

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель директора по научной работе
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

к. ф. м.н. В.И. Соколов



2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Ракова Игната Игоревича

«Лазерный синтез наночастиц в жидкости и нанокомпозитов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – лазерная физика

Актуальность работы. Лазерный синтез гетерогенных наноматериалов является одним из наиболее перспективных направлений современной физики. Диссертационная работа И.И. Ракова посвящена экспериментальному исследованию процесса синтеза нанокомпозитов, наноразмерный компонент которых получен с использованием техники лазерной абляции в жидкости. Энергию лазерного излучения можно сконцентрировать в локальной области пространства в течение короткого промежутка времени. Использование жидкой среды является принципиальным для целого ряда физико-химических процессов, благодаря которым формируемые наночастицы приобретают уникальные свойства. Несмотря на существенный прогресс в области лазерных технологий, основанных на абляции материалов в жидких средах, остается множество неизученных вопросов о возможностях этого метода для инженерии функциональных материалов. Результаты экспериментальных исследований формирования наночастиц в жидкости и последующего применения полученных наночастиц для получения композитных материалов с новыми уникальными свойствами представляют несомненный интерес как с точки зрения их использования в практике человеческой деятельности, так и с точки зрения развития теоретических концепций взаимодействия лазерного излучения с веществом, влияния всевозможных факторов на эти взаимодействия на различных стадиях

индуцируемых физико-химических процессов. В связи с этим диссертационная работа Ракова И.И. является актуальной и вносит заметный вклад в развитие лазерного инжиниринга гибридных и композитных материалов наnano- и микромасштабах.

Научная новизна. Большинство полученных в настоящей работе результатов имеют приоритетный характер мирового уровня. В первую очередь к ним следует отнести исследования в сильном магнитном поле и получение в нем устойчивых цепочек наночастиц золота. Новыми являются исследования хиральности композитов наночастиц золота и серебра с молекулами β -циклогексстрина. Обнаружено усиление сигнала в спектрах кругового дихроизма на собственной частоте β -циклогексстрина, что подобно эффекту гигантского поверхностного рассеяния на шероховатостях металлизированных поверхностей. Впервые показана возможность генерации кристаллических наночастиц фталоцианинов меди и алюминия путем лазерной фрагментации исходного микропорошка в рабочей жидкости, не являющейся растворителем. Показано, что воздействие инфракрасного излучения ~ 100 наносекундной длительности на кювету с толуолом инициирует процесс осаждения углеродного нанокомпозита на границе раздела стекло-жидкость, аллотропный состав которого (наноалмазы, графит, фуллерены) зависит от параметров лазерного излучения и количества импульсов.

Научная и практическая значимость. В диссертации получены новые знания о физико-химических процессах, протекающих при взаимодействии лазерного излучения с массивными мишеньями и наночастицами в жидких средах. Изучена возможность получения с помощью лазерного излучения наночастиц золота, серебра, фталоцианинов и углеродных нанокомпозитов различной аллотропии при термическом разложении органических веществ, находящихся в жидкой фазе. Полученные наночастицы в различных комбинациях могут создавать композитные материалы, обладающие новыми, уникальными оптическими и механическими свойствами. К таким можно материалам отнести цепочки наночастиц золота, полученные в сильных магнитных полях, композиты золота и серебра с фталоцианином или β -циклогексстрином, углеродные нанокомпозиты синтезируемые из органического растворителя толуола. Практическая значимость до настоящего времени еще не проявилась в полной мере, но определенно эти или аналогичные материалы будут востребованы в различных отраслях человеческой деятельности.

Достоверность. Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает. В диссертации большинство результатов проанализированы статистически на предмет ошибок экспериментов. Отдельные части работы прошли апробацию на множестве конференций российского и международного уровня, полученные результаты опубликованы в основном в научных журналах с высоким индексом цитирования.

Диссертационная работа И.И. Ракова состоит из введения, четырех содержательных глав и заключения общим объемом 125 страниц. Список цитируемой литературы содержит 221 наименование.

Во введении приводится литературный обзор существующих работ по синтезу нанокомпозитов с использованием лазерного излучения. Рассмотрены различные методы, аналитическое и экспериментальное оборудование, использованные в ходе выполнения работы. Обосновывается актуальность темы исследования. Сформулированы цели и защищаемые положения диссертационной работы.

Во второй главе экспериментально исследуется влияние плазмонного резонанса металлических наночастиц, генерируемых при лазерной абляции в жидкости, на морфологию и оптические свойства нанокомпозитов. Показана зависимость морфологии исходно удлиненных композитных наночастиц золота от напряженности внешнего магнитного поля.

В третьей главе представлены результаты по взаимодействию коллоидных растворов наночастиц фталоцианинов меди и алюминия, образованных при лазерной фрагментации исходных микропорошков, и наночастиц золота, полученных при лазерной абляции в воде. Показано, что последовательное увеличение концентрации коллоидных растворов фталоцианинов в смеси приводит к подавлению пика плазмонного резонанса золота и образования крупных агломератов композитных наночастиц.

В четвертой главе описан процесс синтеза полимерных нанокомпозитов с металлическими наночастицами, генерируемыми с использованием техники лазерной абляции в жидкости. Экспериментально установлено влияние полимерной матрицы на включенные в её состав наночастицы.

В пятой главе представлена экспериментальная методика синтеза углеродных нанокомпозитов, заключающаяся в облучении границы раздела стекло/толуол импульсным ИК излучение с управляемым количеством лазерных импульсов. Показано, что морфология и аллотропный состав таких нанокомпозитов зависит от параметров лазерного излучения и количества лазерных импульсов. Для оценки градиентов температур на границе раздела стекло-толуол используется аналитическое решение краевой задачи теплопроводности в стационарных условиях.

Основными результатами диссертации можно считать следующие:

1. Исследование кругового дихроизма наночастиц благородных металлов, полученных лазерной абляцией, и выявление частот, на которых происходит усиление сигнала.
2. Установление устойчивости удлиненных наночастиц золота при воздействии постоянного внешнего магнитного поля напряженности до 7 Тл, полученных лазерной абляцией в водных растворах, и определение отношений их продольного размера к поперечному.

3. Исследование кристаллической структуры наночастиц фталоцианинов меди и алюминия, образующихся при лазерной фрагментации суспензии микропорошка (CuPC и AlPC) в воде и установление ее совпадения с структурой исходного кристаллического микропорошка.
4. Исследование взаимодействия коллоидных растворов наночастиц золота и фталоцианинов, генерируемых с использованием лазерного излучения в воде, и обнаружение крупных (более 1 мкм) агломератов композитных наночастиц Au-AlPC и Au-CuPC.
5. Исследование взаимного влияния наночастиц и матрицы в нанокомпозитах Au-PMMA и Au-LF32. Обнаружение эффекта формирования в них удлиненных наночастиц золота, которые подавляют ряд низкочастотных колебаний (200 – 1000 см⁻¹) полимерной матрицы.
6. Изучение многообразия нанокомпозитов углерода (nanoалмазы, фуллерены, графит), образующихся в жидким толуоле при импульсном лазерном воздействии через стекло.

По теме диссертации опубликованы 7 научных статей, входящих в Перечень ВАК.

В диссертации имеется ряд недостатков. В частности:

1. В защищаемом положении 1 говорится об электромагнитном поле синтезируемых плазмонных наночастиц в составе нанокомпозита и о возможном влиянии этого поля на их морфологию и оптические свойства. Здесь следовало бы уточнить, что является источником электромагнитного поля.
2. В защищаемом положении 2 утверждение о взаимном влиянии матрицы и наночастиц в нанокомпозитах сформулировано слишком обще. Не раскрыт характер этого влияния, его значимость и последствия.
3. Защищаемое положение 3 утверждает, что толщина и аллотропный состав углеродного нанокомпозита, осаждаемого на подложку в процессе лазерного разложения толуола, зависит от числа лазерных импульсов. Такое утверждение выглядит тривиальным. Было бы удивительно, если бы оно не зависело от числа лазерных импульсов.
4. В ряде мест диссертации приводятся схемы экспериментальных установок (рисунки 1.2, 2.2, 4.1, 5.1), на которых автор акцентирует внимание читателя на несущественных деталях, изображая их по сути фотографически, иногда и в увеличенном масштабе (корпуса сканаторов, измерители, оптические плиты, держатели, оправки и т.д.). В результате затрудняется понимание принципиальных особенностей работы установок.

5. На рисунке 5.8 диссертации представлены температурные поля вблизи границы стекло-толуол, формируемые при нагреве лазерным пучком. Данные приведены в безразмерных единицах, что не позволяет оценить реальные условия, при которых протекают физико-химические процессы. Неясно, что обозначают символы μ^{-1} и μ^{-3} вблизи кривых и смысл отрицательных значений безразмерной температуры. В диссертации отсутствуют используемые в расчетах значения коэффициентов поглощения α для жидкого толуола и паров толуола.

6. В уравнении температуропроводности (1) на стр.100 отсутствует член $\partial T / \partial t$. Это означает, что автор применяет аналитическое решение краевой задачи для стационарного случая. Убедительные обоснования для такого подхода в случае лазерного излучения длительностью 100 нс, используемого в диссертации, отсутствуют

7. Представленные на рисунках 2.6 и 2.8 значения оптических плотностей колloidного раствора композитных наночастиц золота на длине волны 850 нм, которые для наглядности отражают трехмерных графики рисунков 2.5 и 2.7 в ряде точек явно отличаются от своих оригиналов, что требует разъяснений.

8. В тексте диссертации встречаются опечатки, например, на стр. 35 (строка 4) сказано: отношение продольного и поперечного размера у золотых наночастиц варьируется от $2 \div 1$ до $8 \div 1$. Скорее всего автор имел в виду знак “ \pm ” вместо “ \div ”.

Отмеченные недостатки носят частный характер и не меняют общую положительную оценку работы. Её результаты представляют несомненную научную и практическую ценность. Хотелось бы отметить, что замечания относительно защищаемых положений компенсируются в диссертации и автореферате формулировками основных результатов работы из 6 пунктов, которые на наш взгляд хорошо отражают работу диссертанта и вполне могли бы выступить в качестве защищаемых положений, на которые замечаний нет.

Тематика диссертационной работы соответствует специальности «лазерная физика». Основные результаты работы опубликованы в отечественных и зарубежных журналах, а также доложены на нескольких международных конференциях.

Список цитируемой литературы соответствует содержанию. Автореферат диссертации достаточно полно соответствует содержанию работы и отражает основные полученные в ней результаты. Работа изложена хорошим научным языком и снабжена информативными иллюстрациями.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация «Лазерный синтез наночастиц в жидкости и нанокомпозитов на их основе» является завершенной

научно-квалификационной работой, которая по критериям актуальности, научной новизны, значимости обоснованности и достоверности выводов отвечает требованиям действующего положения “О порядке присуждения ученых степеней” утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г с изменениями дополнениями (постановление Правительства РФ №426 от 20.03.2021), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Раков Игнат Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 - лазерная физика.

Отзыв составил Ведущий научный сотрудник, заведующий лаборатории лазерной химии Института фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, доктор физико-математических наук



Свиридов Александр Петрович

108840, г. Троицк, г. Москва,
ул. Пионерская, 2
Институт фотонных технологий РАН
тел. +7 (903) 593-65-46
email: sviridoa@gmail.com

Подпись Свиридова А.П. заверяю
Ученый секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
кандидат физико-математических наук



к.ф.-м.н. Дадинова Л.А

2021 г.

М.П.