

На правах рукописи



Баймлер Илья Владимирович

**Физико-химические процессы в коллоидах наночастиц металлов
при лазерно-индуцированном пробое**

Специальность 1.3.19. Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2023

Работа выполнена в Центре биофотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН).

Научный руководитель:

Гудков Сергей Владимирович, доктор биологических наук, профессор, профессор РАН, руководитель Центра биофотоники ИОФ РАН.

Официальные оппоненты:

Кудряшов Сергей Иванович, доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией лазерной нанофизики и биомедицины Физического института имени П.Н. Лебедева РАН.

Новаковская Юлия Вадимовна, доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Ведущая организация: Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Защита диссертации состоится 26 сентября 2023 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.223.02 при ИОФ РАН по адресу: 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН <https://diss.gpi.ru/all/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.223.02
канд. физ.-мат. наук
тел.: +7 (499) 503-8777 доб. 1-47



Т.Б. Воляк

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Оптический пробой различных сред начали исследовать практически со времени появления мощных импульсных лазеров [1]. Известно, что при оптическом пробое конденсированных сред образуется плазма [2], происходит генерация ультрафиолетового, видимого и ИК излучений [3], акустических волн [4,5], наблюдается интенсивное химическое изменение самой среды [6]. Известно, что оптический пробой в чистой воде происходит в основном на неоднородностях, представляющих кластеры нанопузырьков растворенных газов [7]. При этом эффективность индуцированного лазерным излучением пробоя органических растворителей или воды существенно возрастает при добавлении малых количеств наночастиц (НЧ), особенно металлов [8]. Наночастицы служат затравками, на которых и происходит пробой, причем сами наночастицы при оптическом пробое также подвергаются химической модификации [9]. По сути, использование наночастиц для увеличения эффективности оптического пробоя позволило перейти от техники LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [10,11] к Nanoparticle-Enhanced LIBS (NELIBS), где наночастицы используются для усиления спектроскопического сигнала [12,13]. В настоящее время наиболее распространенными источниками излучения, которые активно применяются как для технологий LIBS, так и для синтеза наноматериалов и наночастиц методом лазерной абляции в жидкости являются ИК-лазеры с длиной волны 1064 нм [14,15]. При их использовании в наночастицах металлов практически всю электромагнитную энергию поглощают свободные электроны кристаллической решетки. В процессе поглощения и образования плазмы наночастицы претерпевают различные превращения как под действием физических, так и химических процессов [16]. К таким изменениям относятся в первую очередь изменение размеров частиц (лазерная фрагментация), формы и морфологии, степени окисления и др.

Большая часть работ в научной литературе посвящена исследованию плазмы, образующейся на индивидуальных наночастицах, и химическим превращениям, происходящим с наночастицами или на их поверхности. Информации о других процессах, происходящих при оптическом пробое коллоидов, содержащих наночастицы, зачастую недостаточно. На данный момент известно, что при оптическом пробое воды образуется большое количество окислителей и восстановителей. Основным восстановительным эквивалентом являются свободные электроны, которые затем гидратируются; можно ожидать, что локально их концентрация достигает 10^{20} – 10^{22} см⁻³ [17,18]. Плазма оптического пробоя позволяет эффективно восстанавливать ионы металлов даже в насыщенных молекулярным

кислородом растворах, где молекулярный кислород работает как поглотитель электронов [19]. С другой стороны, при оптическом пробое перекись водорода и ряд радикальных соединений играют роль мощного окислителя [20,21]. В таких условиях наименьшие изменения будут наблюдаться у наночастиц, изготовленных из наименее реакционно-способных металлов: таких, как золото, в меньшей степени иридий, платина и палладий [22]. Наиболее часто коллоидные растворы наночастиц изготавливают с использованием воды. Молекула воды состоит только из атомов водорода и кислорода, поэтому при оптическом пробое и дальнейшей ионизации образуется только кислород-водородная плазма. Основными короткоживущим продуктами ионизации воды являются $\bullet\text{OH}$ (гидроксильный радикал), $\bullet\text{H}$ (атом водорода) и сольватированные электроны [19,22]. Стабильных продукта всего три – это H_2 , O_2 и H_2O_2 , иногда выделяют еще квазистабильный озон [24]. Для сравнения при оптическом пробое любого органического растворителя, например этилового спирта, состоящего из углерода, водорода и кислорода, образуется уже несколько десятков продуктов с малыми выходами. Также при оптическом пробое органических растворителей не происходит сольватирования электронов, в среде наблюдается только их кратковременное присутствие в свободном состоянии [25].

В настоящее время процессы, происходящие при оптическом пробое, в общих чертах известны, роль оптического пробоя в процессе формирования наночастиц тоже хорошо изучена [26]. В данной работе было исследовано, как некоторые физические и химические процессы, происходящие при оптическом пробое, связаны друг с другом в количественном отношении, как они зависят от концентрации наночастиц, их формы, размера, материала и степени окисленности. В работе исследованы индуцированные оптическим пробоем физико-химические свойства плазмы (пространственное и временное распределение, оптические характеристики), генерация акустических колебаний и кавитационных пузырей, скорость генерации гидроксильных радикалов, молекулярного водорода, кислорода, перекиси водорода и т.д.

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось экспериментальное изучение физико-химических процессов, наблюдаемых при оптическом пробое коллоидов наночастиц металлов при действии на них интенсивного лазерного излучения наносекундной длительности.

Задачи диссертационной работы

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи.

1. Изучение влияния концентрации наночастиц на динамику развития плазмы и

- интенсивность акустических сигналов при оптическом пробое коллоидов наночастиц.
2. Изучение влияния концентрации наночастиц на скорость генерации химических продуктов при оптическом пробое коллоидов.
 3. Изучение взаимосвязи физико-химических процессов, наблюдаемых при оптическом пробое коллоидов наночастиц.
 4. Исследование влияния размеров наночастиц и их материала на интенсивность физико-химических процессов при оптическом пробое коллоидов.
 5. Исследование влияния типа растворителя и растворенных газов на интенсивность физико-химических процессов при оптическом пробое коллоидов наночастиц.

Научная новизна работы

Полученные в диссертационной работе результаты описывают недостаточно освещенную ранее сторону такого явления как оптический пробой в жидкостях, а именно, изучается влияние примесей в виде металлических частиц и их свойств на физико-химические процессы, наблюдаемые при оптическом пробое жидких сред. Так, в работе впервые показано, что физические и химические процессы, сопряженные с оптическим пробоем, происходят с различной интенсивностью при различных концентрациях частиц в облучаемой жидкости. Установлено, что существует значение концентрации ($n = 10^{10}$ НЧ/мл), при котором наблюдаемые процессы происходят наиболее интенсивно. Впервые экспериментально продемонстрировано, что при высоких концентрациях наночастиц пробой может развиваться на близкорасположенных друг к другу центрах, при этом образующиеся кавитационные области с плазмой влияют друг на друга при помощи ударных волн. Впервые показано, что присутствие в облучаемом коллоиде примесей с различными концентрациями может влиять на акустические и ультразвуковые сигналы при пробое. При высоких концентрациях частиц динамика развития кавитационных пузырей существенно изменяется, что выражается в уменьшении времени жизни кавитационного пузыря. Показано, что интенсивность физико-химических процессов, помимо концентрации наночастиц, определяются типом материала частиц и их размерами. Также установлено, что другими факторами, влияющими на процесс пробоя коллоидов наночастиц, являются тип растворенных в облучаемом коллоиде газов, а также тип жидкости, используемой в качестве растворителя.

Практическая значимость работы

Результаты диссертационной работы представляют интерес как с точки зрения практических применений (детектирование примесей в жидкости, химический синтез, лазерная абляция, лазерное фрагментирование, ударно-волновая обработка поверхностей, лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия), так и с

фундаментальной точки зрения. Описанные в работе результаты, прежде всего, интересны с точки зрения получения наночастиц методами лазерной абляции металлических мишеней в жидких средах. В работе для полученных частиц были разработаны и исследованы методики хранения, позволяющие избегать окисления и агрегации наночастиц переходных металлов при хранении в коллоидной форме. Описаны закономерности изменения наночастиц при действии интенсивного лазерного излучения в зависимости от материала наночастиц, их физико-химических свойств, концентрации, а также ключевых параметров лазеров, а именно плотности энергии лазерного пучка в среде, пиковой мощности, скорости сканирования и т.п. Полученные данные могут быть интересны для оптимизации и повышения эффективности методик лазерно-эмиссионной искровой спектроскопии с применением наночастиц (LIBS и NELIBS) для исследования жидких сред. Для этих целей были исследованы закономерности изменения характеристик фотоакустического отклика пробоя (мощность и частота звука, интенсивность свечения плазмы), возбуждаемого в коллоиде наночастиц при действии интенсивного лазерного излучения, в зависимости от материала наночастиц, их физико-химических свойств, концентрации, а также ключевых параметров лазерного излучения.

Определены основные тенденции образования продуктов распада молекул воды и некоторых органических соединений в коллоидах наночастиц при действии интенсивного лазерного излучения. Эти результаты могут быть использованы для описания основных тенденций образования производных органических молекул, например производных биомолекул из простых компонентов, при действии интенсивного лазерного излучения на коллоиды, содержащие различные наночастицы.

Положения, выносимые на защиту

1. Наибольшая интенсивность физико-химических процессов при оптическом пробое коллоидов наночастиц наблюдается при оптимальной концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл, при большей или меньшей концентрации наночастиц интенсивность процессов уменьшается.
2. Интенсивность физико-химических процессов при оптическом пробое коллоидов металлических наночастиц зависит от материала и размера наночастиц.
3. Интенсивность лазерно-индуцированного пробоя коллоидов наночастиц определяется типом жидкости и растворенными в жидкости газами.

Личный вклад автора

Планирование и проведение измерений, обработка экспериментальных данных и интерпретация полученных результатов выполнены автором лично либо при его

непосредственном участии. Написание и обсуждение текстов статей и тезисов конференций выполнено в соавторстве при непосредственном участии автора.

Апробация результатов работы

Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на семинарах Центра биофотоники ИОФ РАН, а также на национальных и международных конференциях: 59 и 60 научные конференции МФТИ (Долгопрудный, 21 ноября 2017 и 25 ноября 2018); Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids - 2018 (Лион, Франция), Laser Advanced Material Processing-2019 (Хиросима, Япония), 3 Всероссийская конференция «Физика водных растворов», (Москва, 21 декабря 2019); International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2020); 22th International Conference Laser Optics (Санкт-Петербург, 5 ноября 2020); 4 Всероссийская конференция «Физика водных растворов» (Москва, 24 декабря 2021).

Публикации

За время выполнения работы в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных списком ВАК, опубликовано 28 статей, из них 12 по теме диссертации. Также результаты диссертационной работы отражены в 8 тезисах конференций.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём диссертации составляет 138 страниц, включая 57 рисунков и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 247 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель работы, обозначены основные задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость работы, обозначены защищаемые положения.

В первой главе представлен литературный обзор, охватывающий широкий спектр явлений, связанных с выбранной тематикой работы, и описывающий современное состояние исследований по теме диссертации.

Во второй главе обсуждается исследование физико-химических явлений, наблюдаемых при пробое водных коллоидов наночастиц, 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 ходе выполнения работы применялась специальная экспериментальная установка для исследования оптического пробоя коллоидов наночастиц, схематический вид установки представлен на рис. 1.

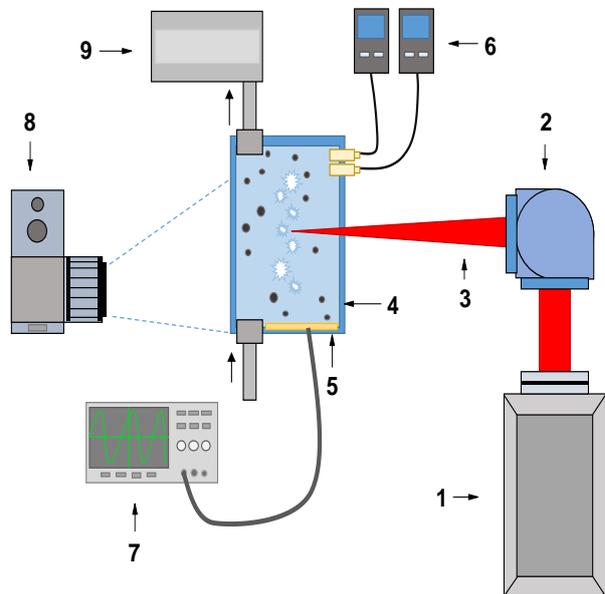


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: (1) Nd:YAG-лазер; 2 – гальвано-оптическая система зеркал с F-Theta объективом; 3 – лазерное излучение; 4 – кювета с коллоидом наночастиц; 5 – пленочный пьезодатчик; 6 – анализаторы H_2 и $O_2\%$; 7 – цифровой осциллограф; 8 – цифровая фотокамера; 9 – система для подачи газов в жидкость

Наночастицы металлов, используемых в экспериментах, были получены методом лазерной абляции металлической мишени в жидкости. В качестве источника лазерного излучения использовались Nd:YAG-лазер с фиксированной длительностью импульса ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, частота повторений 10 кГц, средняя мощность до 20 Вт, энергия в импульсе 2 мДж), а также Nd:YAG-лазер с переменной длительностью импульса ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 4\text{--}200$ нс, частота повторений 20 кГц, средняя мощность до 20 Вт, энергия в импульсе 1 мДж). Процесс абляции происходил в деионизованной воде, этаноле, изопропанолем и изобутанолем. Рабочая жидкость объемом 10 мл помещалась в стеклянную кювету с прикрепленной к ее дну отполированной металлической мишенью.

С помощью F-Theta объектива с фокусным расстоянием $F = 90$ мм лазерное излучение фокусировалось на поверхность мишени сквозь жидкость и перемещалось вдоль ее поверхности при помощи электромеханической сканаторной системы со скоростью $v = 1000$ мм/с. Слой жидкости над поверхностью мишени составлял 3 мм. Времена воздействия излучения составляли от 5 до 20 минут. В ряде случаев полученные наночастицы подвергались повторному воздействию лазерного излучения в аналогичной схеме, но без металлической мишени, с целью изменения их распределения путем фрагментации.

В процессе экспериментов лазерное излучение ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ Гц, $\varepsilon = 650$ мДж, диаметр пучка 550 мкм) фокусировалось внутри стеклянной кюветы,

заполненной исследуемым коллоидным раствором наночастиц при помощи сканаторной системы с F-Theta-объективом (см. рис.1). Кювета заполнялась коллоидным раствором наночастиц в количестве 10 мл, известной концентрации, предварительно измеренной при помощи дисковой центрифуги CPS DC24000 и анализатора частиц Zetasizer Ultra. Чтобы пробой каждый раз происходил в невозмущенной среде, лазерное излучение перемещалось вдоль прямой линии длиной 1,5 см внутри кюветы со скоростью 1400 мм/с. Перемещение лазерного излучения внутри кюветы позволяет избегать дефокусировки лазерного излучения на пузырьках газа, интенсивно образующихся при пробое. В ряде отдельных случаев в экспериментах использовался Nd:YAG-лазер с параметрами: $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ кГц, $\varepsilon = 2$ мДж, диаметр пучка в фокусе 50 мкм.

Фотосъемка плазмы, образующейся при оптическом пробое, происходила при помощи цифрового фотоаппарата Canon 75D. На один лазерный импульс может приходиться от нуля до нескольких пробоев, располагающихся на разных расстояниях друг от друга, имеющих разные интенсивности светимости, площади поперечного сечения и амплитуды. Все перечисленные параметры вычислялись при обработке фотографий с помощью специально разработанного программного обеспечения LaserImage.

Акустический спектр лазерного пробоя регистрировался при помощи пленочного пьезодатчика, закрепленного на внутренней стороне кюветы. Плоскость датчика располагалась параллельно линии сканирования лазерного излучения. Сигнал с акустического датчика подавался на цифровой осциллограф GW GDS-72204E. Развертка осциллографа запускалась при помощи лазерного излучения, регистрируемого pin-диодом.

Для регистрации молекулярных водорода и кислорода, образующихся в процессе облучения, использовались портативные анализаторы водорода (АВП-02Г) и кислорода (АКПМ-1-02Г) с амперометрическими мембранными датчиками. Датчики анализаторов были встроены в кювету так, чтобы регистрация образующихся кислорода и водорода происходила в воде.

Для количественного определения перекиси водорода использовали высокочувствительный метод усиленной хемилюминесценции в системе люминол-р-йодофенол-пероксидаза хрена. Детекцию люминесценции проводили с помощью хемилюминометра Биотокс-7АМ. Концентрацию образовавшейся перекиси водорода рассчитывали, используя калибровочные графики, для построения которых измеряли интенсивность хемилюминесценции образцов, содержащих добавленную перекись водорода известной концентрации. Определение продукции ОН-радикалов осуществляли с помощью реакции с кумарин-3-карбоновой кислотой (ККК).

Флуоресценцию продукта реакции ККК с гидроксильным радикалом (7-ОН-ККК) измеряли на спектрофлуориметре FP-8300 с $\lambda_{\text{ex}} = 400$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 450$ нм. Калибровку производили с помощью коммерческой 7-ОН-ККК.

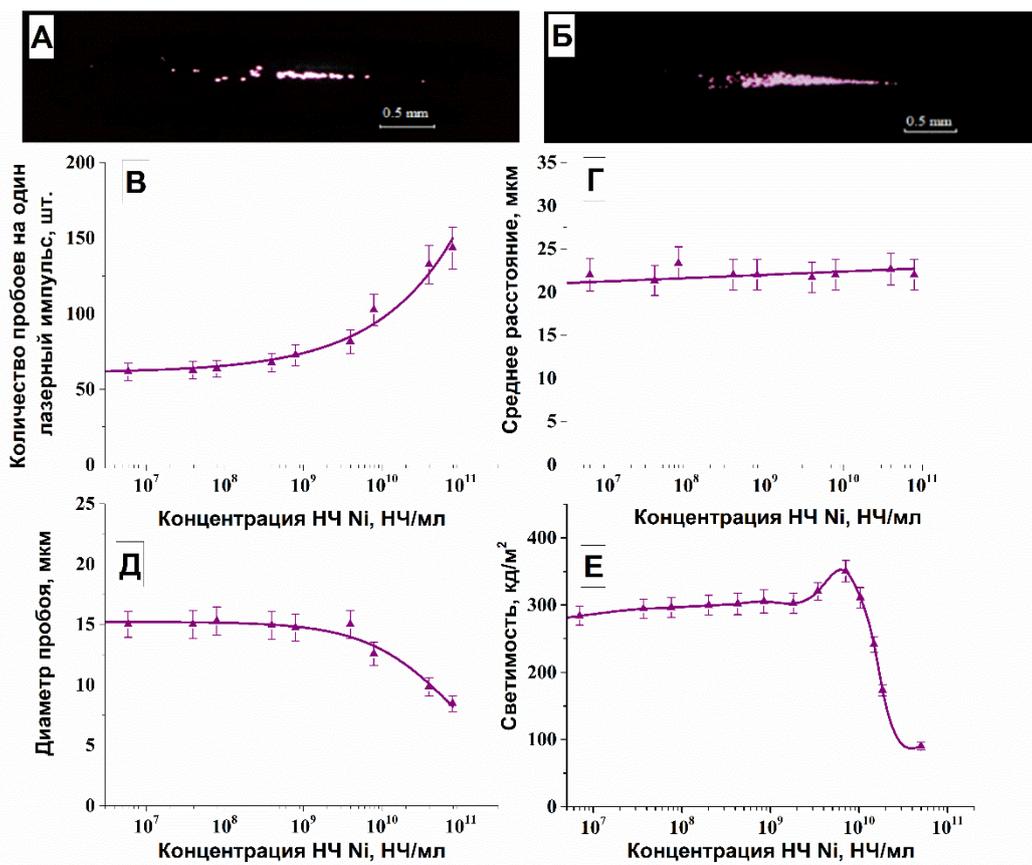


Рис. 2. Изменение оптических характеристик плазмы при лазерном пробое водных коллоидов наночастиц Ni в зависимости от концентрации наночастиц. (А) Изображения вспышки плазмы пробоя, сделанные во время облучения коллоидного раствора наночастиц Ni с концентрацией 10^8 НЧ/мл. (Б) Изображения вспышки плазмы пробоя, сделанные во время облучения коллоидного раствора наночастиц Ni с концентрацией 10^{11} НЧ /мл. (В) Зависимость количества отдельных пробоев в вспышке от концентрации наночастиц Ni. (Г) Зависимость среднего расстояния между ближайшими отдельными пробоями от концентрации наночастиц Ni. (Д) Зависимость среднего размера одного пробоя от концентрации наночастиц Ni. (Е) Зависимость интегральной яркости вспышки от концентрации наночастиц Ni.

В первой части второй главы обсуждаются экспериментальные исследования концентрационных зависимостей некоторых параметров вспышки плазмы (общего количества пробоев (рис. 2В), среднего расстояния между ближайшими отдельными пробоями от концентрации наночастиц Ni (рис. 2Г), среднего размера одного пробоя от концентрации наночастиц Ni (рис. 2Д), общей светимости вспышки плазмы (рис. 2Е). Установлено, что с увеличением концентрации наночастиц пробой увеличивается число пробоев, растет интенсивность свечения плазмы. Максимум интенсивности

достигается при концентрации 10^{10} НЧ/мл. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается резкое уменьшение светимости плазмы, что может быть связано с эффектами тепловой дефокусировки, достижением критической величины концентрации свободных электронов плазмы, из-за чего плотность энергии излучения значительно снижается.

Далее обсуждаются результаты исследования плазмы оптического пробоя при помощи стрик-камеры. Были исследованы временные развертки плазмы индивидуальных пробоев (рис. 3). Измерялась интенсивность свечения плазмы пробоя в зависимости от времени, также измерялся размер светящейся области и время, за которое интенсивность свечения достигала максимума. Показано, что характерные размеры составляют примерно 30 мкм, время достижения максимальной интенсивности примерно 2–4 нс. Скорость движения границы раздела плазма–жидкость в момент пробоя имеют предельное значение в 15000 м/с. Большая часть оптических пробоев примерно через 3–4 нс с момента образования плазмы имеют скорость движения границы раздела 11000 м/с. Также установлено, что оптический пробой может происходить по двум сценариям: инициироваться на одной наночастице с вероятностью примерно 80% или на двух близко расположенных наночастицах с вероятностью 20%. Впервые показано, как посредством ударных волн соседние пробой могут влиять друг на друга (рис. 4). При оптическом пробое двух наночастиц кавитационные пузырьки удаляются друг от друга на 30 мкм со скоростью 3000 м/с под действием ударных волн. Расчетное давление на фронте ударной волны при этом составляет примерно 2300 МПа.



Рис. 3. Изображение стрик-камеры, демонстрирующее эволюцию плазмы оптического пробоя с течением времени: оптический пробой, произошедший на индивидуальной наночастице (сверху), оптический пробой, произошедший на двух близко расположенных наночастицах (снизу).

Во второй части второй главы обсуждается влияние концентрации наночастиц на еще один характерный для оптического пробоя физический процесс – формирование

кавитационных пузырьков газа (рис. 5). Показано, что при каждом лазерном импульсе, инициирующем пробой среды (рис. 5Б), наблюдается акустический сигнал, характерный вид которого показан на рис. 5В. В этом случае разные акустические сигналы обусловлены различными процессами – кавитацией и коллапсом пузырьков газа. Установлено, что зависимость давления на фронте волны от времени облучения близка к линейной (рис. 6А). Зависимость давления на фронте ударной волны от концентрации, напротив, оказывается немонотонной (рис. 6Б). Наиболее интенсивные колебания, соответствующие давлениям около 1,8 МПа на фронте волны, происходят при концентрациях примерно 10^{10} НЧ/мл. При дальнейшем увеличении концентрации акустические колебания начинают затухать, амплитуда сигналов резко уменьшается.

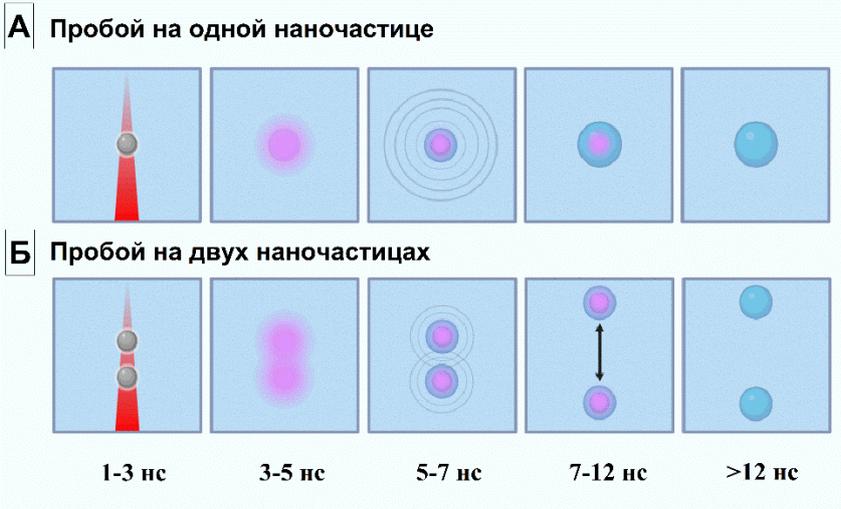


Рис.4. Схематическое изображение двух сценариев развития оптического пробоя: (А) инициирование пробоя на одной наночастице, (Б) инициирование пробоя на двух близких наночастицах.

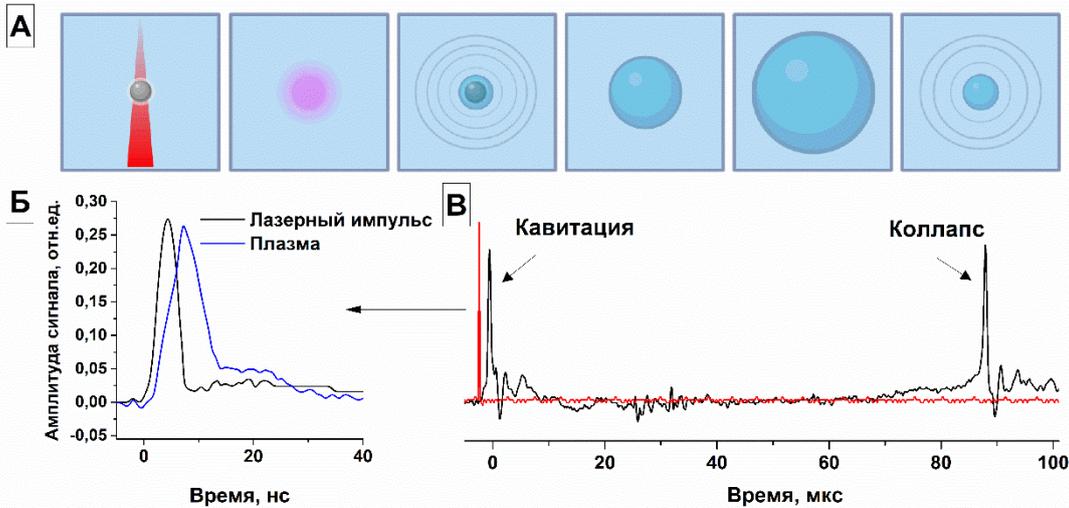


Рис. 5. (А) Схематическое изображение процесса развития кавитационного пузыря после лазерного пробоя коллоида наночастиц; (Б) сигналы лазерного излучения и плазмы пробоя; (В) акустические сигналы, регистрируемые при кавитации и коллапсе.

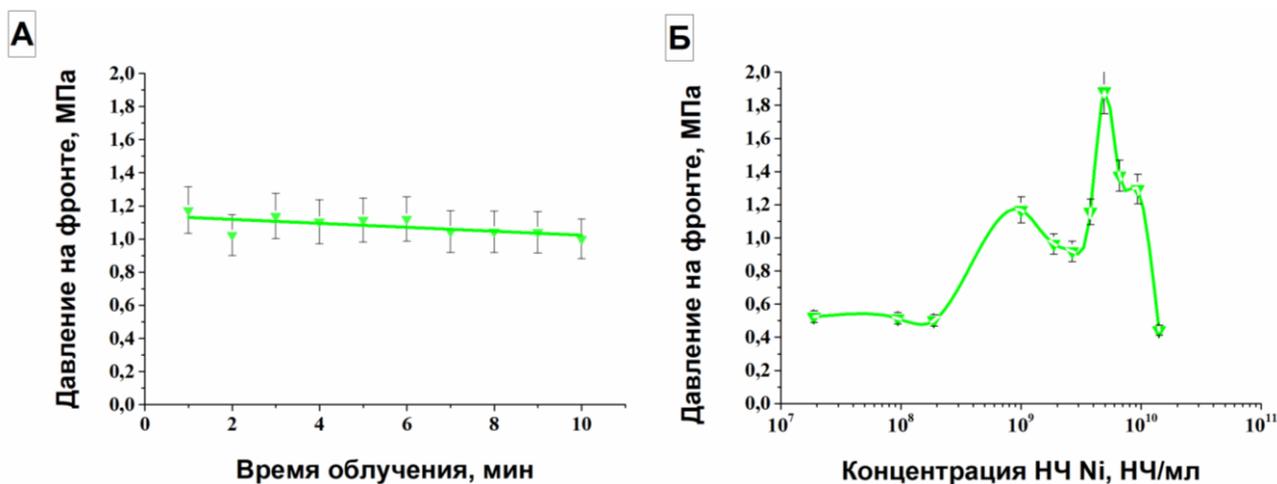
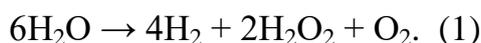
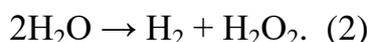


Рис. 6. Зависимость давления на фронте акустического сигнала от времени облучения (концентрация наночастиц 10⁹ НЧ/мл) (А) и от концентрации наночастиц (Б).

В заключительной части второй главы обсуждается исследование образования химических продуктов в зависимости от времени облучения и от концентрации наночастиц. Исследуя отношение количества образующегося в процессе пробоя молекулярного водорода и кислорода можно сделать вывод о том, что в широком диапазоне концентраций наночастиц распад молекул воды под действием плазмы пробоя происходит по следующему сценарию:



При высоких концентрациях наночастиц наиболее предпочтительным оказывается следующий канал диссоциации:



В случае газообразных продуктов показано, что изменение их концентрации с течением времени происходит немонотонно (рис. 7А, Б), создана математическая модель, описывающая изменение концентраций газообразных продуктов, образующихся при облучении коллоидов наночастиц. При исследовании процессов образования перекиси водорода и гидроксильных радикалов показано, что их концентрация в коллоиде линейно увеличивается с увеличением времени облучения (рис. 8А, Б).

Установлено, что скорость образования химических продуктов немонотонно изменяется при увеличении концентрации наночастиц, общая тенденция в исследуемых зависимостях сводится к постепенному росту скоростей образования водорода, кислорода, перекиси и радикалов с увеличением концентрации наночастиц и достижением максимальных значений при концентрации частиц 10¹⁰ НЧ /мл, (рис. 8В,Г). При дальнейшем увеличении концентрации происходит резкое уменьшение скорости формирования всех химических продуктов.

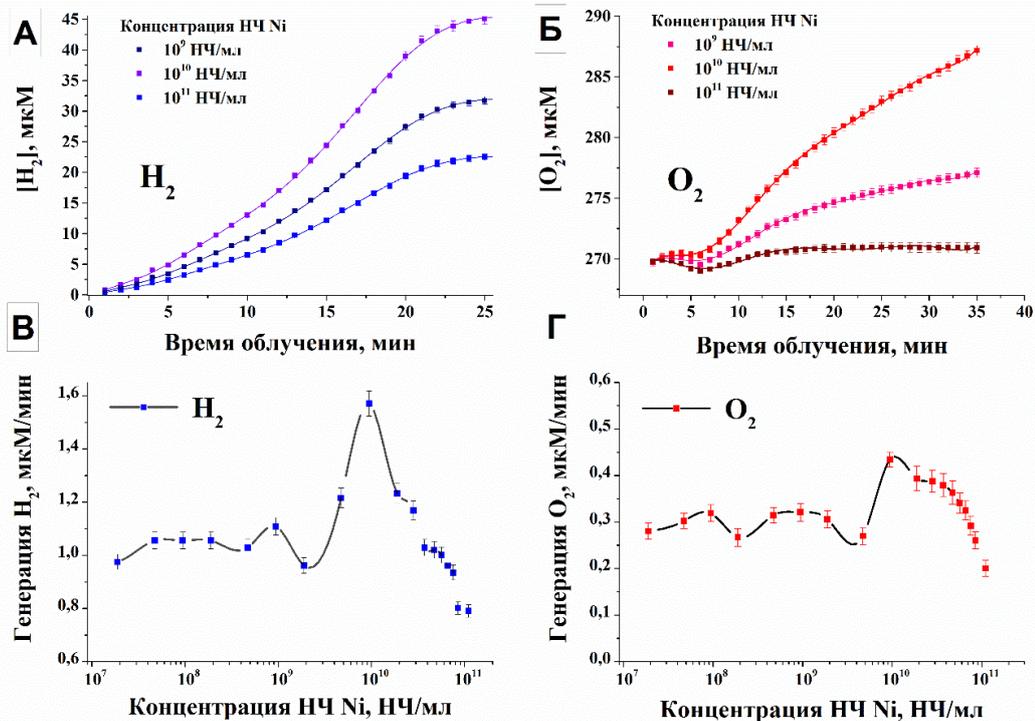


Рис. 7. Генерация молекулярного кислорода и водорода при облучении водных коллоидов наночастиц Ni излучением Nd:YAG-лазера: (А) зависимость концентрации молекулярного водорода, растворенного в водном коллоиде наночастиц, от времени облучения; (Б) зависимость концентрации молекулярного кислорода, растворенного в водном коллоиде наночастиц, от времени облучения; (В) зависимость скорости генерации молекулярного водорода при оптическом пробое от концентрации наночастиц Ni; (Г) зависимость скорости генерации молекулярного кислорода при оптическом пробое от концентрации наночастиц Ni.

В серии нескольких экспериментов был исследован вклад каждого физического процесса в процесс образования перекиси водорода (рис. 9). Исследовалась скорость образования перекиси водорода при оптическом пробое коллоидных растворов наночастиц никеля в различных конфигурациях: под влиянием плазмы, УФ-излучения и ультразвука (рис. 9А), под влиянием только ультразвука (рис. 9Б), под влиянием только УФ-излучения (рис. 9В) и при воздействии ИК-излучения (рис. 9Г).

Установлено, что наибольший вклад в процесс генерации перекиси вносит плазма пробоя; вклад ультрафиолетового излучения плазмы, ультразвука и инфракрасного излучения оказывается на несколько порядков ниже (рис. 9Д). При этом вклад ультрафиолета и ультразвуковых колебаний на процесс формирования перекиси оказываются соизмеримыми, вклад инфракрасного излучения в сравнении с остальными процессами оказывается незначительным.

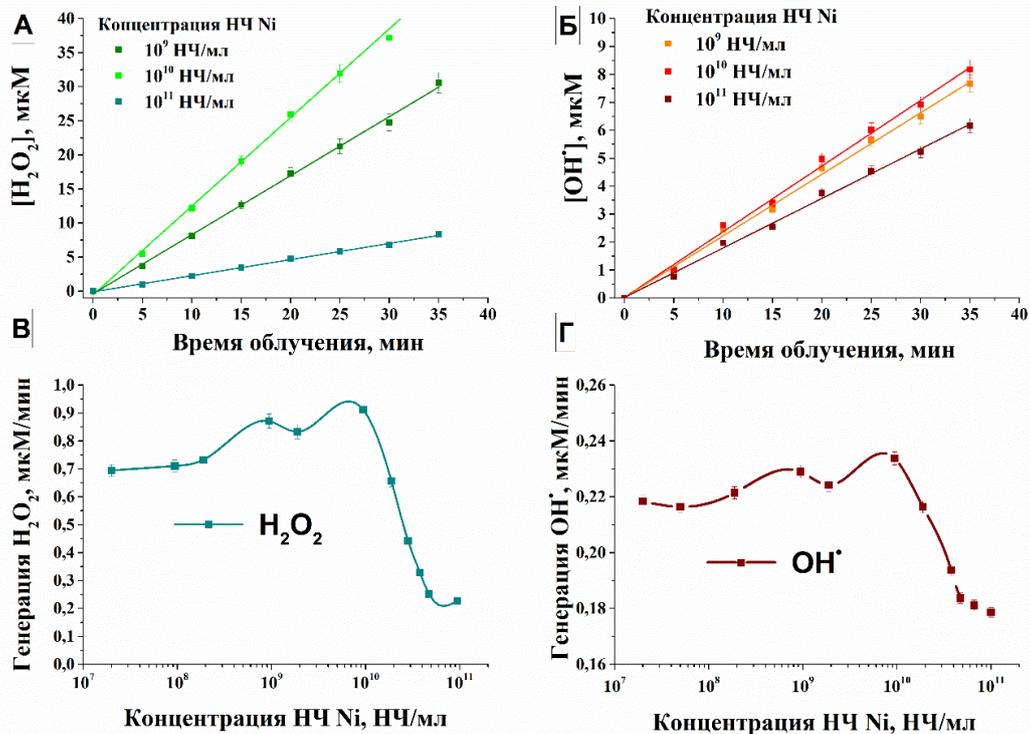


Рис. 8. Генерация перекиси водорода и гидроксильных радикалов при оптическом пробое водных коллоидов наночастиц Ni: (А) влияние времени облучения на образование перекиси водорода; (Б) влияние времени облучения на образование гидроксильных радикалов; (В) влияние концентрации наночастиц на скорость образования перекиси водорода; (Г) влияние концентрации наночастиц на скорость образования гидроксильных радикалов.

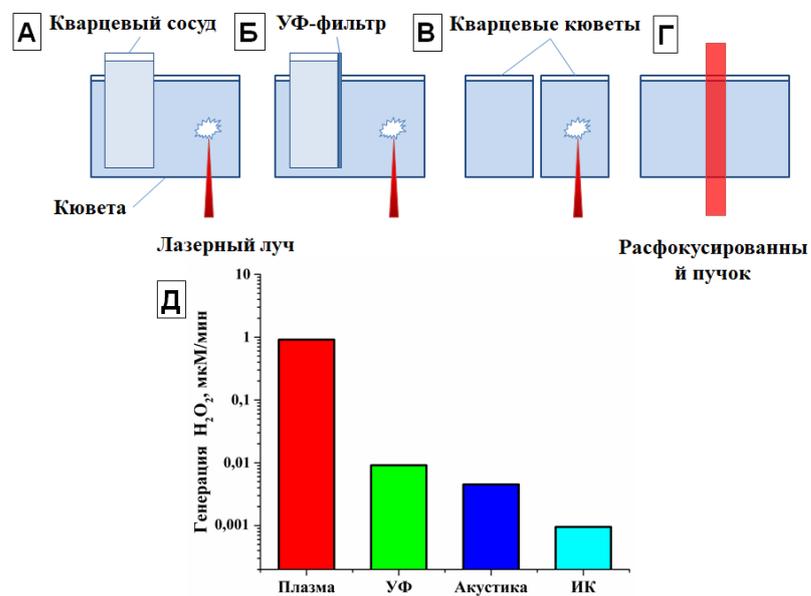


Рис. 9. Схема экспериментов по определению влияния различных эффектов на скорость образования пероксида водорода при облучении коллоидного раствора наночастиц Ni: (А) влияние плазмы, ультрафиолетового излучения и ультразвука; (Б) воздействие только ультразвука без ультрафиолетового излучения и плазмы; (В) влияние только ультрафиолетового излучения; (Г) влияние инфракрасного излучения; (Д) количественный вклад различных физических факторов в образование пероксида водорода при оптическом пробое.

Анализ исследованных в работе концентрационных зависимостей для светимости плазмы, интенсивности акустических сигналов и скоростей генерации химических продуктов показывает, как связаны между собой перечисленные процессы (табл. 1). Установлено, что образование газообразных продуктов в большей степени коррелирует с акустическими сигналами, а образование перекиси водорода и гидроксильных радикалов коррелирует со светимостью плазмы. Результаты этих наблюдений позволяют сделать предположения о механизмах формирования тех или иных химических продуктов.

В случае взаимодействия плазмы с молекулой воды, последняя распадается в результате диссоциации под действием электронов плазмы. Наиболее вероятным каналом реакции будет процесс частичной диссоциации молекул воды с последующими процессами рекомбинации, в результате которых образуются молекулярный водород и вода.

Таблица 1. Корреляция между скоростью генерации молекулярного водорода, молекулярного кислорода, перекиси водорода, гидроксильных радикалов, интегральными акустическими сигналами и интегральной светимостью плазмы.

Коэффициент корреляции	H ₂	O ₂	H ₂ O ₂	•ОН	I*	Светимость
H ₂	–	0.753	0.628	0.619	0.851	0.341
O ₂	0.753	–	0.5539	0.268	0.846	0.345
H ₂ O ₂	0.628	0.5539	–	0.995	0.707	0.834
•ОН	0.619	0.268	0.995	–	0.703	0.874
I*	0.851	0.846	0.707	0.703	-	0.594
Светимость	0.341	0.345	0.834	0.874	0.594	–

I* – Интегральная интенсивность акустических сигналов.

Высокие значения коэффициента корреляции между процессами генерации пероксида водорода и гидроксильных радикалов, вероятно, связаны с процессом рекомбинации •ОН и последующим образованием H₂O₂.

В третьей главе диссертационной работы обсуждается влияние характеристик наночастиц – материала и размера – на скорость образования химических продуктов при оптическом пробое водных коллоидов наночастиц.

Исследовано влияние материала наночастиц на скорости формирования химических продуктов, образующихся в процессе диссоциации молекул воды под действием плазмы оптического пробоя (рис. 10). В качестве исследуемых материалов использовались наночастицы золота, циркония, молибдена, железа и никеля. Установлено, что наименьший выход химических продуктов наблюдался при

облучении коллоидных растворов наночастиц золота. Наибольшие скорости генерации наблюдались при использовании наночастиц железа и никеля. Материалы наночастиц в зависимости от эффективности образования продуктов разложения воды располагаются следующим образом: $Ni > Fe > Mo > Zr > Au$. Показано, что в целом такая последовательность объясняется величиной коэффициента поглощения того или иного материала на длине волны 1064 нм. Проводилось исследование влияния размеров наночастиц в коллоиде на скорость образования гидроксильных радикалов (рис. 11). Использовались наночастицы железа и меди с различными средними размерами в распределениях и при одинаковых концентрациях. Показано, что наибольшая скорость генерации радикалов наблюдается при облучении наночастиц определенных размеров, величина оптимального размера не зависит от материала наночастиц и составляет примерно 27–28 нм. При увеличении размеров наночастиц наблюдается уменьшение скорости образования гидроксильных радикалов.

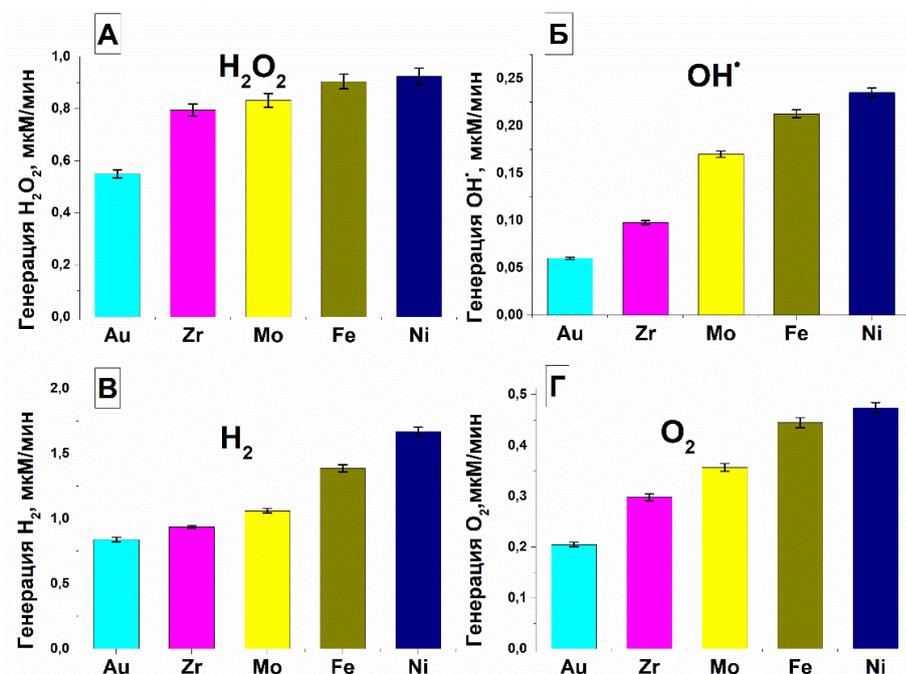


Рис. 10. Влияние материала наночастиц на скорость генерации продуктов распада молекул воды при оптическом пробое: (А) скорость генерация перекиси водорода; (Б) скорость генерации гидроксильных радикалов; (В) скорость генерации молекулярного водорода; (Г) скорость генерации молекулярного кислорода.

Показано, каким образом окисленные наночастицы влияют на оптический пробой в коллоидных растворах. Облучение коллоидов наночастиц тербия с различным содержанием окисленных и неокисленных частиц демонстрирует, что интенсивность физико-химических процессов при лазерном пробое повышается с увеличением доли Tb_2O_3 относительно общего числа наночастиц Tb в коллоиде. Наблюдаемый эффект, предположительно, связан с высокой агрегационной

способностью окисленных частиц Tb_2O_3 , коэффициент поглощения частиц при пробое играет вторичную роль.

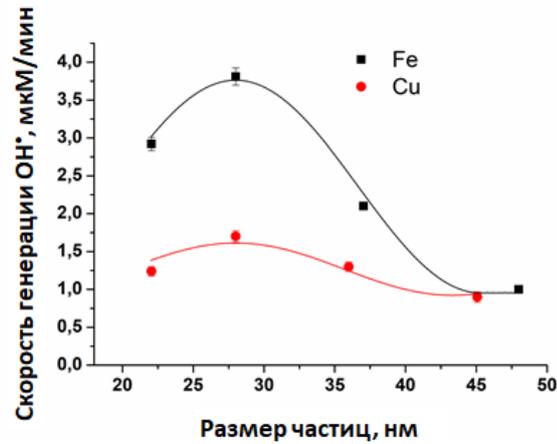


Рис. 11. Влияние размера наночастиц железа и меди на скорость генерации гидроксильных радикалов под действием плазмы лазерного пробоя.

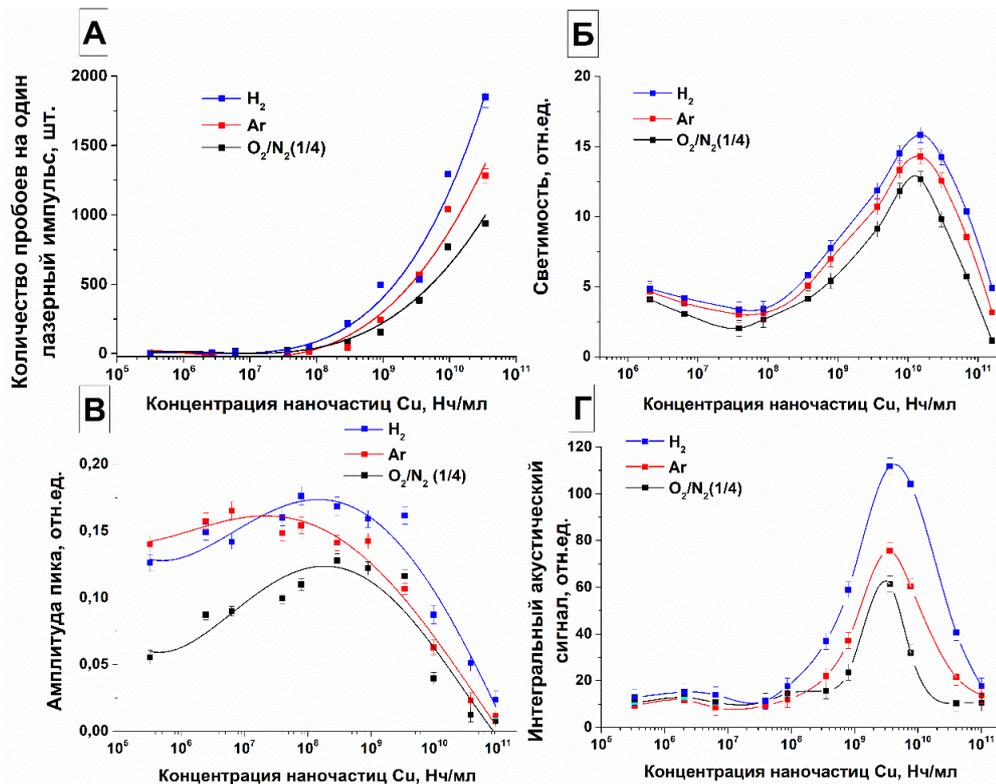


Рис. 12. Влияние растворенных газов на характеристики вспышек плазмы, регистрируемых при оптическом пробое коллоидов наночастиц меди: (А) зависимость числа пробоев, (Б) светимости плазмы, (В) амплитуды акустического сигнала отдельного пробоя, (Г) общей интенсивности звуковых сигналов от концентрации наночастиц Cu при облучении коллоидных растворов наночастиц, насыщенных атмосферными газами, аргоном и молекулярным водородом.

В четвертой главе рассматривается вопрос влияния на процесс пробоя растворенных в облучаемом коллоиде газов и типа растворителя. Для исследования

влияния растворенных в жидкости газов коллоид наночастиц предварительно насыщался определенным газом (водородом, кислородом, аргоном), после чего производилось облучение. В результате экспериментов было установлено, что растворенные в коллоиде газы оказывают влияние на измеряемые параметры, в том числе на фотоакустический отклик пробоя (рис. 12). При этом наблюдается следующая тенденция: наиболее интенсивно процесс пробоя протекает в случае насыщения коллоида молекулярным водородом, наименее интенсивно наблюдаемые процессы протекают в присутствии кислорода в коллоиде.

Наблюдаемый эффект может быть объяснен тем, что молекулы водорода, обладая большим восстановительным потенциалом, являются источником дополнительных электронов, способствуя, таким образом, развитию электронной лавины в процессе пробоя. Противоположный процесс наблюдается при наличии в коллоиде молекул кислорода, которые являются сильным окислителем и акцептором электронов. Молекулы кислорода могут тормозить развитие лавины электронов, захватывая электроны и образуя супероксид-анион-радикал. Такое взаимодействие в конечном итоге приводит к уменьшению концентрации и энергии электронов плазмы пробоя, что в свою очередь приводит к уменьшению яркости плазменной вспышки и доли энергии, конвертируемой в акустические колебания.

Исследовались процессы генерации молекулярного водорода при облучении различных типов растворителей. В качестве облучаемых сред использовались органические растворители – этанол, изопропанол, изобутанол и диэтиловый эфир. Показано, что наибольшая скорость образования водорода наблюдается в случае оптического пробоя этанола (рис. 13).

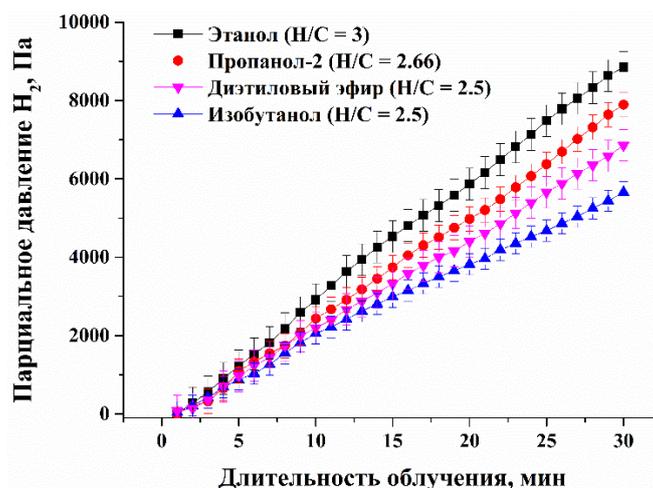


Рис. 13. Зависимость парциального давления молекулярного водорода от длительности облучения органических жидкостей.

Учитывая, что в результате процессов распада вследствие взаимодействия молекул образца с электронами плазмы в первую очередь разрываются углерод-

водородные связи, можно предположить, что количество выделяемого водорода будет зависеть от того, сколько атомов водорода с учетом ОН-группы приходится на один атом углерода в молекуле. Наибольшее число атомов водорода в расчете на один атом углерода имеет этанол, затем идет изопропанол. Изобутанол и диэтиловый эфир имеют наименьшее количество атомов водорода. Это объясняется тем, что в длинных молекулах дополнительные связи атомов углерода используются для создания соединений с другими атомами углерода. Напротив, в молекуле этанола для связи углерода с атомами водорода задействовано больше связей. Таким образом, скорость генерации водорода при облучении этанола будет наибольшей.

Кроме того показано, что при облучении и пробое органических растворителей наблюдается образование целого ряда побочных химических продуктов, среди которых наиболее интенсивно образуются ацетилальдегид, ацетон и метанол.

В Заключение представлены 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: H₂ > 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).

Список цитируемой литературы

1. D.A. Cremers and L.J. Radziemski, “Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy”, John Wiley & Sons, (2013).
2. D.A. Cremers, F. Yueh, J.P. Singh, and H. Zhang, *Encycl. Anal. Chem. Appl. Theory Instrum.*, (2006).
3. R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, and J. Virmont, *J. Appl. Phys.*, **68**, 775–784 (1990).
4. A. Vogel, W. Lauterborn, and R. Timm, *J. Fluid Mech.*, **206**, 299–338 (1989).
5. A.A. Kolomenskii, M.L. Lyamshev, and V.G. Mihalevich, in: *First Int. Conf. Lasers Med., SPIE*, (1990), pp. 46–57.
6. P.J. Bruggeman et al., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **25**, 53002 (2016).
7. V.A. Babenko, A.A. Sychev, and N.F. Bunkin, *Appl. Sci.*, **13**, (2023).
8. D. Dong, L. Jiao, X. Du, and C. Zhao, *Chem. Commun.*, **53**, 4546–4549 (2017).
9. C.B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, *Meas. Sci. Technol.*, **12**, 1784 (2001).
10. S. Barcikowski and G. Compagnini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3022–3026 (2013).
11. V. Amendola and M. Meneghetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3027–3046 (2013).
12. G.S. Senesi and N. Senesi, *Anal. Chim. Acta*, **938**, 7–17 (2016).
13. J.B. Johnson, S.D. Allen, J. Merten, L. Johnson, D. Pinkham, and S.W. Reeve, *J. Spectrosc.*, **2014**, (2014).
14. A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, R. Gaudiuso, C. Koral, and G. Valenza, *J. Anal. At. Spectrom.*, **31**, 1566–1573 (2016).
15. A.I. Omelchenko, E.N. Sobol, A. V Simakin, A.A. Serkov, I.A. Sukhov, and G.A. Shafeev, *Laser Phys.*, **25**, 25607 (2015).
16. A. De Giacomo, R. Gaudiuso, C. Koral, M. Dell’Aglia, and O. De Pascale, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **98**, 19–27 (2014).
17. T.H. Maiman, T.H. Maiman, and Holland, “Laser Inventor”, Springer, (2018).
18. G.A. Shafeev, *Nanoparticles New Res.*, 1–37 (2008).
19. D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski, *Chem. Rev.*, **117**, 3990–4103 (2017).
20. V.K. Meader, M.G. John, L.M. Frias Batista, S. Ahsan, and K.M. Tibbetts, *Molecules*, **23**, 532 (2018).
21. K.E. Kay, L.M.F. Batista, K.M. Tibbetts, and J.K. Ferri, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **652**, 129860 (2022).

22. S. Pommeret, F. Gobert, M. Mostafavi, I. Lampre, and J.-C. Mialocq, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 11400–11406 (2001).
23. Y. V. Novakovskaya, *Phys. Wave Phenom.*, **28**, 161–167 (2020).
24. K. Moore Tibbetts, B. Tangeysh, J.H. Odhner, and R.J. Levis, *J. Phys. Chem. A*, **120**, 3562–3569 (2016).
25. N.N. Greenwood and A. Earnshaw, “Chemistry of the Elements”, Elsevier, (2012).
26. S.I. Kudryashov, A.A. Samokhvalov, A.A. Nastulyavichus, I.N. Saraeva, V.Y. Mikhailovskii, A.A. Ionin, and V.P. Veiko, *Materials (Basel)*, **12**, (2019).

Список публикаций по теме диссертации

В скобках указан квартиль издания согласно базе данных Scopus.

1. Baimler, I. V., Simakin, A. V & Gudkov, S. V. Investigation of the laser-induced breakdown plasma, acoustic vibrations and dissociation processes of water molecules caused by laser breakdown of colloidal solutions containing Ni nanoparticles. *Plasma Sources Sci. Technol.* **30**, 125015 (2021). (Q1)
2. Baimler, I. V., Chevokin, V. K., Podvyaznikov, V. A. & Gudkov, S. V. Case Report: Investigation of the Time Evolution of Optical Breakdown Plasma During Irradiation of Aqueous Solutions of Fe Nanoparticles. *Front. Phys.* **9**, (2021). (Q2)
3. Baimler, I. V., Simakin, A. V, Chevokin, V. K., Podvyaznikov, V. A. & Gudkov, S. V. Features of optical breakdown of aqueous colloidal solutions of ferric oxide (Fe₂O₃) nanoparticles occurring on individual or on two closely located nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* **776**, 138697 (2021). (Q2)
4. Baimler, I. V., Lisitsyn, A. B., Serov, D. A., Astashev, M. E. & Gudkov, S. V. Analysis of acoustic signals during the optical breakdown of aqueous solutions of Fe nanoparticles. *Front. Phys.* **8**, 622791 (2020). (Q2)
5. Baimler, I. V., Lisitsyn, A. B. & Gudkov, S. V. Influence of gases dissolved in water on the process of optical breakdown of aqueous solutions of Cu nanoparticles. *Front. Phys.* **8**, 622775 (2020). (Q2)
6. Baimler, I. V., Simakin, A. V, Uvarov, O. V, Volkov, M. Y. & Gudkov, S. V. Generation of hydroxyl radicals during laser breakdown of aqueous solutions in the presence of Fe and Cu nanoparticles of different sizes. *Phys. Wave Phenom.* **28**, 107–110 (2020). (Q3)
7. Baimler, I. V., Lisitsyn, A. B. & Gudkov, S. V. Water Decomposition Occurring During Laser Breakdown of Aqueous Solutions Containing Individual Gold, Zirconium, Molybdenum, Iron or Nickel Nanoparticles. *Front. Phys.* **8**, 1–6 (2020). (Q2)
8. Baymler, I. V., Barmina, E. V., Simakin, A. V. & Shafeev, G. A. Generation of hydrogen under laser irradiation of organic liquids. *Quantum Electron.* **48**, 738 (2018). (Q3)
9. Simakin, A. V., Baimler, I. V., Smirnova, V. V., Uvarov, O. V., Kozlov, V. A., & Gudkov, S. V. Evolution of the Size Distribution of Gold Nanoparticles under Laser Irradiation. *Phys. Wave Phenom.* **29**, 102–107 (2021). (Q3)
10. Gudkov, S. V., Baimler, I. V., Uvarov, O. V., Smirnova, V. V., Volkov, M. Y., Semenova, A. A., & Lisitsyn, A. B. Influence of the Concentration of Fe and Cu Nanoparticles on the Dynamics of the Size Distribution of Nanoparticles. *Front. Phys.* **8**, 622551 (2020). (Q2)
11. Gudkov, S. V., Astashev, M. E., Baimler, I. V., Uvarov, O. V., Voronov, V. V., & Simakin, A. V. Laser-Induced Optical Breakdown of an Aqueous Colloidal Solution Containing Terbium

Nanoparticles: The Effect of Oxidation of Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **126**, 5678–5688 (2022). (Q1)

12. Simakin, A. V, Astashev, M. E., Baimler, I. V, Uvarov, O. V, Voronov, V. V, Vedunova, M. V, Sevost'yanov, M. A., Belosludtsev, K. N., & Gudkov, S. V. The effect of gold nanoparticle concentration and laser fluence on the laser-induced water decomposition. *J. Phys. Chem. B* **123**, 1869–1880 (2019). (Q1)