

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Настулявичус Алены Александровны
«Генерация наночастиц металлов подгруппы меди лазерным
излучением и их антибактериальное применение»,
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-
математических наук
по специальности 1.3.19 - Лазерная физика.

Диссертационная работа А.А. Настулявичус посвящена изучению физики процесса лазерной абляции жидкости при воздействии лазерных импульсов длительностью от фемто до наносекунд с целью генерации коллоидных растворов металлических наночастиц.

Актуальность работы. Разработка технологий синтеза и исследования свойств наноразмерных объектов (например, наночастиц) испытывает взрывоподобный рост интереса в последние десятилетия, что связано с ростом ожиданий новых уникальных характеристик данных материалов. Одним из наиболее перспективных методов получения наночастиц является метод синтеза коллоидных наночастиц путем лазерной абляции в жидкости вследствие технологической простоты процесса, возможности использования разных мишеней и жидкостей, а также химической чистоты получаемых продуктов. Предложенный более 30-ти лет назад, данный метод представляет интерес и в наши дни, так как огромное число различных параметров эксперимента (от длины волны и длительности лазерного импульса и до выбора материала мишени и жидкости) позволяет проводить процесс абляции в разных режимах, что можно использовать для управляемого синтеза наночастиц с необходимыми свойствами или требуемыми свойствами полученного коллоида.

Отдельной сложной задачей является получение зольей наночастиц с высокой концентрацией в больших объемах для разнообразных применений в косметологии, биологии и медицине. Синтез граммовых количеств предполагает часы или даже дни работы лазерных установок, поэтому необходимо совершенствовать метод лазерной абляции в жидкости для чего нужно глубокое понимание физической природы протекающих процессов (влияние процессов филаментации, рассеяния и поглощения лазерного излучения на наночастицах, явление кавитации, распространение ударных волн, экранировка излучения плазмой и многое другое). Несмотря на большое количество публикаций по данной тематике, систематических работ по влиянию широкого круга

параметров эксперимента не много. Например, в литературе отсутствуют детальные исследования влияния длительности лазерного импульса на эффективность генерации наночастиц при абляции в жидкости. Отметим, что эффективность процесса генерации наночастиц сильно зависит от тех нелинейных процессов, которые протекают при действии лазерного излучения (фотоионизация, многофотонное поглощение, филаментация, формирование лазерной плазмы и динамика ее разлета в жидкости и др.).

Научная новизна. Систематическое исследование лазерной абляции материалов в жидкости при использовании различных параметров лазерного излучения и вещества представляет фундаментальный интерес, а также важно с практической точки зрения для разработки наиболее эффективного подхода генерации коллоидных растворов наночастиц с большой концентрацией с возможностью масштабирования технологии.

Диссертация изложена хорошим научным языком; объём ее 128 страниц текста, включая 58 рисунков и 3 таблицы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Список литературы включает в себя 190 наименований.

Высокий научный уровень автора хорошо отражен в тексте диссертации. Например, во введении обстоятельно обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, а высокое качество подготовленного обзора литературы свидетельствует о хорошем понимании протекающих процессов при абляции в жидкости.

Наиболее важные и принципиальные результаты, полученные автором и приведенные в диссертационной работе, можно определить следующим образом.

Первое. Подробно систематически исследован процесс синтеза наночастиц золота в водной среде методом лазерной абляции импульсами с длительностью от 0.3 до 10 пс и длиной волны 1030 нм. Показано, что происходит формирование филаментов в воде, которые и вызывают абляцию материала подложки. Обнаружено, что для увеличения количества аблированного вещества и увеличения концентрации наночастиц золота в воде необходимо правильно располагать поверхность мишени относительно фокусирующей линзы так, чтобы поверхность была расположена в центре плазменного канала, положение которого зависит от пиковой мощности излучения.

Второе. Предложен простой способ сравнения эффективности генерации золей наночастиц в жидкостях (произведение объема коллоидного раствора на коэффициент экстинкции в области межзонных переходов в пересчете на импульс и на единицу энергии излучения), что позволяет проводить сравнение различных методов получения подобных систем. Автор убедительно продемонстрировал, что эффективность лазерной наработки золотых наночастиц максимальная для импульсов пикосекундной длительности. Для ультракоротких лазерных импульсов эффективность генерации наночастиц снижается

вследствие филаментации, а для наносекундных импульсов она снижается из-за формирования субкритической эрозионной плазмы.

Третье. Был предложен и экспериментально верифицирован способ инактивации биопленок бактерий пищевых патогенов на основе метода прямого лазерного переноса металлических пленок нанометровой толщины с полимерной подложки. Продemonстрировано, что наночастицы золота обладали недостаточно высокой антибактериальной эффективностью, в то время как наночастицы серебра и меди показали высокую эффективность и полностью подавляли рост микроорганизмов.

Вместе с тем, диссертация имеет ряд недостатков.

По структуре.

1. Текст диссертации не лишен применения профессионального жаргонизма. Например, стр. 23, 24 и 27 используется фраза «Эффект жидкости при лазерной абляции металлов» для названия подразделов. Из описания следует понимать ее как влияние жидкости над поверхностью твердой мишени на процесс лазерной абляции. На стр. 34 автор использует термин «осаждение» («быстрая скорость осаждения энергии»), который скорее применяют для описания скорости нанесения материала пленок, нежели для описания скорости подвода энергии лазерного излучения. На Стр. 40 автор явно пропустил слово в названии подраздела «Влияние длительности лазерного излучения на эффективность генерации наночастиц», явно необходимо заменить слово «излучения» на «импульс». Та же проблема с названием главы 3: «Генерация наночастиц золота лазерным излучением варьируемой длительности».

2. Автор часто применяет стилистические неверные конструкции с возвратным «-ся», что приводит к путанице во взаимоотношениях субъекта и объекта. Например, на стр. 44 «В работе использовался пикосекундный лазер...», вместо, лазер был использован. Или на стр. 62 «Излучение заводилось в гальваносканер...», хотя конечно нужно применять глагол не в возвратной форме – «излучение заводили ...». На стр. 70 неудачно использован термин «сверхмалые» по отношению к наночастицам размером 10-100 нм («В результате наносекундной абляции наблюдаются сверхмалые (10-100 нм) частицы ...»). Всего можно насчитать более 4-х десятков таких примеров. По всей видимости, наличие подобных стилистических ошибок по всему тексту диссертации можно объяснить скоростью подготовки текста.

3. В списке литературы многие ссылки на русскоязычные статьи по неизвестной причине представлены в англоязычном варианте, например: Anisimov S. I. Emission of electrons from the surface of metals induced by ultrashort laser pulses // Sov. Phys.

JETP. 1974. Vol. 39. P. 375. или Krokhnin O.N. High-temperature and plasma phenomena induced by laser radiation // Phys. High Energy Density. 1971. P. 278.

4. На рис. 3.1 на стр. 67. представлена трехмерная система позиционирования, но на рисунке указана «Однокоординатная система позиционирования», что возможно указывает на опечатку.

По научной части.

5. В главе 2 (стр. 63) не до конца понятны причины выбора материалов для мишеней, из которых будут синтезированы наночастицы. Оппонент ожидал, что причиной выбора данных материалов могут быть особенности плазмонных резонансов и поверхностных плазмонных поляритонов для металлов подгруппы меди, что представляет интерес для фундаментальных исследований в лазерной физике, и, несомненно, имеет большое значение для практических приложений.

6. В главе 3 на стр. 67 автор предложила формулировку критерия эффективности для синтеза коллоидов наночастиц на основе полос 380 нм (межзонные переходы) и 530 нм (плазмонный резонанс) в спектрах экстинкции водных золей наночастиц. В дальнейшем для количественной оценки эффективности процесса синтеза наночастиц автор использовала только полосу 380 нм (за исключением стр. 82), и не совсем понятно, почему была выбрана данная полоса. Ниже в тексте в данной главе можно найти упоминание о полосе 530 нм на 82 странице, где сказано, что соотношение полос 530 и 380 нм позволяет говорить о «дисперсности наночастиц». При этом нет ссылок на литературу или не представлено результатов исследований как функция распределения наночастиц по размерам влияет на соотношение полос 530/380 нм.

7. Для подтверждения критерия «эффективности», предложенного в работе, автор проводил измерения количества массы вещества, удаленного при лазерной абляции. При этом не до конца понятно, как автор может подтвердить экспериментально, что весь этот материал мишени был израсходован на синтез наночастиц, а не был осажден в виде капель микронных размеров или диспергирован в растворе в виде продуктов химических реакций.

8. На стр. 80 приведены оценки области пробоя в воде для лазерного пучка TEM_{00} , что следует из приведенной формулы (3.2). Однако, не вполне ясно, из описания эксперимента (см. главу 2), какое было качество лазерного пучка ($M2$) для каждого из лазеров, используемых в эксперименте? В данной работе необходимо знать качество пучка, определяемое параметром $M2$, так как рассчитываемое положение фронта лазерного пробоя зависит от качества лазерного пучка.

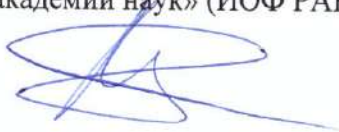
Отмеченные недостатки носят скорее технический характер, и могут быть

рассмотрены как пожелания для дальнейшей научной работы, поэтому они не умаляют достоинства выполненной работы с рядом полученных приоритетных результатов. Это позволяет сделать вывод, что диссертационная работа А.А. Настулявичус в целом содержит ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес. Представленные результаты являются достоверными, так как диссертант обладает высокой квалификацией, как в экспериментальной части, так и при анализе полученных данных, при этом работа выполнена на современном оборудовании с использованием современного программного обеспечения. Достоверность полученных результатов прошла проверку при опубликовании в открытой печати: результаты работы А.А. Настулявичус представлены на 7-ми международных конференциях и опубликованы в ведущих российских и зарубежных журналах, входящих в список, рекомендованный ВАК, в количестве 7 работ, включая 1 статью из первого квартиля Q1 по SJR. Тематика диссертационной работы соответствует специальности 1.3.19 «Лазерная физика», а текст автореферата корректно и полно отражает её содержание.

Диссертация удовлетворяет требованиям действующего Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, а Настулявичус Алена Александровна заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – «Лазерная физика».

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Центра биофотоники ФГБУН Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)

Леднев Василий Николаевич



«21» сентября 2022 г.

Контактные данные:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук» (ИОФ РАН)

119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

тел.: +7(916)8828964, e-mail: lednev@kapella.gpi.ru

Подпись сотрудника ИОФ РАН В.Н. Леднева удостоверяю:

Ученый секретарь ИОФ РАН им. А.М. Прохорова

д.ф.-м.н. Глушков В.В.



21.09.22

Список основных публикаций оппонента В.Н. Леднева по теме защищаемой диссертации в рецензируемых изданиях за последние 5 лет:

1. V.N. Lednev, P.A. Sdvizhenskii, A.Y. Stavertiy, M.Y. Grishin, R.S. Tretyakov, R.D. Asyutin, S.M. Pershin, Online and in situ laser-induced breakdown spectroscopy for laser welding monitoring, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 2021, vol. 175, p. 106032.
2. V.N. Lednev, P.A. Sdvizhenskii, R.D. Asyutin, A. Perestoronin V, Investigation of the feasibility of online laser-induced breakdown spectroscopy for elemental analysis of compositionally graded alloy parts during their fabrication, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2021, vol. 36, pp. 540—547.
3. P.A. Chizhov, M.Y. Grishin, S.M. Pershin, V.N. Lednev, A.A. Ushakov, V. V Bukin, Tunable-shift stimulated Raman scattering in water by chirped 50 fs to 4.5 ps UV-pulses, *Opt. Lett.*, 2021, vol. 46, pp. 2686-2689.
4. P.A. Sdvizhenskii, V.N. Lednev, M.Y. Grishin, S.M. Pershin, Deep ablation and LIBS depth elemental profiling by combining nano- and microsecond laser pulses, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 2021, vol. 177, p. 106054.
5. S.M. Pershin, A. Vodchits I, L.A. Khodasevich, M.Y. Grishin, V.N. Lednev, V.A. Orlovich, P.A. Chizhov, Picosecond stimulated Raman scattering at 3000 and 3430 cm⁻¹ OH vibrations without optical breakdown // *opt. Left.* 45 (2020) 5624-5627.
6. Lednev V.N., Grishin M.Ya., Sdvizhenskii P.A., Asyutin R.D., Tretyakov R.S., Stavertiy A.Ya., Pershin S.M., Sample temperature effect on laser ablation and analytical capabilities of laser induced breakdown spectroscopy // *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, vol. 34, pp. 607-615
7. V. N. Lednev, P.A. Sdvizhenskii, R.D. Asyutin, M.Ya Grishin, R.S. Tretyakov, S.M. Pershin, Surface plasma influence on nanosecond laser ablation, *Applied Optics*, 2019, vol. 58 (6), pp. 1496-1501.
8. V. N. Lednev, P. A. Sdvizhenskii, R. D. Asyutin, R. S. Tretyakov, M. Ya. Grishin, A.N. Fedorov and S. M. Pershin // In situ elemental analysis and failures detection during additive manufacturing process utilizing laser induced breakdown spectroscopy // *Optics Express*, 2019, vol. 27 (40), pp. 4612-4628.
9. A.F. Bunkin, M.A. Davydov, A.N. Fedorov, V.N. Lednev and S.M. Pershin, Anomalous stimulated Brillouin scattering in aqueous suspension of polystyrene nanospheres // *Laser Physics Letters*, 2019, vol. 16 (1), p. 015701.
10. IN. Saraeva, S.I. Kudryashov, V.N. Lednev, S.V. Makarov, S.M. Pershin, A.A. Rudenko, D.A. Zayarny, A.A. Ionin, Single- and multishot femtosecond laser ablation of silicon and silver in air and liquid environments: Plume dynamics and surface modification // *Applied Surface Science*, 2019, vol. 476, pp. 576-586.
11. S. I. Kudryashov, I. N. Saraeva, V. N. Lednev, S. M. Pershin, A. A. Rudenko, and A. A. Ionin, Single-shot femtosecond laser ablation of gold surface in air and isopropyl alcohol // *Appl. Phys. Lett.*, 2018, Vol.112, pp. 203101.