

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора физико-математических наук Новаковской Юлии Вадимовны

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

Диссертационная работа Баймлера Ильи Владимировича посвящена исследованию оптического пробоя коллоидных растворов металлических наночастиц, инициируемого импульсным лазерным излучением, и сопровождающих его вторичных процессов. Спектр изученных металлов (никель, медь, железо, молибден, цирконий, золото, тербий) достаточно широк и разнообразен, что позволяет выявлять и анализировать эффекты различной природы, которые важны как для построения теоретических моделей, так и в прикладном плане, прежде всего, при реализации каталитических и электрохимических процессов с участием наноразмерных частиц. Это делает данную работу *актуальной и перспективной*.

Диссертационная работа представляет собой не узконаправленное, а комплексное многостороннее детальное изучение процесса оптического пробоя в коллоидных растворах наночастиц, что, безусловно, определяет ее *научную значимость и новизну*. Автором рассмотрено влияние концентрации, размеров и состава наночастиц на характер оптического пробоя, динамику его развития и скорость генерации молекул водорода, кислорода и пероксида водорода и гидроксил-радикалов. Разработан метод, позволяющий оценивать параметры плазмы пробоя путем регистрации короткоживущих частиц. Систематически изучены физические характеристики оптического пробоя водных коллоидов наночастиц, а именно, параметры и особенности распространения плазмы и ударных волн. Одновременно выполнен анализ диссоциационных процессов, инициированных оптическим пробоем, и обнаружены корреляции между выходом соответствующих продуктов и физическими параметрами плазмы и ударных волн. Оценено влияние размеров, концентрации и природы наночастиц на скорость образования продуктов диссоциации воды.

Достоверность результатов обеспечена тем, что все эксперименты выполнены на высоком уровне с использованием современного оборудования и аккуратной обработкой результатов измерений.

По материалам исследований опубликовано 12 научных статей в шести международных научных журналах, два из которых входят в первую четверть (Q1). Спектр журналов, в которых представлены результаты выполненных исследований, позволяет утверждать, что *научный уровень* работ достаточно высок, а целевая аудитория достаточно широка.

К наиболее оригинальным результатам работы, определяющим ее *теоретическую и практическую значимость*, можно отнести методику получения и модификации наночастиц металлов с контролируемыми размерами при лазерной абляции массивных мишеней в жидкости. Отдельного упоминания заслуживает выявленная и количественно охарактеризованная взаимосвязь между параметрами оптического пробоя и инициированных им процессов в коллоидных растворах наночастиц.

Диссертационная работа состоит из Введения, Литературного обзора, трех глав с описанием методик и результатов исследований, Заключение и Списка литературы. Общий объем диссертации составляет 138 страниц и включает 57 рисунков, 3 таблицы и библиографию из 247 наименований.

Во введении охарактеризована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, освещена научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы.

В первой главе, представляющей собой обзор литературы, рассмотрены основные характеристики оптического пробоя в газовых и жидких средах и сопоставлены их особенности. На основании анализа ключевых работ в этой области выявлены основные физические факторы, влияющие на оптический пробой в жидкостях, в частности, параметры лазерного излучения, наночастиц и облучаемой среды.

Вторая глава посвящена исследованию физических и химических процессов, наблюдаемых при пробое водных коллоидных растворов наночастиц, к которым относятся образование и динамика плазмы пробоя, распространение ударных волн, образование кавитационных пузырей, вторичные химические реакции в облучаемой среде, инициируемые контактом с плазмой. Исследовано влияние концентрации наночастиц в облучаемом коллоидном растворе на распределение пробоев во вспышке плазмы и ее светимость, на давление на фронте ударной волны и на скорость образования продуктов диссоциации воды. Изучено время жизни кавитационных пузырей, образующихся при пробое растворов наночастиц, в зависимости от концентрации последних. Автором предложена модель, описывающая зависимость концентрации газообразных водорода и кислорода, образующихся при лазерном облучении и оптическом пробое водных коллоидных растворов, от длительности облучения. Экспериментально изучен процесс изменения распределений металлических наночастиц по размерам при многократном разбавлении облучаемого раствора и предложена соответствующая математическая модель.

В третьей главе экспериментально установлены зависимости изменения концентрации пероксида водорода, гидроксильных радикалов и молекулярных водорода и кислорода от времени облучения водных коллоидных растворов наночастиц Au, Mo, Zr, Fe и Ni. Обнаружено, что при одинаковой концентрации наночастиц (10^{10} НЧ/мл) скорость образования перечисленных продуктов зависит от химической природы наночастиц. Автором выдвинута гипотеза, что скорость выхода продуктов определена оптическими свойствами материала наночастиц. На примере наночастиц железа и меди выявлено влияние размера наночастиц на скорость образования гидроксил-радикалов, которая достигает максимума при среднем диаметре 30 нм.

В четвертой главе исследован эффект влияния растворенных в коллоидном растворе газов на физические процессы, сопровождающие лазерный пробой. Наибольшие изменения акустических и оптических параметров, характеризующих плазму лазерного пробоя, зафиксированы при концентрациях наночастиц $10^9 - 10^{11}$ НЧ/мл при насыщении коллоида молекулярным водородом. Помимо этого, выполнен сравнительный анализ коллоидных растворов, приготовленных на основе различных органических соединений (диэтиловый эфир, этанол, пропанол-2, изобутанол), с точки зрения скорости образования водорода при импульсном лазерном облучении и предложена аналитическая модель, описывающая изменение количества газа в системе. Дополнительно определены основные

химические продукты, образующиеся при разложении молекул органических растворителей при оптическом пробое.

В Заключении обобщены наиболее важные результаты и сформулированы ключевые выводы работы, а также рассмотрены перспективы практического применения полученных результатов и разработанных методик.

К *основным результатам диссертационного исследования* можно отнести следующие. На основании детального изучения процессов диссоциации молекул воды, формирования плазмы и генерации ударных волн при лазерном пробое коллоидных растворов металлических и оксидных наночастиц обнаружено, что основными продуктами диссоциации являются молекулярные водород, кислород и пероксид водорода и гидроксил-радикалы, причем первичными являются короткоживущие радикалы. Предложенный в работе способ регистрации радикалов позволяет добиться высокой точности определения их концентрации. Впервые дискриминированы вклады ультразвука и УФ-излучения плазмы пробоя в скорость образования пероксида водорода, которые составили не более 1% от суммарного эффекта, производимого плазмой, что позволило сформулировать предположение о механизме диссоциации, инициируемой электронным ударом. Благодаря относительно широкому спектру материалов, использованных для генерации наночастиц и варьированию условий эксперимента, автору удалось выявить зависимость выхода гидроксил-радикалов от размера и материала наночастиц. Еще одним важным аспектом исследований стало изучение влияния природы жидкой среды коллоида (сам растворитель и наличие в нем растворенных газов) на характеристики лазерного пробоя. Все результаты, как и ряд примененных методик эксперимента, оригинальны и значимы, а сформулированные на их основе выводы в достаточной степени обоснованы.

Однако, есть ряд моментов, которые заслуживают более критического анализа.

- (1) Первый и основной касается взаимосвязанных величин, а именно, концентрации и размеров наночастиц. Например, автор говорит об одномодальном распределении наночастиц по размерам. И если в случае никеля (стр. 34) распределение имеет один максимум, то в случае золота (стр. 73) это максимум с четко выраженным плечом, причем все распределения являются достаточно широкими, а потому возникает закономерный вопрос: при такой их ширине какова погрешность оценки числа частиц в единице объема и всех сопутствующих характеристик коллоидного раствора, включая расстояния между частицами, характерные времена наложения акустических сигналов, взаимодействие частиц и т.д.? При разбавлении коллоидных растворов размеры частиц тоже изменяются, что хорошо иллюстрируют распределения для медных наночастиц (стр. 78–80). Только на стр. 58-59 впервые и однажды встречается утверждение, что «пробой, скорее всего, имеет вероятностный характер и происходит на частицах, имеющих различный размер, находящихся на различном расстоянии от фокуса и т.д.»

Кроме того, при изучении влияния длительности лазерного облучения коллоидного раствора было обнаружено, что уже через 5 минут заметно изменяется распределение частиц никеля по размерам. А при облучении коллоидного раствора наночастиц золота обнаруживается формирование их агломератов при длительности 40-60 мин, причем форма пика поглощения указывает на изменение природы частиц. Вообще, сопоставляя коллоидные растворы с различной концентрацией наночастиц, автор не акцентирует внимание на том, различаются ли размеры частиц в этих

растворах и, если различаются, то как. Этот аспект представляется важным в плане формирования и применения коллоидных растворов с заданными свойствами.

Помимо размера важна еще структура наночастиц: можно ли считать их однородными объектами, или они могут быть агрегатами? Если последнее, то насколько прочны возникающие связи, т.е. отвечают ли они сплавлению или слипанию более мелких частиц? Это особенно важно, когда речь идет об обнаруженном разделении сигналов плазмы после пробоя (стр. 66) или об изменении размеров частиц меди (стр. 78-82).

- (2) В случае со светимостью плазмы выявлено резкое снижение при превышении «пороговой» концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл, но при этом наблюдается резкий рост числа пробоев в расчете на один лазерный импульс. Хотелось бы увидеть оценку светимости в расчете на один пробой, что дало бы более корректное представление об эффективности процесса. Слегка иной, но похожий вопрос возникает в связи с обсуждением интенсивности индивидуальных вспышек при оптическом пробое в коллоидном растворе железных наночастиц в зависимости от времени. Хотелось бы увидеть интегральные оценки свечения: судя по рисунку, они должны быть близки. Соответственно, представляется более корректным обсуждением именно интегральных интенсивностей вспышек, а не максимальных значений.
- (3) Не очень понятно, что подразумевает автор, когда говорит о том, что гомолитический разрыв связи ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$) представляет собой наиболее вероятный механизм распада молекул воды при их взаимодействии с электронами плазмы. Хочется также заметить, что уравнение распада молекул воды $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (ур. (5) на стр. 49) представляет собой уравнение материального баланса, которое ничего не говорит о механизме и скорости образования продуктов, а лишь о соотношении их количеств в условиях равновесия (или в пределе больших времен их накопления). При этом не понятно утверждение на стр. 95 о том, что «при использовании всех наночастиц суммарное уравнение распада воды имеет вид близкий» к приведенному выше. Насколько близкий? И каковы отклонения?
- (4) На взгляд оппонента, вопросу о роли оксидов и гидроксидов, формирующихся на поверхности металлических частиц, уделено недостаточное внимание, особенно при сопоставлении различных металлов, поскольку, например, железо и медь значительно легче окисляются в воде в сравнении с никелем, а золото можно полагать не окисляющимся при обычных условиях. Однако, малые размеры частиц, наличие большого числа поверхностных атомов со свободной валентностью и достаточно жесткие условия (высокая температура плазмы, наличие большого числа электронов и радикальных частиц) делают возможным окисление всех перечисленных металлических наночастиц, а также изменение состояния тербия в его оксидах.
- (5) При определении количеств молекулярного водорода, кислорода и пероксида водорода важно, насколько равномерно распределены эти газы по объему внутри кюветы и как отбирали пробы для определения количества пероксида. К сожалению, эта информация отсутствует в тексте диссертации.

К этим вопросам можно добавить еще одно замечание.

В тексте часто встречаются фразы следующего содержания: «подробное описание установки для генерации наночастиц методом лазерной абляции можно найти в [190]», «Описание и принципы работы программы подробно рассмотрены в [196]»,

«все экспериментальные подробности описаны в [226]», «подробное описание этой техники можно найти в работе [206]». Диссертационная работа подразумевает детальное изложение методов и результатов выполняемых экспериментов. Часть описаний может быть вынесена в Приложение, но должна присутствовать в работе.

Необходимо подчеркнуть, что все эти вопросы и замечания не умаляют ценности выполненного исследования и значимости сделанных на его основании выводов. Они обусловлены как широтой и многоаспектностью работы, так и недостатком информации в соответствующей области, что является дополнительным свидетельством актуальности такого исследования.

Диссертационная работа Баймлера И.В. «Физико-химические процессы в коллоидах наночастиц металлов при лазерно-индуцированном пробое», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, полностью соответствует паспорту научной специальности 1.3.19 - «лазерная физика», выполнена на высоком уровне и представляет собой систематическое научное исследование проблемы лазерного пробоя в коллоидах наночастиц. Работа удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции постановлений Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335, от 02 августа 2016 г. № 748, от 29 мая 2017 г. № 650, от 28 августа 2017 г. № 1024 и от 01 октября 2018 г. № 1168 с изменениями от 26 мая 2020 г.), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, и ее автор, Баймлер Илья Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – «лазерная физика».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физической химии
химического факультета
Московского государственного университета
имени М. В. Ломоносова

Новиковская Юлия Вадимовна
8 сентября 2023 г.

Почтовый адрес:

119234, Ленинские горы, д.1, стр. 3,
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
Телефон: +7 (495) 939-48-62
Email: jvn@phys.chem.msu.ru

Подпись

доктора физико-математических наук,
профессора Новиковской Ю.В. заверяю:

