных комплексов кобальта при возбуждении полосы d-d переходов кобальта с минимальным тепловым эффектом, атрибутированы колебательные спектры исследуемых комплексов, предложена математическая модель, описывающая влияние высокопоглощающих добавок на взаимодействие лазерного излучения с аминными комплексами кобальта, а также зарегистрировано выделение перхлорат аниона при фотолитическом разложении энергонасыщенных материалов на основе координационных соединений перхлоратов комплексов кобальта лазерным излучением с длиной волны, соответствующей энергии d-d переходам кобальта.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности использовать их в следующих областях:

– при лазерном дистанционном детектировании веществ группы перхлоратов комплексов кобальта и обнаружении их методом КР-спектроскопии за счет выделения перхлорат аниона ClO_4^- при воздействии лазерного УФ-излучения с длиной волны 350 нм;

– для безопасной дезактивации указанных соединений при облучении в упомянутую полосу посредством «мягкого» разложения без детонации;

– для снижения на порядок энергии инициирования светочувствительных соединений ряда перхлоратов комплексов кобальта при ИК-облучении с длиной волны 1554 нм путем введения в их состав 3 % высокопоглощающих примесей.

В диссертации произведен большой объем исследований, которые выполнены с применением современных экспериментальных методов (рентгенофлуоресцентный анализ совместно со сканирующей электронной микроскопией, ядерный магнитный резонанс, термогравиметрический анализ, ИК- и КР-спектроскопия, спектроскопия оптического поглощения, масс-спектрометрия), что убедительно подтверждает достоверность результатов.

Личный вклад автора является несомненным и состоит в активном участии в постановке задач и исследований, планировании и проведении экспериментов, исследовании свойств объектов, а также в анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке научных публикаций. Материалы диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых изданиях и патенте на изобретение (Способ дезактивации взрывчатых составов на основе энергонасыщенных аминных комплексов кобальта III, Патент РФ на изобретение № 2636525). Работа была выполнена при поддержке грантов СПбГУ, РФФИ (грант СПбГУ № 12.39.321.2014, грант РФФИ 16-29-01056-офи «Синтез и исследование светочувствительных энергонасыщенных металлокомплексов»).

При прочтении диссертации возник ряд вопросов и замечаний:

1. Известны добавки металлических наночастиц во взрывчатых веществах с целью снижения порога лазерного инициирования. В работе не объяснено, почему вместо них стали вводить углеродные наночастицы, и какие они имеют преимущества?
2. Известно, что существует способ дистанционной лазерной дезактивации взрывчатых веществ путем дефлаграции. В чем необходимость создания иного механизма уничтожения?
3. В диссертационной работе приведены изображения некоторых структурных формул химических соединений в низком разрешении. Например, формула соединения АРСР (с. 35), а также структуры комплексов NCP и VNCP на рисунке 30 (с. 89).

Указанные вопросы и замечания не оказывают сколько-нибудь существенного влияния на положительную оценку диссертации А.О. Аверьянова, выполненную как законченное научно-квалификационное исследование. Объем работы и качество полученных данных и публикации автора находятся на достаточно высоком уровне. Представленная работа показывает необходимую квалификацию соискателя, способного решать сложные научные задачи, имеющие также высокую практическую значимость.

Диссертационная работа Аверьянова А.О. на тему «Взаимодействие светочувствительных энергонасыщенных аминных комплексов кобальта с лазерным излучением» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Аверьянов А.О. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета
доктор химических наук, профессор,
профессор с возложением обязанностей
заведующего кафедрой Химии твердого тела
Института химии Санкт-Петербургского
Государственного университета



Мурин Игорь Васильевич

10.06.2022