

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального
государственного учреждения
«Федеральный научно-исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук»



д.ф.-м.н.

О.А. Алексеева

« 8 » сентября 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Баймлера Ильи Владимировича «Физико-химические процессы в коллоидах наночастиц металлов при лазерно-индуцированном пробое», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.03.19– Лазерная физика.

Изучение физико-химических процессов, происходящих при оптическом пробое жидкостей, всегда привлекало внимание исследователей ввиду сложной природы электромагнитного взаимодействия атомов и молекул в конденсированных средах.

Особенный интерес возникает при рассмотрении взаимодействия лазерного излучения высокой интенсивности с дисперсными частицами в жидкости на различных масштабах времени и величины интенсивности. Как правильно отмечено автором, в настоящее время не существует теоретического описания физико-химических процессов, происходящих при оптическом пробое на индивидуальных наночастицах в жидкости. Это связано, в основном, с недостатком экспериментальных данных о пробое, известных в литературе. Поэтому актуальность этой работы не вызывает сомнения и представляет интерес как в фундаментальном аспекте, так и в практическом использовании результатов.

В представленной автором к защите диссертации исследованы процессы, связанные с образованием при оптическом пробое жидкости: лазерной плазмы, возникающей вблизи поверхности наночастицы, акустических и ударных волн, наблюдаемых при коллапсе парогазового пузырька, и плазмохимических реакций, индуцируемых лазерным излучением на границе «твердое тело-жидкость».

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения с перечислением основных результатов работы. Общий объем диссертации составляет 138

страниц, включая 57 рисунков и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 247 наименований.

Во введении формулируется цель работы, ставится ряд задач, для достижения обозначенной цели, обосновывается актуальность и научная новизна исследований, формулируются защищаемые положения, приводятся полученные результаты работы. Затем следует описание практической значимости полученных в диссертации результатов, перечисляются основные публикации и доклады по тематике работы.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, охватывающий широкий спектр явлений, связанных с оптическим пробоем в жидких средах. Введение к обзору представляет собой краткое описание истории развития исследований пробойных явлений, которое заканчивается описанием современного состояния исследований в сфере изучения оптического пробоя в жидкостях. В следующем разделе обзора обсуждаются основные результаты исследований физических и химических процессов, происходящих в момент оптического пробоя в жидкостях и коллоидных растворах. Заключительная глава обзора посвящена результатам изучения факторов, влияющих на описанные ранее физико-химические процессы. Среди этих факторов обсуждаются параметры лазерного излучения, параметры, характеризующие наночастицы, температура среды, атмосферное давление и наличие в среде различных газов.

Во второй главе обсуждается исследование физических и химических явлений, наблюдаемых при пробое водных коллоидов наночастиц, к которым относятся образование плазмы пробоя, распространение в коллоиде ударных волн, образование кавитационных пузырей, химические реакции в облучаемой среде при пробое. Приводится описание экспериментальных методик, задействованных в работе, описываются измеряемые в процессе экспериментов параметры, характеризующие оптический пробой, исследуются факторы, влияющие на характеристики пробоя коллоидных растворов наночастиц, среди которых, в первую очередь, рассмотрено влияние на пробой самих наночастиц, их материала, формы, размера, концентрации и т.д. Особое внимание во второй главе уделено исследованию влияния концентрации наночастиц на пространственное распределение вспышек плазмы в момент пробоя, интенсивность акустических сигналов и скорость химических процессов, происходящих в облучаемой среде.

В третьей главе диссертационной работы обсуждается влияние характеристик наночастиц – материала и размера – на скорость образования химических продуктов при оптическом пробое водных коллоидов наночастиц. Исследование влияния материала наночастиц на скорости формирования химических продуктов, образующихся в процессе

диссоциации молекул воды в условиях пробоя, проводится для широкого спектра материалов наночастиц, а именно используются наночастицы золота, циркония, молибдена, железа и никеля. Материалы наночастиц в зависимости от эффективности образования продуктов разложения воды располагаются следующим образом: Ni>Fe>Mo>Zr>Au. Затем описывается влияние размеров наночастиц коллоида на скорость образования одного из первичных продуктов распада молекулы воды – гидроксильного радикала. Установлено, что наибольшая скорость генерации радикалов наблюдается при облучении наночастиц оптимальных размеров, при этом величина этого размера не зависит от материала наночастиц и составляет примерно 27–28 нм.

Стоит отметить, что в работе, на примере наночастиц редкоземельного Tb обсуждается, каким образом окисленные наночастицы влияют на оптический пробой в коллоидных растворах. Облучение коллоидов наночастиц с различным содержанием окисленных и неокисленных частиц демонстрирует, что интенсивность физико-химических процессов при лазерном пробое повышается с увеличением доли окисленных частиц относительно общего числа наночастиц в коллоиде.

В четвертой главе рассматривается вопрос влияния на процесс пробоя растворенных в облучаемом коллоиде газов и типа растворителя. Из результатов проведенных экспериментов следует, что растворенные в коллоиде газы оказывают влияние на измеряемые параметры, в том числе на фотоакустический отклик пробоя. При этом наиболее интенсивно процесс пробоя протекает в случае насыщения коллоида молекулярным водородом, наименее интенсивно наблюдаемые процессы протекают в присутствии кислорода в коллоиде, что объясняется способностью молекул того или иного растворенного в коллоиде газа отдавать либо принимать сольватированные электроны.

Помимо влияния растворенных в коллоиде газов на процесс пробоя, в четвертой главе описывается влияние различных типов растворителей коллоида на процессы генерации молекулярного водорода при пробое. В качестве облучаемых сред в экспериментах использовались органические растворители – этанол, изопропанол, изобутанол и диэтиловый эфир. Установлено, что наибольшее количество молекулярного водорода образуется при оптическом пробое этанола

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

1. Обнаружено, что концентрация наночастиц определяет, насколько «интенсивно» будет происходить лазерный пробой. Наибольшая интенсивность свечения плазмы, акустических сигналов и скорость диссоциации молекул воды и образования новых химических продуктов наблюдается при концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл. При концентрациях наночастиц меньше 10^{10} НЧ/мл интенсивность процессов может быть

меньше на 2 порядка. При более высоких концентрациях наночастиц интенсивность процессов, сопровождающих оптический пробой, также снижается.

2. Установлено, что для концентраций наночастиц порядка 10^{10} НЧ/мл давление на фронте ударной волны достигает максимума (приблизительно 1,8 МПа). Скорость движения стенки кавитационной полости в момент оптического пробоя имеет предельное значение 15000 м/с.

3. Впервые экспериментально продемонстрировано, что оптический пробой в коллоиде наночастиц с высокой концентрацией может происходить как на индивидуальных центрах (~80%), так и на близко расположенных центрах (~20%). Образующиеся в процессе пробоя кавитационные области, заполненные плазмой, могут удаляться друг от друга на расстояния до 30 мкм, при этом максимальная скорость движения пузырей при разлете соответствует скорости движения ударной волны в воде и составляет приблизительно 3000 м/с.

4. Установлено, что процесс образования плазмы связан с процессами генерации пероксида водорода и гидроксильных радикалов с корреляцией $R^2 > 0,83$. Интенсивность акустических сигналов при оптическом пробое коллоида, содержащего наночастицы, скоррелирована со скоростью образования молекулярных O_2 и H_2 ($R^2 > 0,84$).

5. Показано, что интенсивность процессов, наблюдаемых при оптическом пробое коллоидных растворов наночастиц, зависит от материала наночастиц. Материалы наночастиц в зависимости от эффективности образования продуктов разложения воды располагаются следующим образом: Ni > Fe > Mo > Zr > Au.

6. Обнаружено, что газы, растворенные в коллоиде наночастиц, влияют на интенсивность акустических и оптических процессов происходящих при оптическом пробое коллоидов. Ряд, в котором располагаются газы в зависимости от интенсивности наблюдаемых процессов выглядит следующим образом: $H_2 > Ar >$ воздух.

7. Установлено, что скорость генерации водорода при оптическом пробое коллоидов наночастиц при прочих равных условиях зависит от молекулярной структуры жидкости и коррелирует с отношением числа атомов водорода к атомам углерода (этанол > пропанол-2 > этиловый эфир > бутанол-1).

Все результаты диссертации получены лично соискателем при научном руководстве доктора биологических наук, профессора РАН, профессора Гудкова С.В.

Научная новизна работы заключается в исследовании такого явления как оптический пробой в коллоидах наночастиц, а именно, изучается влияние примесей в виде металлических частиц и их свойств и на физико-химические процессы, наблюдаемые при оптическом пробое жидких сред. В работе впервые показано, что существует значение концентрации ($n = 10^{10}$ НЧ/мл), при котором наблюдаемые при лазерном пробое

физические и химические процессы происходят наиболее интенсивно. 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 и ультразвуковые 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 спектроскопия плазмы пробоя в присутствии наночастиц, механико-акустической обработки поверхностей, дистанционного контроля и детектирования наличия примесей в растворах и анализа их концентраций.

Достоверность результатов диссертации обоснована аналитическими расчетами и подтверждена 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.

В диссертации имеется ряд недостатков. В частности:

1. Часто используются сленги типа “диаметр пробоя”, “интенсивность процессов”, “интенсивность плазмы”.
2. Оценки плотности и энергии электронов в плазменном облаке, сделанные по яркостной температуре, требуют обоснования с указанием точности.
3. Отсутствует сравнение результатов настоящей работы с исследованиями электрического пробоя в жидкости, особенно с процессами, происходящими на

границе «металл-жидкость» (см., например, работу К.А.Наугольных, Н.А.Рой «Электрические разряды в воде» М: Изд-во Наука, 1971).

4. Защищаемые положения сформулированы слишком обще. Например, защищаемое положение 2, по сути, не содержит конкретной информации.

Отмеченные недостатки носят частный характер и не меняют общую положительную оценку работы. Ее результаты представляют несомненную научную и практическую ценность.

Актуальность темы диссертации, практическая значимость полученных результатов, высокий уровень выполненного анализа, несомненно, являются достоинствами диссертации. Достоверность результатов, представленных в работе, в целом не вызывает сомнений. Ряд новых наночастиц, полученных и исследованных в ходе работы могут найти разнообразные применения. Например, для утилизации водорода, в медицине и биологии. Найденные в работе новые существенные экспериментальные параметры, определяющие свойства наночастиц, позволяют реализовать наночастицы с заданными характеристиками. Результаты работы могут быть применены для получения коллоидных растворов наночастиц особой чистоты для нужд коллоидной химии, химической физики и биомедицинских технологий.

Основные результаты работы опубликованы в отечественных и зарубежных журналах с высоким импакт-фактором, а также в трудах всероссийских и международных конференций. Тематика диссертационной работы соответствует специальности 1.3.19 «Лазерная физика».

Автореферат диссертации соответствует содержанию работы и отражает основные полученные в ней результаты. Работа снабжена информативными иллюстрациями. Список цитируемой литературы соответствует содержанию.

Все вышесказанное дает основание считать, что диссертация «Физико-химические процессы в коллоидах наночастиц металлов при лазерно-индуцированном пробое», удовлетворяет всем требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК и удовлетворяет всем требованиям ВАК и Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 «О порядке присуждения ученых степеней» (в текущей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Баймлер Илья Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – “Лазерная физика”.

Научный доклад по материалам диссертации И.В. Баймлера был заслушан на объединенном научном семинаре ИПЛИТ РАН – филиала ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и Института фотонных технологий РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН 31.08.2023 г.

