

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук Кудряшова Сергея Ивановича на диссертационную работу Баймлера Ильи Владимировича «Физико-химические процессы в коллоидах наночастиц металлов при лазерно-индуцированном пробое», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19. — Лазерная физика

Диссертация Баймлера И.В. посвящена экспериментальному исследованию физических и химических процессов, наблюдаемых при оптическом пробое коллоидных растворов металлических наночастиц под действием интенсивного наносекундного лазерного излучения. Интерес к изучению оптического пробоя в коллоидных растворах наночастиц, обусловлен, в первую очередь, практической необходимостью максимизировать эффективность процессов лазерного синтеза и модификации наноразмерных частиц различных материалов при использовании методик лазерной абляции в жидкости, а также лазерной фрагментации коллоидов наночастиц.

Диссертация содержит введение, четырех основных главы, заключение, где представлены основные результаты работы. Текст диссертации изложен на 138 страницах, включая 57 рисунков и 3 таблицы. Список литературы включает 247 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели работы и решаемые задачи, описывается научная новизна исследований и их практическая значимость, сформулированы выносимые на защиту положения, перечисляются основные полученные результаты. Представлены сведения об апробации работы, приводится список основных публикаций и докладов по тематике работы.

В первой главе диссертационной работы приведен литературный обзор, в котором рассматриваются результаты ранее опубликованных исследований и работ, связанных с тематикой диссертации. Описывается современное состояние исследований, направленных на изучение оптического пробоя водных сред и коллоидов металлических наночастиц, обсуждаются основные физические и химические процессы, наблюдаемые при пробое указанных сред. Представлены результаты современных теоретических и экспериментальных исследований, фокусирующихся на параметрах,

регулирующих эти процессы. Обсуждается связь этих процессов применительно к методикам лазерной модификации наночастиц и их получения при помощи лазерной абляции.

Во второй главе рассмотрены экспериментальные методы исследования физических и химических процессов, протекающих в момент оптического пробоя коллоидов, содержащих наночастицы металлов. Описаны используемые в работе методы получения и анализа используемых наночастиц. Приводится детальное описание экспериментальной установки, задействованной в экспериментах. Приводятся результаты исследований по влиянию различных концентраций наночастиц Ni в облучаемом коллоиде на величину светимости плазменной вспышки, давление ударной волны, скорость образования водорода, кислорода, гидроксильных радикалов и пероксида водорода. Показано, что наибольшие величины светимости плазмы пробоя, давления на фронте ударной волны и скорости химических продуктов достигаются при концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл. В работе показан вклад различных физических процессов, сопровождающих оптических пробой в жидкости на образование пероксида водорода. Описывается влияние концентраций наночастиц железа на характеристики кавитационных пузырей, образующихся при оптическом пробое коллоида. Приводятся результаты исследований оптического пробоя при помощи высокоскоростной камеры - в частности, при анализе временных разверток изображений плазмы было показано, что плазма оптического пробоя при облучении коллоида наночастиц развивается на двух центрах, которые посредством ударной волны взаимодействуют друг с другом. Также во второй главе уделяется внимание процессам фрагментации и агрегации наночастиц при лазерном облучении коллоидов.

В третьей главе обсуждается влияние материала, размера и окисления наночастиц на процесс генерации гидроксильных радикалов и пероксида водорода при оптическом пробое водных коллоидов наночастиц. Показано, что скорость образования продуктов разложения воды наибольшая при использовании наночастиц никеля, а наименьшая скорость наблюдается при облучении водных коллоидов золотых наночастиц. Помимо этого, в третьей главе описаны результаты экспериментов по исследованию влияния размеров наночастиц в коллоиде на скорость образования гидроксильного радикала. Показано, что при использовании наночастиц с размерами примерно 27 нм при пробое коллоидов гидроксильные радикалы образуются наиболее интенсивно. Установлено, что светимость плазмы пробоя, давление ударной волны и скорость генерации химических продуктов наибольшие при облучении

водных коллоидов, содержащих наночастицы оксида тербия Tb_2O_3 , в сравнении с наночастицами металлического тербия.

В четвертой главе рассматриваются результаты исследования физических и химических процессов при оптическом пробое коллоидов, насыщенных различными газами. Инициирование лазерного пробоя в коллоидах, насыщенных молекулярным водородом, демонстрирует наибольший фотоакустический отклик, при этом в работе предполагается, что растворенный в жидкости водород выступает в роли донора электронов, ускоряя развитие электронной лавины при пробое. Обсуждаются результаты экспериментов по исследованию оптического пробоя в органических жидкостях. Показано, что скорость образования молекулярного водорода определяется типом облучаемой жидкости и коррелирует с количеством атомов водорода, приходящихся на один атом углерода в молекуле органического растворителя.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна работы заключается в комплексном исследовании такого явления, как оптический пробой в коллоидах наночастиц, а именно изучается влияние примесей в виде металлических частиц и их свойств на физические и химические процессы, наблюдаемые при оптическом пробое жидких сред. В работе впервые показано, что существует значение концентрации наночастиц ($n = 10^{10}$ НЧ/мл), при котором наблюдаемые при лазерном пробое физические и химические процессы происходят наиболее интенсивно. В работе впервые экспериментально продемонстрировано, что при высоких концентрациях наночастиц пробой может развиваться на близкорасположенных друг к другу центрах. Впервые показано, что присутствие в облучаемом коллоиде примесей с различными концентрациями может влиять на акустические сигналы, регистрируемые при пробое. Показано, что интенсивность физико-химических процессов, помимо концентрации наночастиц, определяются типом материала частиц и их размерами. Другими факторами, влияющими на процесс пробоя коллоидов наночастиц, являются тип растворенных в облучаемом коллоиде газов, а также тип жидкости, используемой в качестве растворителя.

Практическая ценность работы заключается в том, что полученные в фундаментальные результаты в перспективе могут лечь в основу нового представления о физических и химических процессах, происходящих при оптическом пробое среды и влиянии на эти процессы наночастиц и других

нанообъектов. Новые данные об оптическом пробое коллоидов наночастиц также могут найти применение в некоторых областях технологии, в частности, могут быть использованы для повышения эффективности таких технологий, как лазерный синтез наночастиц и наноматериалов методом лазерной абляции и фрагментации в жидкости, лазерно-индуцированной спектроскопии плазмы пробоя в присутствии наночастиц, механико-акустической обработки поверхностей, дистанционного контроля и детектирования наличия примесей в растворах и анализа их концентраций.

Основные результаты диссертационной работы обоснованы аналитическими расчетами и подтверждены данными лабораторных и научных экспериментов, полученными с помощью специально разработанных экспериментальных методик и комплекса программного обеспечения. Теоретическую и методологическую основу проведенных разработок и исследований составили труды отечественных и зарубежных авторов в области лазерной абляции в жидкости, лазерно-индуцированной эмиссионной спектроскопии, оптического пробоя в газах и жидкостях. Для анализа полученных результатов использовались методы статистической обработки данных. Основные результаты работы опубликованы в 12 печатных изданиях, входящих в перечень ВАК, и представлены в виде 8 докладов на международных и всероссийских конференциях.

По диссертационной работе можно сделать следующий ряд замечаний:

1. Вызывает некоторое изумление выбор диссертантом оппонента, на работы которого, предшествовавшие диссертационному исследованию, нет ссылок в диссертационной работе. К числу таких работ можно отнести, как минимум, Kudryashov S. I., Zvorykin V. D. *Microscale nanosecond laser-induced optical breakdown in water* //Physical Review E. – 2008. – Т. 78. – №. 3. – С. 036404 и Ionin A. A., Kudryashov S. I., Seleznev L. V. *Near-critical phase explosion promoting breakdown plasma ignition during laser ablation of graphite* //Physical Review E. – 2010. – Т. 82. – №. 1. – С. 016404, где речь идет, соответственно, об оптических и время-разрешенных акустических исследованиях наносекундного лазерного оптического пробоя воды с учетом ее фотохимической и плазменной диссоциации, а также экспериментальных и теоретических исследованиях наносекундного лазерного оптического пробоя абляционного углеродного факела с учетом кластерной и нанокпельной компоненты, что непосредственно имеет отношение к диссертационной работе. В этих же работах рассматривается скейлинговая модель наносекундной лазерной плазмы, развитая в мире начиная с 70-х годов.

2. В диссертационной работе не проводится анализ возможной самофокусировки и филаментации в фокальной области в чистых растворителях и коллоидных растворах наночастиц наносекундного лазерного излучения с пиковой мощностью до 65 МВт, намного превышающей критические значения мощности самофокусировки на использованной длине волны в прозрачных конденсированных средах. В коллоидных растворах, как было недавно показано оппонентом, критическая мощность самофокусировки может существенно изменяться (Kudryashov S. I. et al. Filamentation of an ultrashort laser pulse in a medium with artificial nonlinearity //JETP Letters. – 2019. – Т. 109. – №. 7. – С. 432-436). Возможно, филаментация не сильно повлияла на результаты проведенных измерений, но как особый режим транспортировки лазерного излучения стоило бы отметить и учесть.
3. Акустические сигналы в работе проанализированы довольно поверхностно, без учета переотражений (звона) в акустической линии и датчике.
4. Не проведен достаточный анализ, объясняющий, почему именно концентрации порядка 10^{10} НЧ/мл оптимальны для оптического пробоя коллоидных растворов. На мой взгляд, такой анализ мог бы показать критическую концентрацию плазмы в результате пробоя и соответствующее достаточное количество атомов в наночастицах.
5. В работе имеются пунктуационные ошибки, несколько литературных ссылок оформлены неполностью.

Указанные недостатки и замечания не сказываются на общей положительной оценке работы.

Материалы диссертации полностью отражены в автореферате и опубликованных работах по тематике исследования.

Диссертация «Физико-химические процессы в коллоидах наночастиц металлов при лазерно-индуцированном пробое» Баймлера Ильи Владимировича является самостоятельной и завершенной научно-квалификационной работой, обладающей научной новизной и практической ценностью. Работа соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, согласно «Положению о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. и ее автор Баймлер Илья Владимирович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19. - лазерная физика.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией лазерной нанофизики и биомедицины Физического института имени П. Н. Лебедева РАН, доктор физико-математических наук, доцент



Кудряшов Сергей Иванович

«11» сентября 2023 г.

Почтовый адрес: Физический институт им. П.Н. Лебедева (ФИАН),

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт 53

Телефон: +7 (903) 185 02-46

Email: kudryashovsi@lebedev.ru

Подпись Кудряшова С.И. удостоверяю:

Ученый секретарь ФИАН



Колобов А.В.