

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П.Н. Лебедева

Российской академии наук

На правах рукописи

Настулявичус Алена Александровна

Генерация наночастиц металлов подгруппы меди лазерным излучением и их антибактериальное применение

1.3.19 - Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, доцент

Кудряшов Сергей Иванович

Научный консультант

доктор физико-математических наук, профессор

Ионин Андрей Алексеевич

Москва – 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1. МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С МЕТАЛЛАМИ	15
1.1.1. Двухтемпературная модель.....	16
1.1.2. Особенности взаимодействия коротких (фемто-, пикосекундных) и наносекундных лазерных импульсов с металлами	17
1.2. ЭФФЕКТ ЖИДКОСТИ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ	22
1.2.1. Эффект жидкости при фемтосекундной и пикосекундной абляции.....	23
1.2.2. Эффект жидкости при наносекундной абляции	26
1.3. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОСТИ.....	27
1.3.1. Основные механизмы формирования наночастиц.....	27
1.3.2. Лазерная фрагментация наночастиц	33
1.4. ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК.....	35
1.5. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОСТИ	38
1.5.1. Критерии эффективности генерации наночастиц.....	38
1.5.2. Факторы, определяющие производительность	39
1.5.3. Оптимальные режимы генерации наночастиц, максимальные значения производительности	50
1.6. ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ ПРЯМОЙ ПЕРЕНОС (МЕТОД LIFT).....	53
1.7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ БОРЬБЫ С ПАТОГЕННЫМИ БАКТЕРИЯМИ.....	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1	59
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	61
2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА	61
2.2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ	62
2.3. РАСЧЕТ ПОРОГОВОЙ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ	63
ГЛАВА 3. ГЕНЕРАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ВАРЬИРУЕМОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ	65
3.1. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ ИЗ ОБЪЕМНОЙ МИШЕНИ	65
3.1.1. Эффект длительности и энергии лазерного излучения.....	65
3.1.2. Эффект эрозионной плазмы.....	70
3.2. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ ИЗ ОБЪЕМНОЙ МИШЕНИ.....	72
3.2.1. Эффект длительности и энергии лазерного излучения.....	72

3.2.2. Экономичность процесса генерации коллоидных золотых наночастиц из объемной мишени	75
3.3. ВЛИЯНИЕ ФИЛАМЕНТАЦИИ И ПЛАЗМЕННОГО КАНАЛА НА ГЕНЕРАЦИЮ КОЛЛОИДНЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ	76
3.3.1. Визуализация плазменного канала	77
3.3.2. Эффективность генерации коллоидных наночастиц в зависимости от положения геометрического фокуса относительно поверхности мишени	79
3.4. ГЕНЕРАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ ИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ВАРЬИРУЕМОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3	92
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ЛАЗЕРНЫХ МЕТОДОВ ИНАКТИВАЦИИ БАКТЕРИАЛЬНЫХ БИОПЛЕНОК	94
4.1. АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПОКРЫТИЯХ НА ПЛАНКТОННУЮ БАКТЕРИАЛЬНУЮ КУЛЬТУРУ	94
4.2. МЕТОД ЛАЗЕРНОГО ПЕРЕНОСА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ ДЛЯ ИНАКТИВАЦИИ БАКТЕРИАЛЬНЫХ БИОПЛЕНОК	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	114
БЛАГОДАРНОСТИ	115
ЛИТЕРАТУРА	116

Введение

Наночастицы (НЧ) являются основным строительным блоком современных нанотехнологий. Благодаря квантовым и поверхностным эффектам они обладают различными уникальными свойствами, и поэтому используются во многих областях науки и техники [1]. Они нашли применение в качестве функциональных компонентов субволновых оптических устройств [2], сенсорных подложек для поверхностно-усиленной спектроскопии [3–7], систем биологической маркировки и зондирования [8–10], тераностики [11–14], а также для антибактериальных применений [15–17].

Существует большое количество методов наработки наночастиц: химические, физические, биологические [18]. Одним из наиболее перспективных является метод лазерной абляции в жидкости. Актуальность и перспективность данного метода обусловлена следующими преимуществами: простота процесса, возможность использовать разные комбинации мишеней и жидкостей, чистота продуктов абляции, кроме того, жидкость является удобной буферной средой для сбора продуктов абляции [14,19]. Абляция металлических мишеней в жидких средах рассматривается как надежная альтернатива традиционным методам химического восстановления для получения коллоидов благородных металлов, так как такая стратегия считается экологически чистой («зеленая» технология). Синтез наночастиц с помощью метода лазерной абляции может быть реализован в чистой дистиллированной воде или в биологически совместимых водных растворах.

Как метод был предложен в начале 1990-х годов Антоном Фойтиком и др. после демонстрации ими возможности получения коллоидных растворов металлических наночастиц [20]. С тех пор данный процесс широко исследуется и используется. Существует много работ, посвященных генерации, исследованию свойств и применению наночастиц [21–23]. Также большой вклад в развитие метода внесли работы по моделированию [24–26]. Лазерная абляция в жидкостях имеет большое практическое значение от наноструктурирования поверхностей

[27–31] до синтеза химически чистых наночастиц, которые широко используются в области медицины и катализа [32–36].

Большие количества и высокие концентрации наночастиц важны для разноплановых лабораторных исследований и их возможных применений: в электротехнике, энергетике, в косметологии, биологии и медицине, в том числе для эффективной инактивации бактериальных биопленок. Поэтому, в последнее время все больше внимания уделяется производительности генерации наночастиц. Нарработка граммовых количеств предполагает часы или даже дни работы лазерных установок, поэтому для высокопроизводительной, эффективной лазерной генерации коллоидных наночастиц важно понимать физическую природу процесса, что позволит выбрать эффективные режимы его реализации. Также в отличие от абляции на воздухе, в жидкости на абляцию влияет ряд дополнительных факторов, таких как, поглощение излучения на наночастицах, появление кавитационного пузыря, ударные волны в жидкостях, экранировка излучения плазмой и многое другое. Кроме того, процесс очень чувствителен к деталям эксперимента (скорости сканирования, энергии и длительности лазерного излучения) и его полного понимания до сих пор нет. Довольно много работ есть по моделированию процессов абляции и генерации наночастиц. Но проводимое моделирование характеризует взаимодействие только в самой простой форме и механизмы остаются не до конца исследованными.

На данный момент есть сведения о достижении производительности генерации наночастиц порядка г/ч [37]. В работе [38] было проведено сравнение эффективности генерации золотых коллоидных наночастиц для разных лазерных систем. Наибольшая производительность наночастиц составляет ≈ 6 г/ч при использовании мощного лазера пикосекундной длительности, для систем с наносекундной длительностью порядка 0.007-0.014 г/ч. В работе [39], наоборот, для пикосекундного лазера производительность составила 0.005-0.02 г/ч. В работе Namad [40] пикосекундная и наносекундная генерация наночастиц значительно эффективнее фемтосекундной. Таким образом, наблюдается большой разброс

данных. Используемые в работе параметры лазерного излучения, а также полученные результаты сильно разнятся, поэтому трудно сказать, какие лазерные системы являются более перспективными.

Детальных исследований влияния длительности лазерного излучения на эффективность генерации наночастиц в жидкости в литературе не так много. Известны всего лишь две работы по генерации золотых наночастиц в жидкости с противоречивыми результатами, но в тоже время и с разными параметрами эксперимента. В работе [41] показано, что эффективность генерации золотых коллоидных наночастиц в цитрате натрия увеличивается на два порядка при увеличении длительности лазерного излучения от 150 фс до 2 пс. Спад эффективности для ультракоротких лазерных импульсов связан с возникновением нелинейного поглощения энергии, основным механизмом которого является фотоионизация жидкости. От 150 фс до 2 пс потери энергии на фотоионизацию постепенно уменьшаются. Падение эффективности для длительности более 2 пс связано с поглощением энергии расширяющейся плазмой. В работе [42] по генерации золотых наночастиц в дистиллированной воде было показано, что минимальный выход наночастиц соответствует 2 пс. Спад для более коротких импульсов обусловлен ростом коэффициента многофотонного поглощения. Рост экстинкции для длительностей импульса больше 2 пс объяснен уменьшением вклада нелинейных эффектов, таких как самофокусировка и филаментация. Несмотря на то, что длина волны в этих экспериментах близка, энергии и частоты повторения лазерного излучения в экспериментах сильно разнятся, что затрудняет сравнение результатов. Эффективность генерации наночастиц в данных работах исследовалась только по оптическим характеристикам (коэффициент экстинкции) без рассмотрения потери массы. Оптический и массовый критерии сравнения эффективности являются взаимодополняющими и могут подтверждать один другой.

Еще одним фактором, влияющим на эффективность генерации наночастиц является выбор положения геометрического фокуса относительно поверхности

мишени. Есть работы, в которых было показано, что максимальная эффективность абляции достигалась, когда фокусировка лазерного луча была несколько выше поверхности мишени [43,44]. Кроме того, это актуально, как для фемтосекундной, так и для наносекундной абляции. В этих работах используется только одна длительность. Интересной задачей является сравнение выхода наночастиц для разных длительностей в субпико-, пикосекундном диапазоне, чтобы посмотреть, как влияют нелинейные эффекты, возникающие для ультракоротких импульсов на эффективность генерации наночастиц при смещении фокуса относительно мишени.

Цели и задачи диссертационной работы

Экспериментально оценить эффективность генерации модельных наночастиц золота для разных лазерных систем ближнего ИК-диапазона (субпико-, пико- и наносекундной длительности) при сопоставимых условиях в водной среде при варьировании длительности излучения, энергии, скорости сканирования, и установить определяющие ее физические процессы, а также разработать лазерные методы инактивации бактериальных биопленок пищевых патогенов с помощью наночастиц металлов подгруппы меди.

В связи с этим были поставлены и решены следующие задачи:

- 1) Предложить критерий сравнения эффективности генерации наночастиц для разных лазерных систем и способы его подтверждения;
- 2) Получить коллоидные растворы золотых наночастиц при сопоставимых условиях (количество жидкости, параметры фокусировки) для субпико-, пико-, наносекундной длительности лазерного излучения для длины волны в ближнем ИК-диапазоне в дистиллированной воде;
- 3) Охарактеризовать коллоидные растворы путем измерения коэффициента экстинкции коллоидов и количества удаленной массы;
- 4) Установить физические процессы, определяющие эффективности генерации наночастиц для разных лазерных систем;

- 5) Разработать эффективные методы инактивации бактериальных биопленок на основе наночастиц металлов подгруппы меди.

Научная новизна

1. Для анализа эффективности лазерной генерации золотых наночастиц был предложен новый оптический критерий (эффективность генерации наночастиц = произведение объема коллоидного раствора на коэффициент экстинкции в области межзонных переходов) в пересчете на импульс и на единицу энергии излучения. Справедливость критерия подтверждена согласием с данными измерений потери массы золотой мишени при лазерной наработке наночастиц;
2. С помощью разработанных критериев исследованы эффективности генерации золотых наночастиц при сопоставимых параметрах лазерных систем с субпико-, пико-, наносекундной длительностью импульса ближнего ИК-диапазона и частотой следования 20 кГц при сопоставимых параметрах сканирования и установлены оптимальные режимы в пересчете на импульс и на единицу энергии излучения;
3. Установлено влияние филаментации субпикосекундных лазерных импульсов на эффективность генерации коллоидных золотых наночастиц и потерю массы мишени в зависимости от положения геометрического фокуса в воде относительно поверхности мишени;
4. Впервые экспериментально установлена возможность описания массы генерируемых наносекундным лазерным излучением коллоидных наночастиц золота в дистиллированной воде с помощью известного универсального размерного соотношения для абляционного потока массы в газах, контролируемого субкритической эрозионной плазмой, с учетом площади области абляции;
5. Показано, что наночастицы серебра и меди, осажденные на биопленки Грам-положительных и Грам-отрицательных бактерий пищевых патогенов при помощи метода прямого лазерного переноса при воздействии излучения наносекундной длительности, обладают высокой антибактериальной активностью.

Теоретическая и практическая значимость

Проведенные экспериментальные исследования представляют практический интерес в области генерации коллоидных наночастиц в жидкости. Введенный параметр сравнения эффективности генерации наночастиц позволяет сравнивать разные системы наработки коллоидных наночастиц в растворах.

Показано, что при сравнении субпико-, пико-, наносекундной лазерной генерации золотых наночастиц для длины волны в ближнем ИК-диапазоне и частоты следования импульсов 20 кГц при сопоставимых параметрах сканирования в воде наибольшая эффективность наблюдается для наносекундной абляции. Эффективность на единицу энергии для пикосекундной генерации наночастиц оказывается выше на 1-2 порядка, чем для наносекундной.

Разработан и запатентован эффективный способ инактивации биопленок Грам-положительных и Грам-отрицательных бактерий пищевых патогенов с помощью прямого лазерного нанесения наночастиц.

Положения, выносимые на защиту

1. При сопоставимых параметрах фокусировки и сканирования излучения субпико-, пико- и наносекундных лазерных систем ближнего ИК-диапазона (длина волны — 1 мкм) эффективность лазерной наработки золотых наночастиц в дистиллированной воде и потеря массы в расчете на единицу энергии воздействующего лазерного импульса является максимальной для субпикосекундных и пикосекундных импульсов и лимитируется филаментацией в жидкости, тогда как для наносекундных импульсов она на порядок ниже и ограничивается формированием субкритической эрозионной плазмы.
2. При фокусировке ультракоротких лазерных импульсов (длительность — 0.3-10 пс) ближнего ИК-диапазона (длина волны — 1 мкм) в дистиллированной воде в режиме абляционной наработки наночастиц золота при достижении критической мощности самофокусировки для данной длины волны максимальная

эффективность процесса достигается в области центра плазменного канала, сдвинутого относительно геометрического фокуса в области нелинейной фокусировки воздействующего лазерного импульса.

3. Предложен и апробирован применительно к инаktivации бактериальных биопленок патогенных микроорганизмов метод лазерного переноса наночастиц металлов подгруппы меди под действием излучения ближнего ИК-диапазона (длина волны — 1 мкм) наносекундной длительности. Наночастицы серебра и меди с высокой концентрацией (до 30 мкг/см²), осажденные на биопленки Грам-положительных и Грам-отрицательных бактерий, имеют высокую антибактериальную активность по сравнению с золотыми наночастицами.

Степень достоверности

Достоверность результатов была подтверждена воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных на сертифицированном оборудовании, успешным представлением на международных конференциях и публикациями в ведущих мировых научных журналах.

Личный вклад автора

Цели диссертационной работы были сформулированы руководителем д. ф.-м. н. Кудряшовым Сергеем Ивановичем и обсуждались с автором работы. Все результаты, представленные в диссертационной работе, были получены автором лично или при его непосредственном участии.

В публикации [Nastulyavichus A., Smirnov N., Kudryashov S. Quantitative evaluation of LAL productivity of colloidal nanomaterials: which laser pulse width is more productive, ergonomic and economic? //Chinese Physics B. – Vol. 31.№.7.-P. 077832022.-2022 (published online 17 February 2022)] автору принадлежат результаты, относящиеся только к генерации золотых наночастиц в жидкости в диапазоне длительностей от субпико до наносекунд.

Апробация работы и публикации

Основные результаты, полученные в данной работе, были опубликованы в 7 научных статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и в 7 материалах научных конференций.

Результаты работы докладывались автором лично на конференциях: Современные проблемы физики и технологий, Москва, Россия, 2018 г; 5 International Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL), Лион, Франция, 2018 г.; «11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications», (ICPEPA 11), Вильнюс, Литва, 2018 г; «International Conference on Ultrafast Optical Science –UltrafastLight» Москва, Россия, 2020 г; 6 th International Conference on Advanced Nanoparticle Generation & Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL2021), Хефэй, Китай, 2021 г.; «International Conference on Ultrafast Optical Science –UltrafastLight» Москва, Россия, 2021 г.

Результаты научной работы докладывались на научных семинарах ФИАН (семинары Отделения Квантовой Радиофизики им. Н. Г. Басова и Центра лазерных и нелинейно-оптических технологий).

Отдельные этапы диссертационной работы выполнены в рамках:- гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2020-775 «Фундаментальные исследования перемещений патогенных микроорганизмов и вирусов в пищевых системах и создание инновационных средств их предотвращения с использованием антимикробных материалов и физических методов воздействий на биологические объекты» (2020-2022 гг.).

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Nastulyavichus A., Smirnov N., Kudryashov S. Quantitative evaluation of LAL productivity of colloidal nanomaterials: which laser pulse width is more productive,

ergonomic and economic? //Chinese Physics B.– Vol. 31.№.7.-P. 077832022. – 2022. DOI 10.1088/1674-1056/ac5602 (published online 17 February 2022).

2. Nastulyavichus A.A., Kudryashov S.I, Ionin A.A., Yushina Yu. K., Semenova A.A., Gonchukov S.A. Focusing effects during ultrashort-pulse laser ablative generation of colloidal nanoparticles for antibacterial applications //Laser Physics Letters. – 2022. – Vol. 19. – №. 6. – P. 065601. – DOI 10.1088/1612-202X/ac642e.

3. Nastulyavichus A.A., Kudryashov S.I., Ionin A.A., Gonchukov S.A. Optimization of nanoparticle yield for biomedical applications at femto-, pico-and nanosecond laser ablation of thin gold films in water// Laser Physics Letters. – 2022. – Vol. 19. – №. 4. – P. 045603. – DOI 10.1088/1612-202X/ac581a.

4. Nastulyavichus A., Tolordava E., Rudenko A., Zazymkina D., Shakhov P., Busleev N., Romanova Yu., Ionin A., Kudryashov S. In vitro destruction of pathogenic bacterial biofilms by bactericidal metallic nanoparticles via laser-induced forward transfer// Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – No 11. – P. 1-11. – DOI 10.3390/nano10112259.

5. Nastulyavichus A.A., Kudryashov S.I, Tolordava E.R., A.A. Rudenko, D.A. Kirilenko, Gonchukov S.A., Ionin A.A., Yushina Yu. K. Generation of silver nanoparticles from thin films and their antibacterial properties //Laser Physics Letters.- 2022.-Vol.19.-№.7-P. 075603.-DOI 10.1088/1612-202X/ac7137.

6. Ионин А.А, Гончуков С. А., Зазымкина Д.А., Кириченко А.Н., Кудряшов С.И., Настулявичус А. А., Романова Ю.М., Сараева И.Н., Смирнов Н.А., Толордава Э.Р. Гибридные лазерные нанотехнологии для борьбы с резистентными бактериальными биопленками // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. – № 11. – С. 1537-1541. – DOI 10.31857/S0367676520110137.

7. Толордава Э.Р., Кудряшов С.И., Настулявичус А.А., Ионин А.А., Романова Ю.М. Аппликационный лазерный перенос наночастиц металлов на бактериальные биопленки // Молекулярная генетика, микробиология и вирусология. – 2019. – Т. 37. – № 4. – С. 192-195. – DOI 10.17116/molgen201937041192.

Патент:

1. Патент № 2737417 С1 Российская Федерация, МПК А61L 2/08. Способ борьбы с бактериальными биоплёнками : № 2019138420 : заявл. 27.11.2019 : опубл. 30.11.2020 / С. И. Кудряшов, А. А. Ионин, А. А. Настулявичус [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Публикации в материалах научных конференций:

1. А. Настулявичус, Н. Смирнов, С. Кудряшов, А. Ионин, И. Сараева. Высокопроизводительная генерация наночастиц, *VII Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий»*, 16-21 апреля 2018 г, Сборник тезисов конференции. г. Москва, Россия, 2018 г. -С. 166.

2. A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, N. Smirnov, A. Rudenko D. Zayarny, A. Ionin. Scaling relationships for film-to-nanoparticles conversion during nanosecond laser ablation of silver films of variable thickness, *5 International Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids, (ANGEL2018)*, 3-7 June 2018, Lyon, France, 2018 -P.17

3. A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, N. Smirnov, I. Saraeva, A. Rudenko, A. Kharin, A. Ionin, D. Zayarny. Nanosecond and femtosecond laser ablation of silver films of variable thickness, *11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications –ICPEPA 11*, 10-14 September 2018, Programme Book of Abstracts., Vilnius, Lithuania, 2018- P.167.

4. A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, A. Rudenko, D. Zayarny, A. Ionin. Femto-nanosecond laser ablation of gold target in liquid. *International Conference on Ultrafast Optical Science -UltrafastLight-2020*, 28 сентября -02 октября 2020 г, Сборник тезисов конференции., г. Москва, Россия, 2020- P. 188.

5. A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, E. Tolordava, N. Smirnov, A. Rudenko, A., A. Ionin. Fighting pathogenic bacterial biofilms by bactericidal nanoparticles, *6 th*

International Conference on Advanced Nanoparticle Generation & Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL2021), 16-18 June, 2021, Hefei, China, 2021- P.32.

6. A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, N. Smirnov, D. Zayarny, A. Ionin. Upscaling of laser-ablative nanoparticle production in liquids, *6 th International Conference on Advanced Nanoparticle Generation & Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL2021)*, 16-18 June 2021, Hefei, China, 2021- P.89.

7. A. Nastulyavichus, E. Tolordava, S. Kudryashov, Yu. Yushina, A. Ionin. Metal nanoparticles for antibacterial treatment. *International Conference on Ultrafast Optical Science -UltrafastLight-2021*, 04 – 08 октября 2021 г, Сборник тезисов конференции., г. Москва, Россия, 2021- P.252.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 190 наименований. Объем диссертации составляет 128 страниц, включая 58 рисунков и 3 таблицы.

Глава 1. Литературный обзор

Изобретение лазеров во второй половине XX века обусловило появление ряда новых направлений в науке и технике. Благодаря своим специфическим свойствам лазерное излучение используется во многих областях: в медицине, приборостроении, искусстве и т.д. [45]. Среди важных применений лазерного излучения являются микрообработка поверхности материалов и генерация наночастиц. Метод лазерной абляции позволяет получать наночастицы с желаемыми характеристиками посредством варьирования буферной среды и параметров лазерного излучения.

1.1. Механизмы взаимодействия лазерного излучения с металлами

Взаимодействие лазерного излучения с веществом является важнейшим научным направлением в лазерной физике и оптике. Детальный ход этого очень сложного явления сильно зависит от многих параметров лазера, характеристик образца и окружающей среды, в которой оно происходит [46–48]. Можно выделить ряд последовательно происходящих процессов:

1. Вложение лазерной энергии в образец и ее преобразование в тепловую энергию;
2. Быстрые фазовые превращения в области лазерного воздействия и выделения энергии;
3. Выброс и отделение вещества от поверхности образца;
4. Разлет плазменного факела в окружающую среду.

Электромагнитная волна в виде очень короткого импульса с длиной волны от УФ до ближнего ИК диапазона может эффективно взаимодействовать только с электронной подсистемой твердого тела. Длительность импульса в субпикосекундном диапазоне гарантирует протекание процессов (2-4) после окончания действия лазерного импульса, т.к. время термализации электронов находится в диапазоне 10 фс - 1 пс [49]. Из-за низкой теплоемкости электроны

могут быть нагреты до очень высоких температур. Горячий газ свободных электронов термализуется с решеткой за $\approx 1-100$ пс, в зависимости от силы электрон-фононной связи [50], которая зависит от вещества. Только после этого может происходить любое значительное удаление материала. Стоит отметить, что есть существенное различие во взаимодействии лазерного излучения с разными средами (металлы, диэлектрики, полупроводники).

В металлах происходит затухание электромагнитного излучения в тонком поверхностном слое (скин-слое). Коэффициент поглощения излучения для металлов $\sim 10^5-10^6$ см⁻¹. Большое число электронов (концентрация $\sim 10^{22}-10^{23}$ см⁻³), находящихся в металлах, можно считать свободными, т.к. они слабо связаны с кристаллической решеткой. Свободные электроны при взаимодействии с электромагнитным излучением играют решающую роль в широком диапазоне частот (от радиочастот до ближнего ИК). Поглощение и отражение света металлическими поверхностями хорошо описываются классической моделью Друде. Это применимо и к ультракоротким импульсам, при условии, что их интенсивность достаточно мала, чтобы температура электронов оставалась ниже температуры Ферми. Например, для меди и для лазерных импульсов с длиной волны 1 мкм и длительностью 1 пс это условие выполняется, если интенсивность $I \leq 5 \times 10^{12}$ Вт/см².

1.1.1. Двухтемпературная модель

Для описания абляции при взаимодействии лазерного излучения с длительностями в диапазоне фемто- пикосекунд применяют двухтемпературную модель из-за возникновения разницы температур электронов и решетки. Данная модель была предложена в начале 70-х годов двадцатого века Анимимовым С.И. [51]. Двухтемпературная диффузионная модель описывает перенос энергии электронной подсистемы в решетку. Электронная и решеточная подсистемы могут быть описаны двумя разными температурами: T_e (электроны) и T_i (решетка), поскольку время релаксации энергии электронной подсистемы намного короче,

чем время, необходимое для переноса этой энергии в решетку. При рассмотрении двухтемпературной модели теплопроводность металлов резко возрастает в отличие от справочных данных, которые соответствуют однотемпературной модели [52]. Наблюдается сверхзвуковое формирование слоя прогрева, которое отличает динамику абляции в случае ультракоротких импульсов от импульсов большей длительности [52].

Тепловая диффузия горячих электронов происходит одновременно с переносом энергии решетке (фононам) за счет столкновений. Тепловая диффузия электронов намного быстрее, чем решеточная диффузия, поэтому теплопроводность решетки может быть незначительна на временном масштабе электрон-фононной связи. Для больших (размер - 10-100 мкм) фокальных пятен температуры T_e и T_i описываются следующими связанными одномерными дифференциальными уравнениями теплопроводности:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \gamma(T_e - T_i) + S, \quad (1.1)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i), \quad (1.2)$$

$$Q(z) = -k_e \frac{\partial T_e}{\partial z}, \quad (1.3)$$

$$S = I(t)\alpha \exp(-\alpha z), \quad (1.4)$$

где $C_{e,i}$ – теплоемкости электронов и решетки, ось z выбрана перпендикулярной к поверхности образца, $Q(z)$ - тепловой поток, $I(t)$ -интенсивность излучения, α - коэффициент поглощения материала, γ - константа электрон-фононного взаимодействия, k_e – теплопроводность электронов, S - локальное распределение энергии в лазерном импульсе [51].

1.1.2. Особенности взаимодействия коротких (фемто-, пикосекундных) и наносекундных лазерных импульсов с металлами

Когда длительность лазерного импульса (τ_L) короче времени электрон-фононного взаимодействия (τ_{ep}), электроны нагреваются очень быстро и отдают свою энергию решетке на пикосекундных временах. Глубина проникновения

энергии в материал определяется глубиной проникновения тепла, и в абляции преобладает длина тепловой диффузии электронов, а не только длина оптического поглощения лазерного излучения, что приводит к тепловой диффузии из объема, определяемого диаметром фокусировки луча и глубиной скин-слоя. В случае фемтосекундных импульсов применяется двухтемпературная модель и требуется решение обоих (1.1-1.2) уравнений.

Когда на материал падает одиночный фемтосекундный лазерный импульс высокой плотности энергии, то временная шкала физических явлений, связанных с взаимодействием лазерного излучения с материалом может выглядеть следующим образом: после 1 фс произойдет поглощение фотона, а через 100 фс произойдет термализация электронов в металлической мишени. Более длительные лазерные импульсы приводят к большему количеству физических явлений: через 1-10 пс произойдет перенос энергии электрона в решетку, затем через 10 пс произойдут некоторые термодинамические процессы, такие как термодиффузия и фазовый взрыв (Рис. 1.1). Для более длинных лазерных импульсов через 1 нс будут происходить химические процессы, такие как химические реакции и фазовые превращения [53].



Рис.1.1. Схема поглощения энергии и фазовые превращения после возбуждения материала ультракороткими лазерными импульсами для металлов

Количество удаленного материала во время лазерной абляции зависит от количества поглощенной энергии объемным материалом. Диссипация поглощенной энергии обычно проявляется после воздействия лазерного импульса.

Выделяют три важных механизма для объяснения удаления материала при лазерной абляции: 1) кулоновский взрыв, связанный с зарядением поверхности в результате эмиссии электронов [54]; 2) фазовый взрыв, который происходит при высоких температурах и внутренних давлениях и представляет собой гидродинамический разлет материала мишени [55]; 3) откол, характеризуемый разрывом мишени, который возникает в результате распространения в мишени ударных волн [55–59].

Lescoute и др. показали, что во время субпикосекундной лазерной абляции могут проявляться три фазы: жидкость, пар и плазма [60]. Ударные волны могут сжимать материал твердой мишени. Преимуществом фемтосекундной абляции является короткое время, которое предотвращает нагрев мишени, что приводит к уменьшению тепловых эффектов по сравнению с наносекундной и пикосекундной лазерной абляцией. Продолжительность процесса передачи энергии от электрона к решетке (τ_{ep}) составляет примерно 1–10 пикосекунды (в зависимости от материала).

Лазерные импульсы пикосекундной длительности являются промежуточными между фемтосекундными и наносекундными. Лазерная абляция в основном представляет собой прямой переход жидкость- пар на поверхности материала мишени, сопровождающийся некоторой электронной теплопроводностью и образованием зоны расплава внутри материала мишени [52]. Факел плазмы наиболее преобладает в пикосекундной лазерной абляции, нежели в фемтосекундной [40]. При взаимодействии лазерного излучения с длительностью импульса в пикосекундном диапазоне с веществом помимо механизма фазового врыва может присутствовать также механизм кулоновского взрыва [61].

Длительность лазерного импульса влияет на пороги абляции материала и глубины проникновения. Для более длинных импульсов или с увеличением длительности импульсов пороговая плотность энергии растет и уменьшается эффективная глубина проникновения энергии [62,63]. При взаимодействии низкоинтенсивного наносекундного лазерного излучения с материалом сначала происходит нагрев его поверхности мишени за счет поглощения энергии, который

приводит плавлению и испарению. Следует заметить, что для испарения мишени требуется намного больше энергии, чем для плавления. В случае излучения с низкой интенсивностью создаваемый пар остается прозрачным для лазерного излучения. Температуры электронов и решетки (ионов) равны ($T_e=T_i$).

При взаимодействии наносекундного лазерного излучения с материалом, поверхность мишени будет нагреваться до точки плавления и затем до температуры испарения. Во время взаимодействия лазерного излучения с веществом энергия будет теряться за счет теплопроводности внутри материала. Следует заметить, что для данного режима глубина теплового проникновения довольно больше чем оптическая глубина проникновения [64].

В режиме наносекундной лазерной абляции достаточно времени для распространения тепловой волны внутри материала мишени и создания относительно большого слоя расплавленного материала [46]. Наносекундные лазерные импульсы могут аблировать материалы даже при низких интенсивностях излучения в паровой и жидкой фазах, таким образом, что отдача давления, которое отталкивает жидкость, будет создана из-за процесса испарения [65]. Возникновение испарения усложняет прецизионную лазерную обработку наносекундными импульсами [64]. Наносекундная лазерная абляция материалов происходит из-за «вытеснения расплава под действием давления паров и давления отдачи». Расплавленный материал будет снова затвердевать из-за нестабильности этого процесса, в котором динамика жидкой фазы и условия движущегося пара очень сложны.

В целом, взаимодействие, опосредованное плазмой во время абляции, сильно зависит от длины волны лазерного излучения и волна возбуждения очень важный параметр в наносекундной лазерной абляции, также, как и фемтосекундной. Генерация наночастиц в конденсации плазменного факела проявляется в микросекундном-миллисекундном временном масштабе.

Для сухой наносекундной абляции с ростом интенсивности лазерного излучения выделяют несколько стадий, которые подходят и для абляции в жидкости:

- 1) поверхностное испарение расплавленного материала вдоль границы «пар-расплав», заканчивающееся короткой конденсацией соответствующих паров атомов или малых кластеров с низкой плотностью, в характеристическом диапазоне интенсивностей $\sim 0.01 - 0.1 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ (диапазон плотностей энергии $\sim 0.1 - 10 \text{ Дж} / \text{см}^2$ при длительности лазерного импульса 10-100 нс);
- 2) поверхностный фазовый взрыв (гомогенное кипение), происходит вытеснение парокапельной смеси высокой плотности с бимодальным распределением по размерам, в характеристическом диапазоне интенсивностей $\sim 0.1 - 1 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ (диапазон плотностей энергии $\sim 1 - 100 \text{ Дж} / \text{см}^2$). Это событие совпадает с оптическим пробоем над аблируемой поверхностью, и связанным с этим возникновением субкритической эрозионной плазмы и внешней ударной волны;
- 3) действие субкритической эрозионной плазмы в характерном диапазоне интенсивностей $\sim 1 - 100 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ (диапазон плотностей энергии $\sim 10 - 10^4 \text{ Дж} / \text{см}^2$).

Эффект субкритической эрозионной плазмы в абляции известен еще с 70-80-х годов [66,67]. Для субкритической плазмы советскими и зарубежными учеными были выведены размерные соотношения, которые связывают ее характеристики, такие как поглощательную способность:

$$\eta = 1.7 \times 10^{-6} \frac{\psi^{9/8} I^{1/2} \tau^{3/4}}{A^{1/4} \mu \lambda^{1/2}} \quad [\%], \quad (1.5)$$

давление факела отдачи:

$$P_a = 0.6 \frac{\psi^{9/16} I^{3/4}}{A^{1/8} \lambda^{1/4} \tau^{1/8}} \quad [\text{Па}], \quad (1.6)$$

коэффициент механической связи:

$$C_m = \frac{P_a}{I} = 0.6 \frac{\psi^{9/16}}{A^{1/8} \lambda^{1/4} \tau^{1/8}} \frac{1}{I^{1/4}} \quad [\text{Дин} / \text{Вт}], \quad (1.7)$$

и скорость абляции (абляционный поток массы в газах):

$$M = 2.66 \times 10^{-6} \frac{\psi^{9/8} I^{1/2}}{A^{1/4} \lambda^{1/2} \tau^{1/4}} \quad [\text{г/см}^2\text{с}], \quad (1.8)$$

с параметрами мишени ($\psi = 0.5 A[Z^2(Z + 1)]^{-1/3}$, где A - атомная масса, Z -средний ионный заряд) и параметрами лазерного излучения (длина волны (λ), интенсивность (I) и длительность (τ) лазерного излучения). Данные соотношения были выведены для абляции в вакууме. Но недавние работы показали применимость соотношения для давления факела отдачи для абляции в жидкости [68,69].

4) Последняя стадия: плавление материала и перегрев при переходном тормозном излучении и рекомбинации излучения плазмы и его механической разгрузки во время адиабатического расширения плазмы, что приводит к интенсивному вытеснению микрокапель с микросекундной задержкой [70].

1.2. Эффект жидкости при лазерной абляции металлов

Основное различие между абляцией на воздухе и в жидкости состоит в том, что жидкость обеспечивает более сильное удержание расширяющегося плазменного факела, и это может сильно повлиять на термодинамические и кинетические свойства его эволюции [71]. Из-за сдерживающего эффекта жидкости образующийся плазменный факел имеет более высокую температуру, давление и плотность. На границе раздела плазма-жидкость жидкость нагревается до той же очень высокой температуры, что и плазма, что приводит к испарению жидкости, и образуется так называемая «жидкая» плазма. Химические реакции могут происходить между факелом и жидким факелом в объеме факела, на границе факел-жидкость или внутри жидкости [72]. Из-за быстрого роста температуры и давления на границе раздела твердое тело-жидкость возникают ударные волны. И в результате воздействия плазменного факела с окружающей средой возникают

лазерно-индуцированные кавитационные пузыри, которые влияют на процесс лазерной абляции в жидкости. [73,74]. Схлопывание кавитационного пузыря происходит на миллисекундных временах. Стоит отметить, что длина свободного пробега при лазерной абляции в жидкости меньше на несколько порядков, длины свободного пробега в вакууме, что связано со столкновениями испаренного материала с парами жидкости, окружающими мишень.

Несмотря на важность этого типа взаимодействия лазера с веществом, вовлеченные в него процессы все еще мало изучены [75]. В результате оптимальные условия (плотность энергии, длительность импульса) для ультракороткой импульсной лазерной абляции в жидкости до сих пор не определены, несмотря на ряд целенаправленных исследований [44,76–78].

1.2.1. Эффект жидкости при фемтосекундной и пикосекундной абляции

В работах по моделированию в мишени во время абляции рассматривается несколько слоев, таких, как слой расплава, слой металла (жидкость-пар). При абляции в жидкости добавляется еще слой нагретого вещества, окружающего мишень. При нагреве вещества возникают акустические возмущения, при этом акустические моды будут расходиться от нагретой области со скоростью звука. Вследствие отражения акустического импульса от границы возникает растяжение нагретого слоя, и происходит нуклеация, вспенивание и формирование откольной оболочки [71]. Для коротких импульсов в жидкости происходит снижение порогов возникновения нелинейных эффектов, таких как самофокусировка, филаментация (порог для воды: 2-5 ГВт для длины волны 1030 нм) [79,80].

Филаментация и ее влияние на лазерную абляцию в жидкости

При лазерных интенсивностях выше 10^{12} Вт/см² важную роль играют такие эффекты, как линейное и нелинейное поглощение, самофокусировка Керра и дефокусировка плазмы. Следовательно, благодаря динамическому балансу между самофокусировкой, дефокусировкой плазмы и дифракцией, когда пиковая

мощность лазерного импульса превышает критическое значение (P_{cr}), в среде появляется филамент (вытянутый плазменный канал), и ударные волны могут распространиться около плазменного канала [79,81]. Нелинейное явление филаментации заключается в локализации светового поля при распространении мощного лазерного излучения фемтосекундной длительности в прозрачных диэлектрических средах, которое приводит к сильному росту нелинейно-оптического взаимодействия светового поля со средой [79]. Фемтосекундная лазерная филаментация наблюдается во всех видах оптических сред: газах, жидкостях и твердых телах [82–85]. Необходимым условием развития филаментации является превышение критической мощности самофокусировки, которая в случае импульсов с гауссовым распределением находится по формуле:

$$P_{cr} = \frac{3.77\lambda^2}{8\pi n_0 n_2} \quad (1.9)$$

где n_0 – линейный коэффициент преломления, n_2 – коэффициент керровской (кубической) нелинейности среды. Кроме того, возможно возникновение множественной филаментации, когда филаменты образуются и исчезают случайным образом. Данный эффект возникает, если мощность превышает критическую более чем в десять раз. [79].

Филаментация в жидкостях в основном обусловлена балансом между керровской самофокусировкой и дефокусировкой плазмы, генерируемой при высоких интенсивностях в области самофокусировки. Плазма образуется в результате многофотонной ионизации или многофотонного возбуждения электронов из валентных зон в зоны проводимости [86–88]. При филаментации наблюдалось много явлений, таких как фиксация интенсивности [89], образование ударных волн [90], кавитация [84], образование пузырьков [91] и т.д. Она предоставляет уникальные возможности для таких применений, как генерация суперконтинуума [92], перемешивание жидкостей [93], генерация наночастиц [94].

В статье [85] говорится о новом режиме филаментации, который был обнаружен в водных коллоидах наночастиц золота. В отличие от филаментации в

жидкостях, в этом режиме при добавлении наночастиц золота не наблюдаются множественные мелкомасштабные филаменты, а формируется пространственно непрерывный плазменный канал. Длина нити при этом более чем в десять раз больше, чем в воде. Кроме того, филаментация характеризуется цветным световым каналом с генерируемым суперконтинуумом в диапазоне 400-650 нм.

В работе [95] описывается численная модель эволюции плазмы в воде в течение длительности импульса, с помощью которой можно описать эффект дефокусировки плазмы. На рис.1.2. показана визуализация плазмы, возникающей при пробое воды. Учитывая эффекты самофокусировки Керра, дефокусировки плазмы и лазерной дифракции, анализируется взаимосвязь между параметрами лазера (энергия импульса и частота следования импульсов) и изменением показателя преломления воды, чтобы определить какое нелинейное оптическое явление может возникнуть при поступлении следующего импульса. Кроме того, в данной работе качественно обсуждается поведение удаления материала под водой, вызванное при многоимпульсном воздействии.

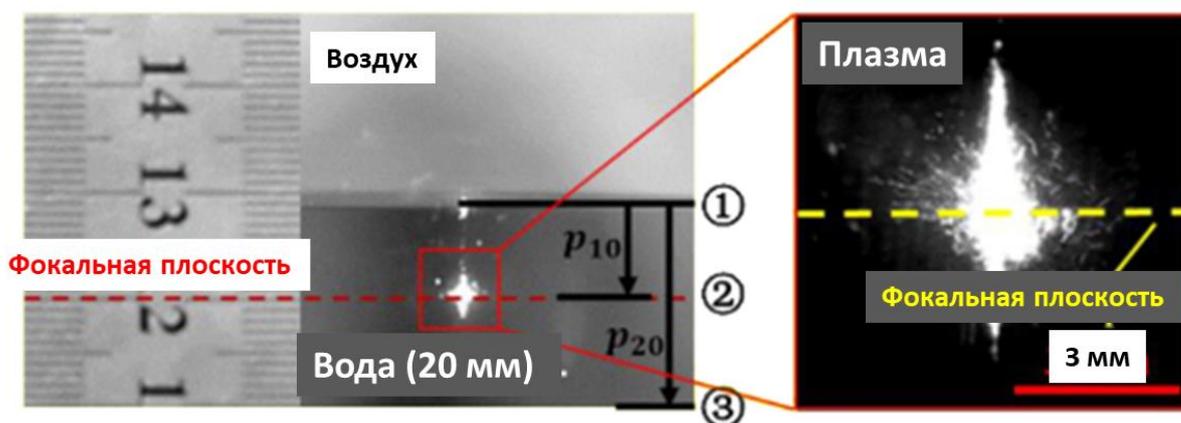


Рис.1.2. Пробой воды ультракороткими лазерными импульсами (100 мкДж, 4 кГц 8 пс) [95]

В статье [96] наблюдается уменьшение эффективности генерации наночастиц в воде по сравнению с воздухом, что связано с явлением филаментации, которая является причиной потери энергии.

1.2.2. Эффект жидкости при наносекундной абляции

В отличие от абляции короткими импульсами, при наносекундной абляции отсутствует нуклеация в веществе мишени в месте облучения, поэтому нет ни пены, ни откольной пластины. Это связано с тем, что давление все время остается положительным, и растяжение не возникает [52].

Для наносекундной лазерной абляции характерна сложная последовательность событий, происходящих как во время, так и после лазерного импульса. После поглощения первых лазерных фотонов на поверхности мишени в субпикосекундный диапазон времени начинает развиваться плавление и парообразование верхнего слоя, генерируя быстрый рост температуры решетки мишени после нескольких сотен пикосекунд [97]. Когда температура расплава достигает критической температуры, происходит взрывной фазовый переход и массовый выброс как в жидкой, так и в паровой фазе, которые происходят в наносекундном масштабе времени, генерируя широкий непрерывный спектр излучения, приписываемый тормозному излучению, электрон-ионной рекомбинации и излучению абсолютно черного тела с некоторой дискретностью, связанной с переходом атомов мишени в факеле.

Лежащие в основе наносекундной абляции многомасштабные фундаментальные явления можно условно разделить на три основных переходных этапа: (1) лазерная абляция наносекундного масштаба и формирование плазмы, в результате которой возникают продукты абляции, опосредованные плазмой, в контактной жидкости и появление пузыря за счет давления плазмы [98]; (2) образование наночастиц при расширении и колапсе нескольких пузырьков [99]; (3) взаимодействие коллоидных наночастиц с последующими лазерными импульсами (повторное поглощение, фрагментация и т. д.)

1.3. Формирование наночастиц методом лазерной абляции металлов в жидкости

1.3.1. Основные механизмы формирования наночастиц

Лазерная генерация наночастиц в результате абляции твердых мишеней, погруженных в жидкость, впервые была описана Антоном Фойтиком и др. [20] и представляет собой синтез высокочистых коллоидных наночастиц

Несмотря на большое количество методов получения наночастиц, синтез наночастиц методом лазерной абляции имеет большое количество преимуществ. Это довольно простой и быстрый метод генерации наночастиц по сравнению с другими методами. Он не требует длительного времени реакции, высоких температур и многоступенчатых химических синтетических процедур. С помощью данного метода можно получать различные типы наночастиц: от металлических до полупроводниковых и полимерных, а также сложные многокомпонентные. В данном методе не требуется использование токсичных, опасных или пирофорных химических прекурсоров для синтеза наноматериалов, и, таким образом, он является экологически безопасным методом. Большим преимуществом является тот факт, что при абляции в жидкости наночастицы остаются в образованном ими коллоидном растворе, тем самым облегчая их последующий сбор. При генерации наночастиц в жидкости (вода), коллоидные растворы наночастиц являются сверхчистыми (т. е. не содержат противоионов и побочных продуктов реакции), что облегчает их дальнейшее применение. Метод применим с неограниченным количеством материалов и жидкостей. Кроме того, он позволяет реализовывать прямой синтез наночастиц в выбранной среде. Такие свойства наночастиц, как форма, размер, распределение по размерам, состав и структура для каждого материала мишени, зависят от выбора используемых для абляции лазерных параметров, к которым относятся: длина волны лазерного излучения, энергия и пороговая плотность энергии, а также частота следования лазерных импульсов. Большое влияние на характеристики наночастиц оказывает среда, в которой

происходит генерация (вакуум, газ или жидкость). Кроме того, генерация наночастиц в жидкостях дает уникальное преимущество тонкой настройки распределения частиц по размерам просто путем регулировки продолжительности времени абляции или пост-облучения коллоидного раствора наночастиц.

Основными механизмами формирования наночастиц при наносекундной абляции в работе [100] были выделены:

- 1) Тепловое испарение (формирование пара или плазмы) с последующим взаимодействием с жидкостью;
- 2) Взрывное испускание наночапель [101,102].

Для механизма теплового испарения Zeng и соавторы представили детальное исследование лазерной абляции цинка, железа и кремния в воде, используя Nd:YAG лазер (1064 нм, 10 кГц, 10 нс, 80 мДж и размером пятна 2 мм). В случае железа, высокая температура и высокое давление плазмы железа возникают на границе твердое тело/жидкость после первого импульса, и последующее ультразвуковое адиабатическое расширение горячей плазмы, ведущее к быстрому охлаждению области факела, и следовательно формированию кластеров железа. Затем кластеры взаимодействуют с жидкой средой, и формируются наночастицы оксида железа [103].

В связи с тем, что взаимодействие наносекундного импульса с веществом происходит дольше чем фемто-, пикосекундного, то тепловая волна будет распространяться в более глубокую часть мишени, что приведет к плавлению более толстого слоя [46]. В данном случае наночастицы получаются путем конденсации [104]. В случае пико- и фемтосекундных импульсов не достаточно времени для распространения тепловых волн в более глубокую часть материала, поэтому энергия локализуется в определенном участке на поверхности мишени. В результате, процесс лазерной абляции ультракороткими лазерными импульсами представляет собой прямой переход твердое тело-пар или твердое тело-плазма. Иными словами, при ультракоротких лазерных импульсах и максимальной пиковой мощности, облучаемая область на мишени не теряет много энергии, так

как испарение и ионизация будут происходить до термодиффузионного теплопереноса [104]. Пикосекундные импульсы могут греть решетку, что приводит к образованию состояния пара и плазмы; в результате быстрое расширение будет производиться в вакууме. Кроме того, пикосекундное лазерное воздействие на поверхность металла заключается в выбросе электронов и массы. После того, как в процессе термического кипения выделяются капли и частицы, образуется плазменный факел за счет облака выброшенных электронов, ионов и частиц с поверхности материала. Для фемтосекундных лазерных импульсов выделяют такие фундаментальные физические процессы, как энерговыделение, плавление и абляция, а для режима пикосекундных импульсов будет наблюдаться процесс плавления. Известно, что полученные в растворе наночастицы испытывают взаимодействие с лазерным излучением; которое различно для разных длительностей импульса. Для ультракоротких импульсов, таких как фс, взаимодействие происходит через «межимпульсное» поглощение (поглощение частицами лазерных импульсов, следующими за теми, которыми они были созданы), хотя в случае более длинных лазерных импульсов, таких как пс и нс, их взаимодействие осуществляется через «внутриимпульсное» поглощение (поглощение частицами того же лазерного импульса, которым они были созданы) [105,106]. В работе [52] было показано, что маленькие наночастицы образуются в результате конденсации паров испаренного в жидкость металла.

Лазерный пробой мишеней, погруженных в воду характеризуется видимым излучением плазмы, образованием ударных волн и кавитационных пузырьков. Длительность каждого из этих процессов представлена на рис. 1.3: после взаимодействия лазерного излучения с веществом происходит лазерно-индуцированный пробой с последующим образованием ударной волны, расширением и охлаждением плазмы, образованием, расширением и схлопыванием кавитационного пузыря. При схлопывании пузырька наночастицы, образующиеся на этапе охлаждения плазмы, могут диффундировать в окружающую жидкость и образовать коллоидный раствор. Исследование этих

процессов является сложной задачей, так как требует одновременного задействования различных диагностических методов [107].

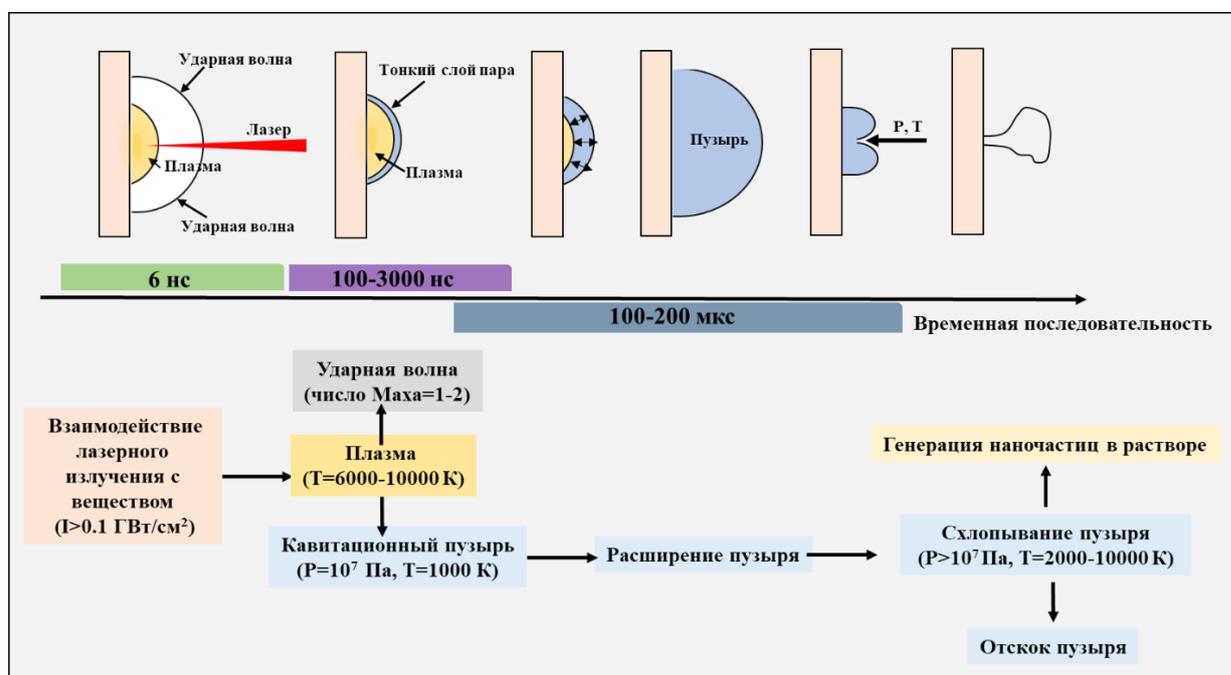


Рис.1.3. Схема абляции в жидкости

При лазерной абляции в жидкостях плазменный факел эффективно удерживается вблизи мишени жидким буфером, который влияет на эффективность абляции металлической мишени [108,109]. Кипение, испарение и взрывные процессы наблюдаются одновременно с образованием плазмы. Фактически, профиль поглощенной энергии непостоянен во времени и неоднороден по всей площади мишени, что является одной из причин довольно больших распределений наночастиц по размерам, полученных с помощью метода лазерной абляции [110]. Из-за сосуществования этих различных процессов механизм абляции иногда определяют, как «взрывное вскипание» [32,111].

При облучении мишени лазерным излучением с наносекундной длительностью импульса, плотность энергии которого выше порога абляции, времени взаимодействия достаточно для передачи тепла кристаллической решетке, что приводит к её нагреву, быстрому плавлению и испарению. Часть материала при этом превращается в плазменный факел, который расширяется в

течение нескольких пикосекунд. Энергия, которая поглощается плазменным факелом, продолжает способствовать удалению материала в месте облучения. Затем, расплавленный материал выносится из зоны «тепловой» абляции в виде капель в результате возникновения градиента давления, которое вызвано расширением плазменного факела [112].

В настоящее время известно, что наносекундная лазерная абляция протекает через механизм поверхностного фазового взрыва и образование плазмы [33,38,113], когда удерживающая жидкость предотвращает интенсивное испарение поверхности во время лазерного импульса, в то время как пузырек пара жидкости появляется в микросекундном масштабе времени [98,114,115]. Плотный парочапельный факел при порогоподобном фазовом взрыве способствует его оптическому пробую и образованию плазмы.

Систематических исследований выхода наночастиц для лазерной абляции в жидкости ультракороткими импульсами до сих пор не проводилось. Кроме того, несмотря на впечатляющий прогресс в моделировании, по-прежнему ведутся интенсивные теоретические исследования, включающие моделирование методом молекулярной динамики [26,116,117] и молекулярной гидродинамики [24] для выявления основных особенностей лазерной абляции в жидкости ультракороткими импульсами.

Так, в работе [118] рассматривается фемтосекундная лазерная абляция золотой мишени в воде. Один из механизмов формирования наночастиц связан с неустойчивостью Рэлея-Тейлора. Для моделирования в работе используется двухтемпературная модель. В результате расширения в воду сильно нагретого поверхностного слоя расплава золота возникает нуклеация паровых полостей в расплаве. Происходит формирование контактного слоя золота, граничащего с водой, по которой распространяется ударная волна. При этом более плотный расплав оказывается в состоянии, в котором поддерживается в поле тяжести давления жидкости малой плотности. Такие состояния являются неустойчивыми, и контактная граница между золотом и водой сильно деформируется вследствие

развития неустойчивостей Рэлея-Тейлора, в результате которых формируются золотые наночастицы при фрагментации струй жидкого золота.

Группа Жигилея [26] при помощи метода молекулярной динамики показала, что для фемто-пикосекундной лазерной генерации наночастиц характерно два механизма образования наночастиц: (1) быстрое зарождение и рост суб 10 нм наночастиц в области смешения металл-вода и (2) нестабильность сверхперегретого металлического слоя, который формируется на границе с водой, приводящая к частицам с размерами порядка несколько сотен нанометров.

Для лазерных импульсов с длительностью (400 пс-2 нс) выделяют три стадии (механизма) образования наночастиц:

(1) Формирование тонкого переходного слоя на границе между абляционным факелом и водой, последующее разложение слоя ответственного за генерацию больших (диаметр больше 10 нм) расплавленных наночастиц на ранней стадии абляционного процесса. Наночастицы сохраняются в верхней части расширяющейся низкой плотности области смешения (кавитационный пузырь) и медленно охлаждаются при взаимодействии с окружающей сверхкритической водой.

(2) На самом фронте возникающего кавитационного пузыря выше переходного межфазного металлического слоя, популяция маленьких наночастиц проявляется через зарождение и рост от атомов металла в фазе испарения, испаряющихся от горячего межфазного слоя в сверхкритическую воду. Эти маленькие (меньше 5 нм) наночастицы быстро охлаждаются до температур ниже температуры плавления и отверждения на временном масштабе наносекунд.

(3) Наиболее численная группа наночастиц, которая выходит из спиnodального распада части абляционного факела, расположенного ниже переходного межфазного слоя. Низкая плотность и высокая температура сверхкритической воды в этой части кавитационного пузыря создает условия для быстрого исчезновения маленьких наночастиц и доминирующему росту больших, преимущественно через процесс столкновений и слияний.

Сосуществование этих трех механизмов на начальной стадии абляционного процесса объясняет широкое распределение частиц по размерам, наблюдаемое в основном для наносекундной абляции [26].

1.3.2. Лазерная фрагментация наночастиц

Лазерная фрагментация является одним из механизмов формирования наночастиц. Во время лазерной генерации наночастиц в жидкости без использования проточных кювет происходит многократное взаимодействие лазерного излучения с ранее аблированными наночастицами, что может приводить к их фрагментации [119]. Взаимодействие лазерного излучения с частицей приводит к теплопередаче окружающей ее жидкости, в результате чего образуется слой пара. При достаточной мощности лазерного илучения частица может расплавиться и разделиться на несколько частей. Расплавленная наночастица, в свою очередь, может взаимодействовать с парами окружающей жидкости. Асимметрия парового облака вокруг расплавленной частицы может приводить к разрыву ее на более мелкие капли [120].

В случае фемтосекундного лазерного возбуждения, быстрая скорость осаждения энергии приводит к высокой температуре электронов, которая передается решетке через процессы электрон-фононной релаксации, нагревая наночастицы выше температуры плавления и приводя к таким процессам, как плавление и изменение размеров структур (Рис.1.4).

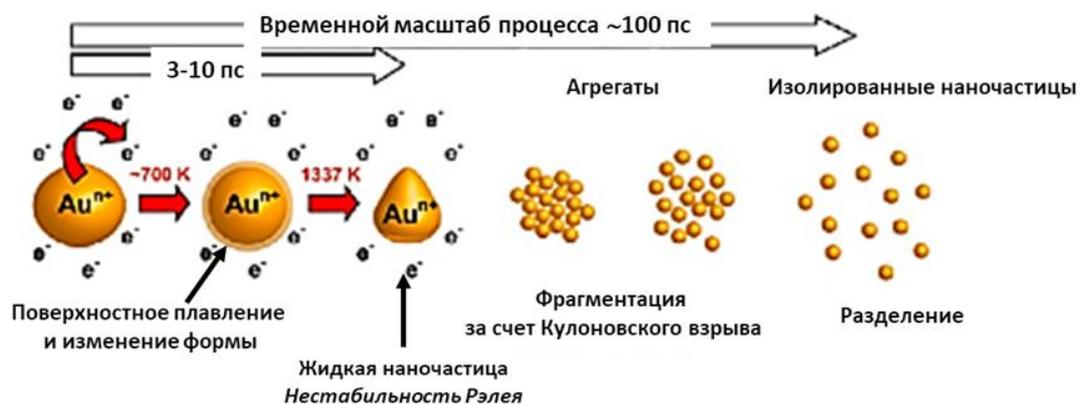


Рис.1.4. Предполагаемая схема процесса фрагментации при взаимодействии импульса с фемтосекундной длительностью [116]

С другой стороны, при наносекундной лазерной абляции поглощение фотонов продолжается, когда процессы релаксации уже начались, а решетка еще горячая, что приводит к увеличению энергии решетки, что вызывает последующую фрагментацию наночастиц. Однако, поскольку, эти эффекты сильно связаны не только с длительностью импульса, но и с энергией, фемтосекундные импульсы высокой энергии и наносекундные импульсы низкой энергии также могут вызывать фрагментацию и плавление соответственно [121]. Среди механизмов, ответственных за уменьшение размеров и фрагментацию золотых наночастиц, выделяют фототепловое испарение для наносекундной лазерной абляции. В используемых термодинамических расчетах предполагается отсутствие переноса тепла в окружающую среду. В отличие от данной теории, модель кулоновского взрыва предполагает, что термоэлектронная эмиссия электронов происходит одновременно с электрон-фононной релаксацией, что подтверждается обнаружением гидратированных электронов с помощью измерения переходного поглощения и наличие положительно заряженных ионов золота посредством масс-спектрометрии. Когда температура решетки достигает 700 K , поверхностное плавление наночастиц приводит к изменению формы. Если температура повышается до 1337 K , золотые наночастицы плавятся (Рис. 1.4). Дальнейшее повышение температуры сопровождается термоэлектронной эмиссией электронов

проводимости, которая может выходить за пределы критического заряда жидкой наночастицы, которая, в свою очередь, становится неустойчивой и распадается на более мелкие капли (рис.1.4). Временной масштаб всего процесса составляет около 100 пс, но может быть быстрее, если увеличить плотность энергии лазерного излучения [122].

Кроме того, взаимодействие импульсного лазерного излучения с золотыми наночастицами зависит не только от параметров лазера, но и от свойств частиц. И поглощение света, и термодинамика фазовых переходов очень чувствительны к размеру наночастиц и форме.

В работе [123] было показано, что чем короче длительность импульса, тем эффективнее процесс фрагментации.

1.4. Лазерная генерация наночастиц из тонких пленок

В литературе мало говорится о получении и исследовании наночастиц путем лазерной абляции тонких пленок в жидкости. Например, в работе [124] для лазерной абляции используются золотые пленки, толщина которых варьируется от 50 нм до 1 мм. Абляцию проводили в растворе NaCl (1064 нм, 6 нс, 5 Гц, 4,3 Дж/см²). Было показано, что поглощение золотых наночастиц и масса аблируемого материала коррелируют с толщиной пленки. Показано также, что из пленки толщиной 1 мм частицы получают из слоя ≈ 450 нм, что близко к длине термодиффузии (550-600 нм). С увеличением толщины пленки аблированная масса увеличивается от ≈ 0.15 до 1 мг. Размер частиц уменьшается с увеличением толщины пленки. Это указывает на то, что средний размер НЧ зависит от глубины аблируемого слоя в металлической мишени, при этом более мелкие частицы получают из самых глубоких слоев. Материал отрывается от части мишени при достижении порога испарения ≈ 3150 К. В этом случае материал, аблированный с нижележащей части мишени, будет расширяться и формироваться уже в области горячей плазмы при высокой температуре, когда толщина мишени достигнет 100 нм. Это хорошо согласуется с известным эффектом удержания плазмы на

абляционном кратере из-за наличия жидкой среды. В работе [125] было также показано уменьшение размеров частиц с увеличением толщины пленки.

В статье 2013 г. [126] лазерная абляция проводилась на тонких золотых пленках (25-200 нм), нанесенных на стекла в дистиллированной и деионизированной воде. В данной работе на поверхность пленки с помощью пипетки накапывали 0.5-1 мл жидкости и производилось лазерное сканирование с длиной волны 266 нм (3 Дж/см^2) в течение 1-2 минут. С увеличением толщины пленки наблюдается уменьшение размера частиц (Рис.1.5). Эти результаты, по мнению авторов, объясняются нарушением термодиффузии на границе пленка-подложка и повышенным нагревом окружающей жидкой среды.

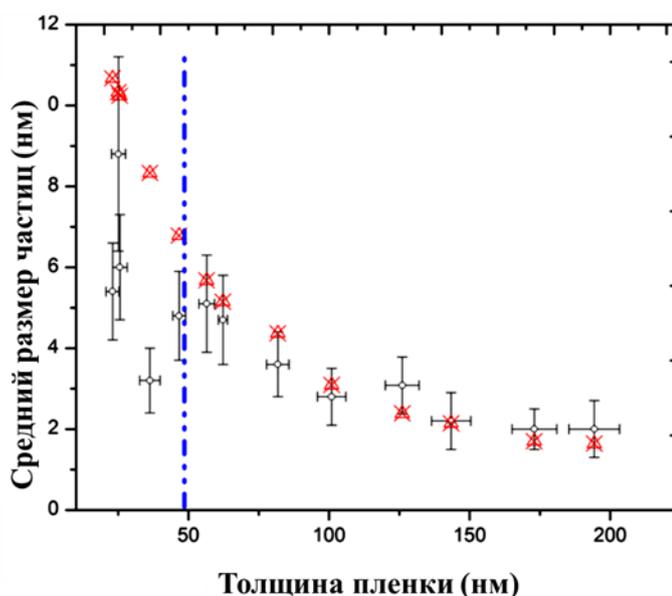


Рис. 1.5. Зависимость среднего размера частиц от толщины пленки [126]

В другой работе исследовалось формирование наночастиц из тонких (10 нм) пленок серебра под слоем жидкости с помощью одноимпульсного наносекундного лазерного воздействия [127]. Показано, что НЧ, полученные в жидкости, имеют больший средний размер и более узкое распределение по размерам по сравнению с НЧ, полученными на воздухе. В работе [128] генерация наночастиц производилась с помощью одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции тонких золотых пленок на воздухе. Было показано, что существует корреляция между диаметром

наночастиц и диаметром зерна пленки, из которой были получены наночастицы. Оказалось, что средний диаметр наночастиц в 2.4 раза меньше среднего диаметра зерен пленки. За счет баллистических электронов распределение температуры во всех пленках считалось равномерным. Таким образом, увеличение среднего диаметра наночастиц с толщиной пленки было связано с увеличением среднего диаметра зерна пленки, который также увеличивался с увеличением толщины пленки. Соотношение «зерно-наночастица» означает, что ни подложка, ни толщина пленки не влияли на формирование наночастиц в процессе лазерной абляции.

Ранее в работе [129] также изучалось влияние плотности энергии и экспозиции на образование наночастиц серебра из тонких пленок. Наблюдается увеличение размера образующихся наночастиц с увеличением толщины пленки.

Кроме того, метод лазерной абляции пленок широко используется для получения биметаллических наночастиц, например, Ag/Au [130,131]. Процедура проходит в два этапа: напыление биметаллических пленок и получение наночастиц. В статье [132] приведено комплексное расчетно-экспериментальное исследование механизмов формирования наночастиц для ультракороткой лазерной абляции тонких двухслойных пленок Ag/Cu и Cu/Ag.

Есть много работ по моделированию процессов генерации наночастиц из пленок. В работе [133] продемонстрирована лазерная абляция платиновых пленок толщиной 2–20 нм для получения наночастиц. Показано, что для более толстых пленок характерно бимодальное распределение наночастиц по размерам, а для тонких пленок характерно одномодальное распределение. Это объясняется тем, что мелкие частицы размером в несколько десятков нм образуются в результате быстрого отрыва части пленки на начальных стадиях абляции, а небольшие кластеры могут образовываться также в результате откола в интервале между быстрым и медленным движением частей пленки. С другой стороны, крупные капли образуются в результате отрыва медленно движущейся части пленки. В другой работе [134] рассматривается моделирование генерации наночастиц серебра из тонких пленок серебра. Были предсказаны два механизма образования

наночастиц: (1) зарождение и рост мелких (преимущественно меньших и равных 10 нм) наночастиц в области смешения металла с водой и (2) образование более крупных (десятки нм) наночастиц за счет разрушения слоя перегретого расплавленного металла, вызванного появлением сложных морфологических особенностей, связанных с неустойчивостью Рэлея-Тейлора на границе раздела перегретого слоя металла и сверхкритической воды. Облучение в этом случае рассматривается со стороны прозрачного материала (стекла). Толщина пленки составляла 20 нм, облучение проводили с длиной волны 800 нм и длительностью импульса 40 фс.

В работе [135] было показано, что для абляции толстых пленок требуется порядка 10 пикосекунд. Данное время зависит от времени остывания поверхности, которое происходит в результате выноса энергии вглубь металла. При рассмотрении тонких пленок (менее 100 нм), если отсутствует теплоотвод в подложку, нужно учитывать поперечный перенос тепла, который происходит за время порядка 10 наносекунд (при размере фокального пятна в несколько микрометров).

1.5. Эффективность генерации наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкости

1.5.1. Критерии эффективности генерации наночастиц

Для определения эффективности генерации наночастиц в литературе используют разные критерии. Можно выделить два основных: это оптический и массовый. Под оптическим критерием, предполагается измерение оптических спектров коллоидных растворов наночастиц, таких как коэффициент экстинкции, поглощения и т.д. Принято рассматривать коэффициент экстинкции в области межзонных переходов, т.к. в данной области он показывает долю твердого вещества в растворе независимо от дисперсности наночастиц. Но этот критерий не показывает общую массу, потерянную мишенью в результате лазерной абляции. Массовый критерий, который предполагает измерение массы наночастиц,

наоборот, в случае взвешивания мишени до и после абляции показывает общую массу продуктов абляции, но не дает информацию о их дисперсности в виде наночастиц и количестве вещества в растворе. Это связано с тем, что в результате абляции от мишени могут отколоться кусочки мишени, которые не будут являться наночастицами. Данные критерии взаимодополняющие и могут использоваться в исследованиях для получения надежных результатов для подтверждения друг друга.

1.5.2. Факторы, определяющие производительность

Процесс абляции, а, следовательно, и ее производительность, сильно зависят от многих факторов, к которым относятся параметры лазерного излучения (длина волны, длительность и энергия лазерного импульса); геометрия и морфология образца; среда, в которой происходит абляция, и условия фокусировки.

Рассмотрим некоторые работы, в которых исследуется влияние тех или иных факторов.

Влияние длительности лазерного излучения на эффективность генерации наночастиц

Работ, в которых детально исследуется влияние длительности лазерного излучения на эффективность генерации наночастиц в жидкости не так много.

Влияние длительности лазерного импульса на механизмы взаимодействия лазера с веществом обсуждались в литературе [46,136,137]. Так, в работе [41] говорится об увеличении на два порядка выхода золотых наночастиц при увеличении длительности лазерного излучения от 150 фс до 2 пс (Рис.1.6). Такая сильная зависимость обусловлена нелинейным поглощением света и фотоионизацией жидкости в фемтосекундном режиме излучения. Для импульсов с длительностью более 2 пс значительная теплопроводность происходит во время действия импульса, в результате чего вклад энергии в абляцию меньше. Для этих

более длинных импульсов значительная часть энергии поглощается расширяющейся плазмой, образующейся перед поверхностью мишени.

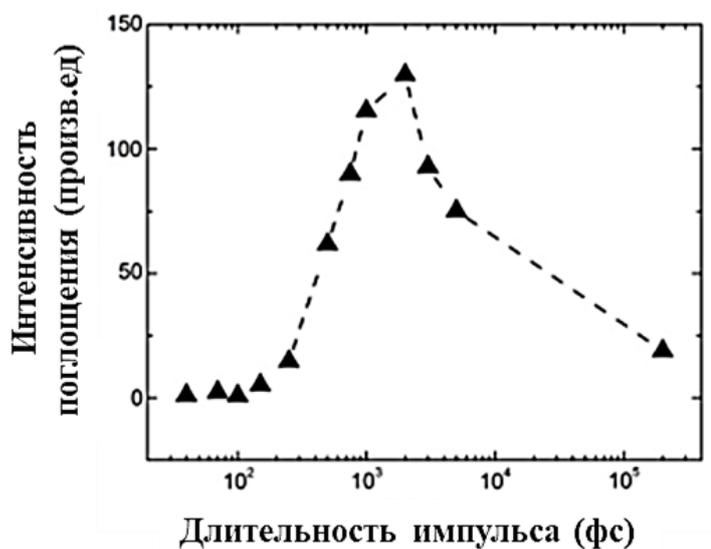


Рис.1.6. Зависимость интенсивности поглощения коллоидных растворов золотых наночастиц от длительности лазерного излучения [41]

Напротив, об минимальном выходе наночастиц для 2 пс сообщается в работе [42] по абляции золота в дистиллированной воде (Рис.1.7). Уменьшение эффективности в диапазоне от 0.3 до 2 пс связано с ростом коэффициента многофотонного поглощения. Дальнейшее увеличение экстинкции объясняется ослаблением вкладов нелинейных эффектов, таких как, самофокусировка и филаментация.

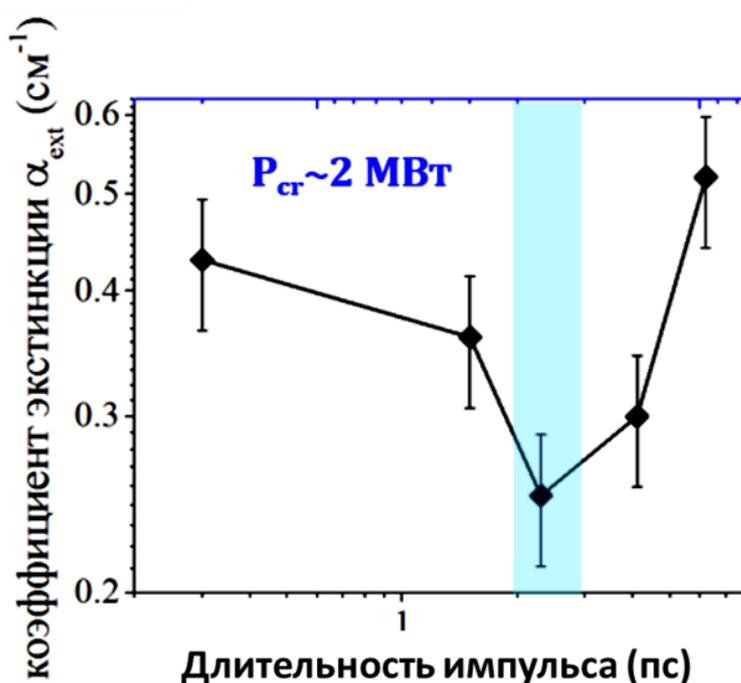


Рис.1.7. Зависимость коэффициента экстинкции коллоидных золотых наночастиц от длительности лазерного излучения

Несмотря на близкую длину волны, используемую в данных работах, есть большая разница в энергиях и частотах следования импульса. В случае работы [41] энергия в импульсе составляет 5 мДж, а частота следования импульсов: 100 Гц, а в работе [42] 5 мкДж и 500 кГц, соответственно. Поэтому возникает сложность сравнения результатов.

Авторы статьи [138] анализировали абляцию алюминиевой мишени, используя лазеры с разными длительностями импульса (5 нс, 200 пс, 30 фс) и длинами волн (800 нм, 1064 нм, 355 нм). Было показано, что длительность импульса отвечает за морфологическую трансформацию наночастиц, в то время как, длина волны сильно влияет на размер частиц. Наночастицы, полученные ультракороткими лазерными импульсами, имеют меньшие размеры и более узкое распределение. В статье [40] сравнивается генерация наночастиц серебра, золота и оксида титана, полученных для разных длительностей лазерного излучения (5 нс, 10 пс, 100фс). В работе сообщается, что длина волны лазера может иметь более сильное влияние на размеры частиц, чем длительность импульса; более короткие

длины волн дают меньший размер частиц. Для наносекундного лазера с длиной волны излучения 532 нм были получены более мелкие наночастицы.

В работе [38] исследовалась производительность и эффективность лазерной абляции золота в воде и на воздухе для трех лазерных систем с сопоставимой энергией в импульсе, но разной длительностью и частотой следования импульсов. Все эксперименты проводились в диапазоне мощностей до 20 Дж/см². Было показано, что наибольшая производительность среди рассмотренных лазеров у мощного пикосекундного лазера, который показывает в 12 раз более высокую скорость абляции для абляции на воздухе по сравнению с абляцией в жидкости. Наибольшая эффективность абляции принадлежит маломощной, компактной наносекундной лазерной системе.

В работе [97] сообщается, что фемтосекундная лазерная абляция в жидкости на 20% эффективнее, чем пикосекундная. Однако при одинаковых пороговых плотностях энергии производительность наночастиц в три раза выше для пикосекундных длительностей в сравнении с фемтосекундами.

Влияние энергии в импульсе (плотности энергии) на эффективность генерации наночастиц

Для повышения производительности авторами работы [37] рекомендуется использовать высокую плотность энергии. На рис.1.8. показаны результаты исследования производительности наночастиц и эффективности абляции в зависимости от энергии в импульсе. Было показано, что при энергии импульса 3.9 мДж и частоте следования импульсов 5 кГц, была достигнута производительность наночастиц 445 мг/ч, при этом слой жидкости над поверхностью мишени составлял 6 мм, а скорость сканирования-120 мм/с.

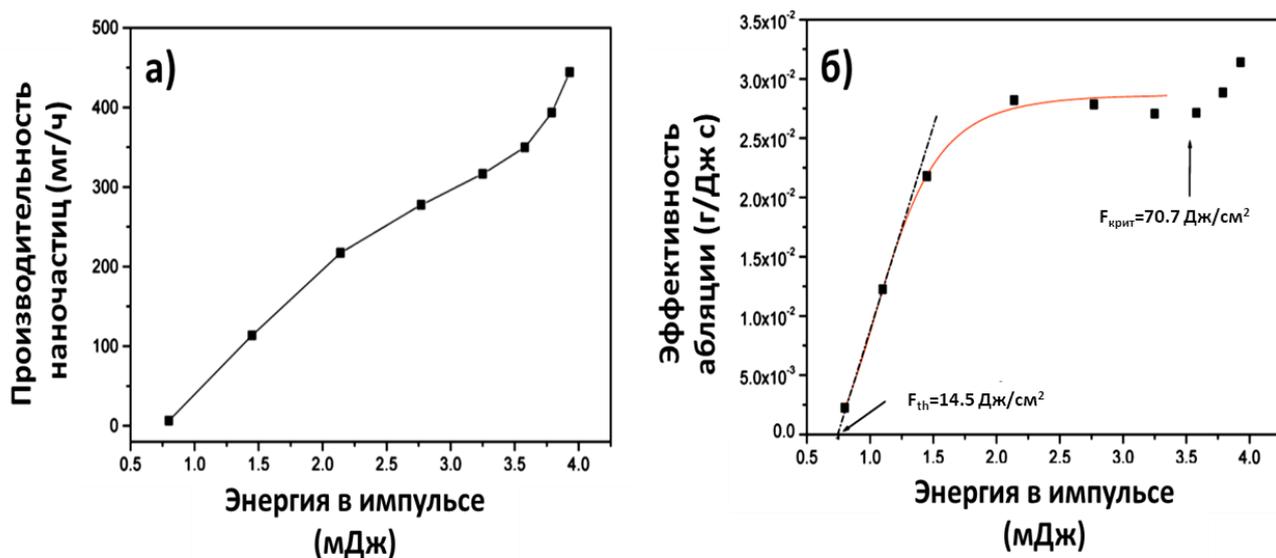


Рис.1.8. (а) Производительность наночастиц Al_2O_3 в зависимости от энергии в импульсе. (б) Расчетная эффективность абляции в зависимости от энергии лазерного импульса. (F_{th} – порог абляции, $F_{крит}$ критическая плотность потока) [37]

В исследовании [40] было показано влияние плотности энергии на скорость абляции для серебряных и титановых наночастиц. В работе использовался пикосекундный лазер (10 пс) с длиной волны 1064 нм и частотой сканирования 200 кГц (время сканирования составляло 30 минут) (Рис.1.9 а). При маленьких энергиях для обоих материалов наблюдается небольшое увеличение скорости абляции. С увеличением энергии скорость абляции для серебра продолжает расти, а для титана наблюдается небольшой выход на плато, а затем падение (Рис.1.9 а). Авторы связывают данный факт с увеличением поглощения излучения плазмой и потерями на рассеяние. В работе [44] при генерации золотых наночастиц в дистиллированной воде с частотой следования импульсов 10 кГц зависимости коэффициента экстинкции в области межзонных переходов для золота (380 нм) показали почти линейную зависимость от энергии в импульсе (Рис.1.9 б).

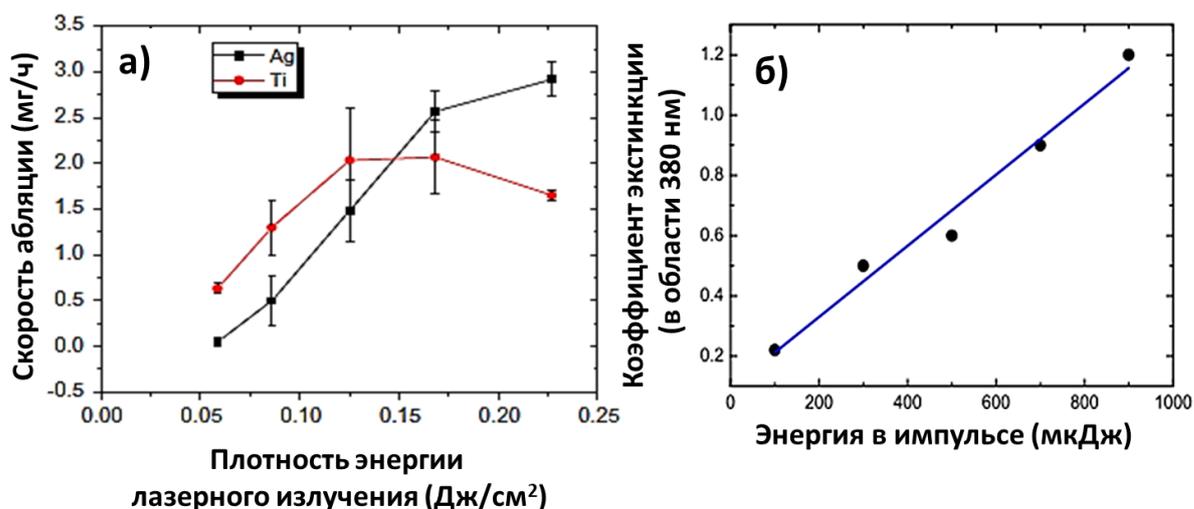


Рис.1.9. Зависимость скорости абляции от плотности энергии [40] (а), зависимость коэффициента экстинкции в области межзонных переходов для золотых наночастиц от энергии в импульсе [44] (б)

Авторы статьи [139] показали, что увеличение плотности энергии излучения при наносекундной лазерной генерации наночастиц алюминия и титана приводит к формированию наночастиц с большими средними размерами и более широким распределением. Это связано с тем, что с увеличением плотности энергии увеличивается не только скорость генерации наночастиц, но и концентрация, что позволяет факелу плазмы достигнуть более высокой температуры и давления. Такие условия приводят к более долгому времени жизни кавитационных пузырей (до их коллапса) и соответственно к формированию частиц с большими размерами. С увеличением плотности энергии размер золотых наночастиц, полученных в деионизированной воде уменьшается до достижения критического значения (8 нм при 35 Дж/см²), ниже которого частицы становятся нечувствительными к энергии. При дальнейшем увеличении энергии наночастицы начинают агломерировать и размер снова увеличивается [140].

В работе Кабашина и Майнера [23] говорится, что при небольших плотностях энергии (60 Дж/См²) распределение частиц по размерам более узкое и размеры частиц получаются меньше, в то время, как в другой работе [97] утверждается, что пороговая плотность слабо влияет на размеры частиц.

Также и в работе [141] предположили, что эффективность абляции и размеры частиц слабо зависят от плотности энергии.

Влияние скорости сканирования, частоты следования импульса (межимпульсное перекрытие) на эффективность генерации наночастиц

Исследование производительности наночастиц в зависимости от скорости сканирования и межимпульсного расстояния в работе [37] показало, что скорость сканирования порядка 500 мм/с обеспечивает оптимальное межимпульсное расстояние (125 мкм) для используемой частоты следования импульсов 4 кГц. В этом случае максимальная производительность наночастиц составляет 1265 мг/ч (эффективность 0.08 г/(Дж·с), что примерно на 300% выше, чем, например, для скорости сканирования 100 мм/с (Рис.1.10).

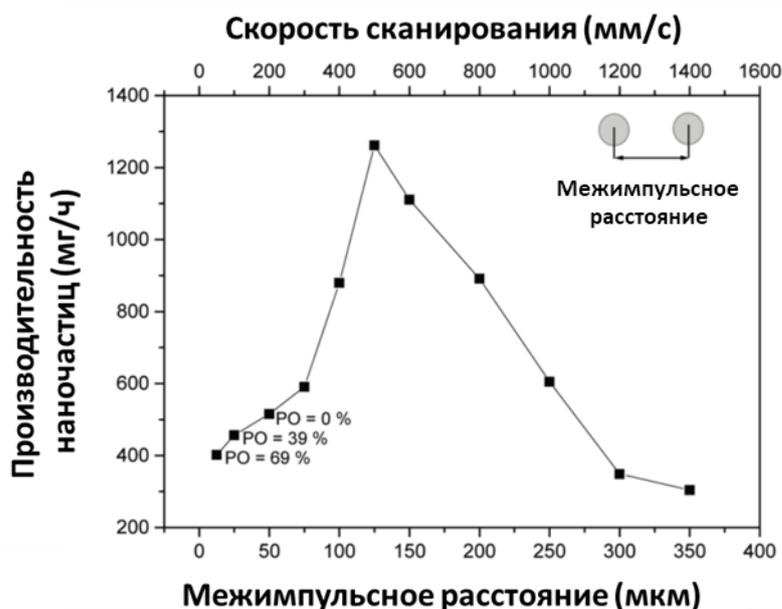


Рис.1.10. Зависимость производительности наночастиц Al_2O_3 в зависимости от расстояния между импульсами и скорости сканирования при фиксированной энергии лазерного импульса 4.6 мДж и частоты следования импульсов 4 кГц (слой жидкости над поверхностью- 4 мм).

Расчетные перекрытия лазерных импульсов (PO) показаны в процентах [37]

В области большого перекрытия взаимодействие лазерного луча с ранее аблированными наночастицами и ранее сгенерированным кавитационным пузырьком

может быть основным механизмом, препятствующим увеличению производительности. Этот кавитационный пузырь содержит первичные наночастицы чрезвычайно высокой концентрации, которые могут рассеивать, отражать или поглощать последующий лазерный импульс. Эффект поглощения и рассеяния уменьшается с увеличением межимпульсного расстояния (скорости сканирования) из-за ограниченного размера кавитационного пузыря и теоретически приводит к окончательному насыщению плато скорости абляции [37]. С другой стороны, увеличивающееся межимпульсное расстояние приводит к значительному изменению температурного градиента, осажденного в решетке [142]. Теплота испарения уменьшается с увеличением температуры решетки из-за энергии, подаваемой падающим лазерным излучением, тогда как повышение температуры (накопление тепла) в решетке мишени при постоянной плотности поддерживает фазовый взрыв [44]. Когда превышена оптимальная скорость сканирования, недостаточное перекрытие приводит к термически изолированным областям абляции, что в свою очередь приводит к менее эффективному удалению материала и, следовательно, уменьшению производительности наночастиц.

В работе [37] исследовалось влияние частоты следования лазерных импульсов на производительность керамических наночастиц для двух наносекундных систем. Энергия в импульсе была постоянной и составляла 2.4 мДж для одной системы и 3.3 мДж для другой (межимпульсное расстояние не менялось-40 %). В обоих случаях наблюдается уменьшение производительности с увеличением частоты сканирования (Рис.11 а).

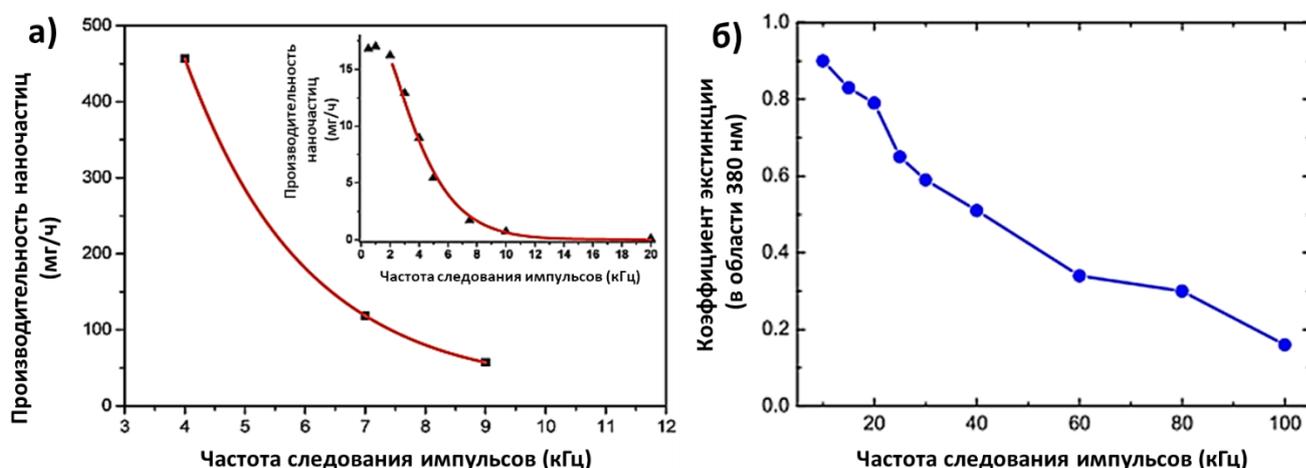


Рис.1.11. Влияние частоты следования импульсов (а) на производительность керамических наночастиц (покрытие $\approx 40\%$; 2.4 мДж, 4 мм слой воды [37], на коэффициент экстинкции в области межзонных переходов (380 нм) для золотых наночастиц (б) [44]

В другой статье [44] были получены аналогичные результаты. С увеличением частоты следования импульсов энергия в импульсе и временное расстояние между двумя лазерными импульсами уменьшается (Рис.1.11 б). Эффект кавитационного пузыря, частичное экранирование лазерных импульсов ранее сформированными пузырями и частицами являются основными механизмами, ответственными за спад эффективности генерации наночастиц.

Влияние условий фокусировки

В ряде работ рассматривается влияние условий фокусировки на выход наночастиц. Например, в работе [43] производилось исследование эффективности абляции при обработке фемтосекундными лазерными импульсами (120 фс) в зависимости от положения геометрического фокуса относительно поверхности мишени. Авторами было показано, что максимальная эффективность абляции достигалась, когда фокусировка лазерного луча была несколько выше поверхности мишени (Рис.1.12).

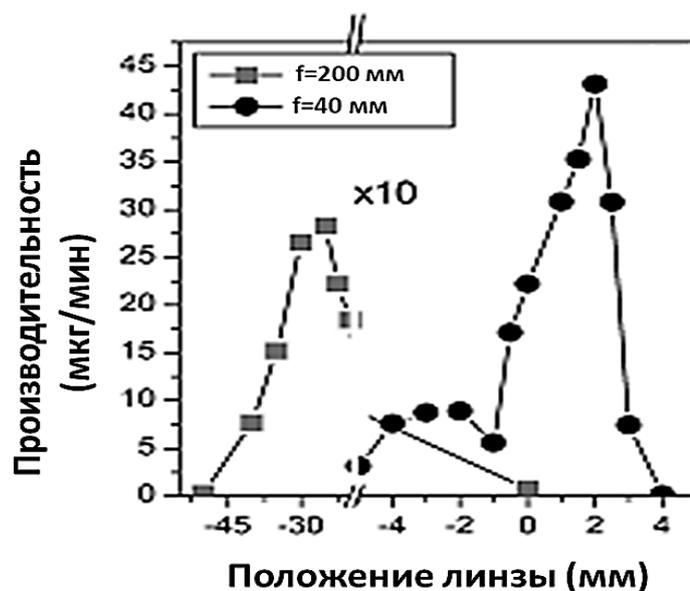


Рис.1.12 Зависимость производительности генерации наночастиц от положения линзы относительно мишени в жидкости. [43]

Недостатком работы является нахождение геометрического фокуса на воздухе, т.к. при внесении мишени в жидкость, положение фокуса меняется.

В работе [44] было показано, что максимальная производительность достигается, когда геометрическая фокальная плоскость на 1 мм выше поверхности мишени (Рис.1.13). В работе использовался наносекундный лазер (10 нс).

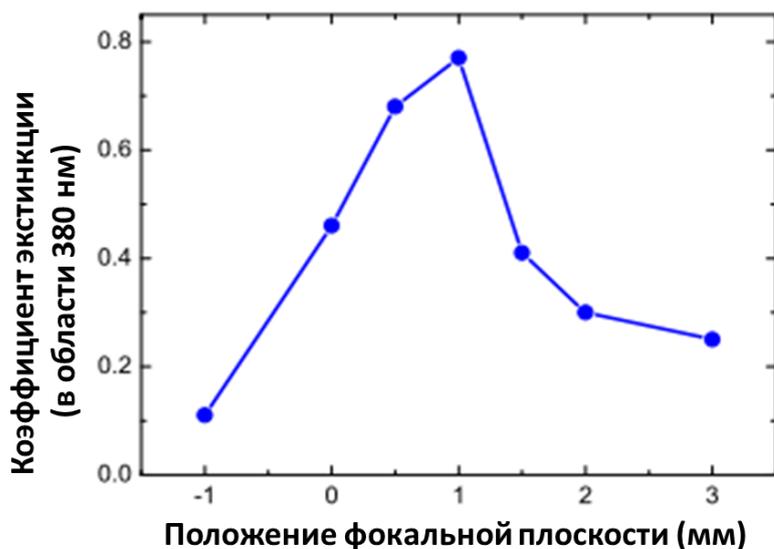


Рис.1.13. Зависимость коэффициента экстинкции коллоидов золотых наночастиц в области межзонных переходов от положения фокуса [44]

Авторы работы [143] показали влияние условий фокусировки на размеры получаемых наночастиц. Серебряные наночастицы меньшего размера (порядка 10 нм) получаются, если мишень находилась в фокусе или выше его, в то время, как при положении фокуса ниже поверхности мишени, размер частиц увеличивался (до 100 нм). В работе [140] было показано, что при генерации наночастиц выше и ниже фокуса наблюдается небольшое уменьшение размеров частиц.

Влияние слоя жидкости над поверхностью образца

Скорость абляции увеличивается до 350% при уменьшении слоя жидкости над поверхностью образца с 8 до 2.5 мм благодаря уменьшению поглощения и рассеяния падающего лазерного излучения на ранее аблированных наночастицах [37] (Рис. 1.14 а). Подобные результаты были получены в другой работе [40] для генерации наночастиц серебра и титана, с увеличением толщины слоя жидкости над поверхностью мишени скорость абляции падает (Рис. 1.14 б).

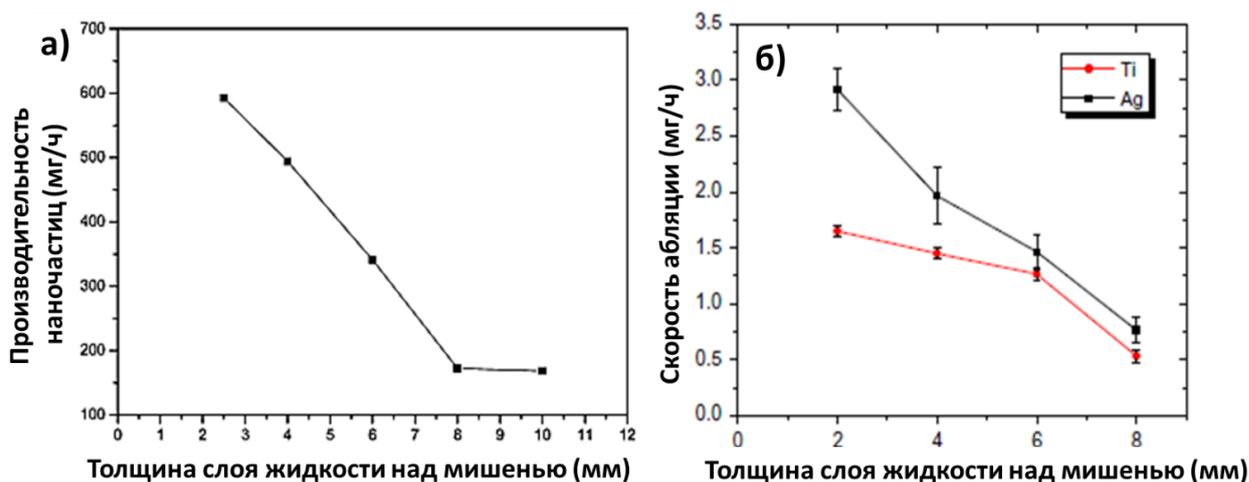


Рис.1.14. Скорость генерации Al₂O₃ наночастиц в дистиллированной воде в зависимости от толщины слоя жидкости над поверхностью образца [37] (а), скорость абляции в зависимости от толщины слоя жидкости над мишенью при генерации наночастиц титана и серебра [40] (б)

Влияние длины волны на эффективность генерации наночастиц

В литературе широко исследуется влияние длины волны на генерацию наночастиц. В работе [140] было показано, что эффективность абляции золотой

мишени увеличивается с увеличением длины волны. Размер частиц для длины волны 532 нм получается меньше, чем для 1064 нм. Это может быть обусловлено двумя факторами: величиной коэффициента поглощения и энергией фотона. Коэффициент поглощения для объемного золота в случае облучения длиной волны 1064 нм выше. Энергия фотона при облучении длиной волны 532 нм выше, чем энергия фотона для длины волны 1064 нм. Это приводит к фрагментации золотых наночастиц, полученных с помощью излучения с длиной волны 532 нм и, следовательно, к меньшим размерам.

1.5.3. Оптимальные режимы генерации наночастиц, максимальные значения производительности

В последнее время все больше работ посвящено исследованию производительности генерации наночастиц. Это связано с тем, что даже в лабораторных условиях для проведения обширных исследований требуются большие объемы наночастиц. Метод лазерной абляции позволяет достичь производительности до нескольких грамм в час. Увеличению производительности способствует совершенствование установок [144,145], вариация геометрии мишеней [146] и многое другое. Рассмотрим некоторые работы. Есть сведения об производительности порядка 1 г/ч, однако данные значения были получены на основании экстраполяции скорости абляции за секунды или несколько минут [37,147]. Однако, в работе [39] говорится о скорости абляции различных металлов для времени более 1 часа., и производительность при этом составила 5-20 мг/ч в зависимости от материала. Данные исследования показали, что аблируемая масса не пропорциональна времени абляции, указывая на, что экстраполяция из секунд и минут не дает достоверной информации. Скорость гальваносканнеров ограничена (порядка 10 м/с). Но полигонные сканеры позволяют сканировать со скоростью более 50 м/с [144]. Также их использование позволяет преодолеть ограничения, связанные с кавитационными пузырями и увеличить частоту повторения с 50 кГц до 10 МГц. Так в работе [144] производительность для такой системы составила

более 4 г/ч для платиновых и золотых наночастиц (длина волны: 1030 нм, скорость сканирования: 484 м/с, длительность лазерного излучения: 3 пс, мощность излучения: 500 Вт). Максимальная производительность наночастиц корунда: 1.3 г/ч с размером частиц порядка 30 нм достигается за счет наносекундного лазера с длиной волны 1047 нм, мощностью 18.5 Вт, с частотой следования импульсов 4 кГц, обеспечивающей межимпульсное расстояние 125 мкм и с использованием проточной кюветы [37]

В работе [148] для генерации платиновых наночастиц в дистиллированной воде использовался лазер с наносекундной длительностью лазерного излучения. Авторами было показано, что наибольшая эффективность абляции (4.4 мг/ч) наблюдается для длины волны 1064 нм для плотностей энергии выше 10 Дж/см², при низких плотностях энергии выход наночастиц маленький. Для полученных наночастиц характерно бимодальное распределение частиц по размерам, которое обусловлено тепловым испарением и взрывным кипением.

В статье [149] сообщается о производительности наночастиц золота, полученных в воде с помощью ультракоротких импульсов (140 фс) с энергией в импульсе 500 мкДж и частотой следования 1 кГц: 8.3 мг/ч. В работе [97] для генерации серебряных наночастиц использовался лазер с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 10 пс и мощностью 5 Вт. Производительность составила 7.9 мг/ч.

В работе [40], в которой исследовалась скорость абляции для разных лазерных систем (используемые в работе параметры систем представлены в таблице 1) и трех материалов: серебро, титан, золото, было показано, что для серебра и титана больший выход наночастиц наблюдается для наносекундной абляции (Рис.1.15). Для золота скорость абляции при наносекундной абляции незначительно уступает обработке фемтосекундами. Пикосекунды же для всех материалов показали небольшую эффективность. Стоит отметить, что в данной работе в режиме пикосекундной длительности использовалась плотность энергии меньше, чем у

других использовавшихся систем (0.37 Дж/см² в сравнении с 12.22 для нс и 28.3 для фс соответственно).

Таблица 1 Параметры лазерных установок, используемых в работе

Длина волны	532 нм	1064 нм	800 нм
Частота следования импульсов	30 кГц	200 кГц	1 кГц
Длительность импульса	5 нс	10 пс	100 фс
Энергия в импульсе	241 мкДж	46 мкДж	800 мкДж
Плотность энергии	12.2 Дж/см ²	0.37 Дж/см ²	28.31 Дж/см ²

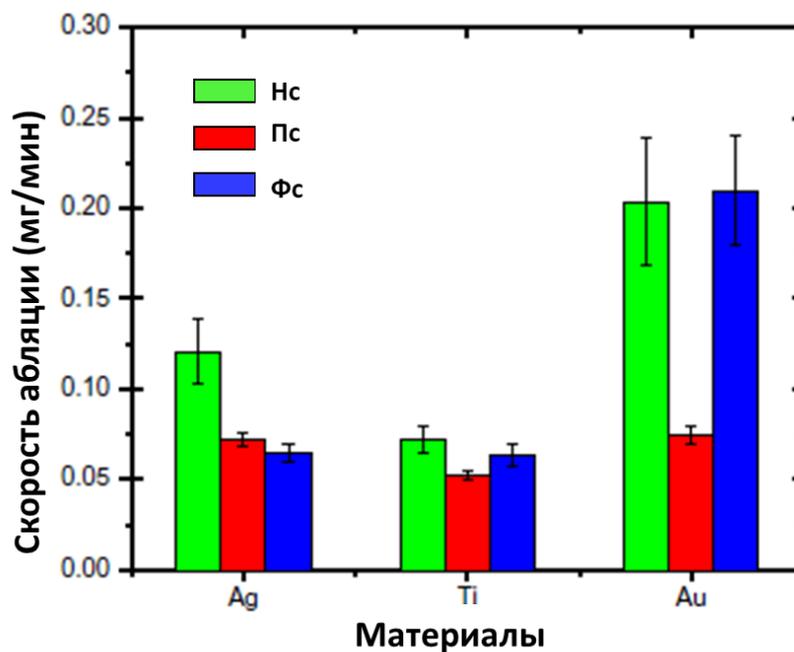


Рис.1.15. Скорость абляции для лазерных систем с нано-, пико-, фемтосекундной длительностью импульса для серебра, титана и золота [40]

1.6. Лазерно-индуцированный прямой перенос (метод LIFT)

Лазерно-индуцированный прямой перенос (LIFT) — это метод печати, в котором импульсный лазерный луч используется в качестве движущей силы для проецирования материала с тонкой донорной пленки на акцепторную подложку. Первые сообщения о лазерной печати появились в конце 60-х годов [150,151]. Сам термин LIFT появился в 1986 году, когда Bohandy и др. исследовали лазерный перенос меди на кремниевую подложку [152]. С тех пор данный метод получил широкую известность и нашел большое количество применений.

Схема этого метода показана на рис.1.16. Данный принцип работы позволяет работать как с твердыми, так и с жидкими донорными пленками, что обеспечивает использование беспрецедентно широкого спектра материалов для печати и, таким образом, делает его очень конкурентоспособным по сравнению с другими цифровыми технологиями, такими как струйная печать [153].

Значительный интерес представляет возможность использования импульса давления, возникающего в микрообъеме, для прямого управляемого переноса вещества на заданный объект [153,154]. Например, в работе [154] используется печать вязких красок, изготовленных на основе полимерных соединений с помощью лазера на парах меди.

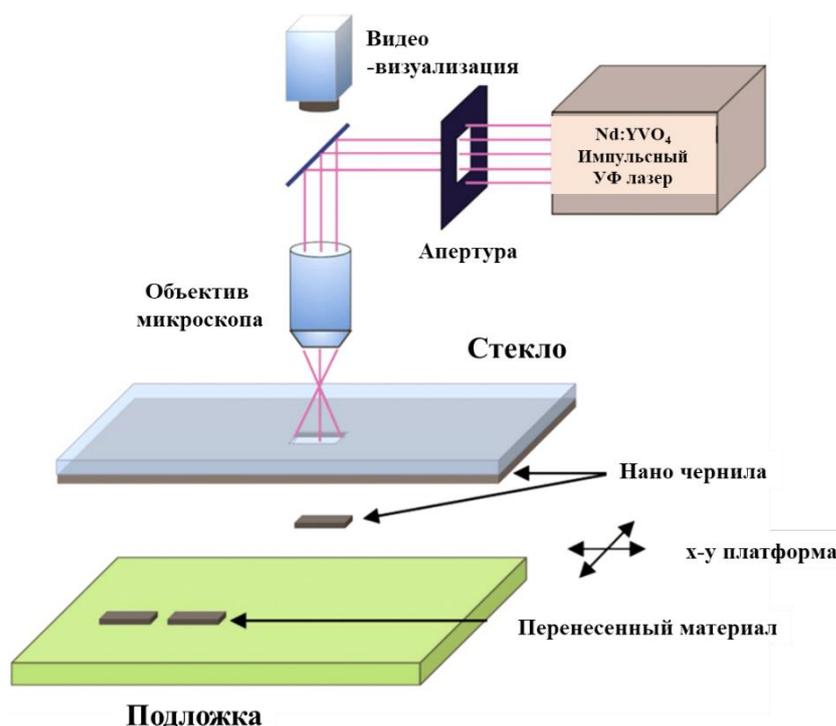
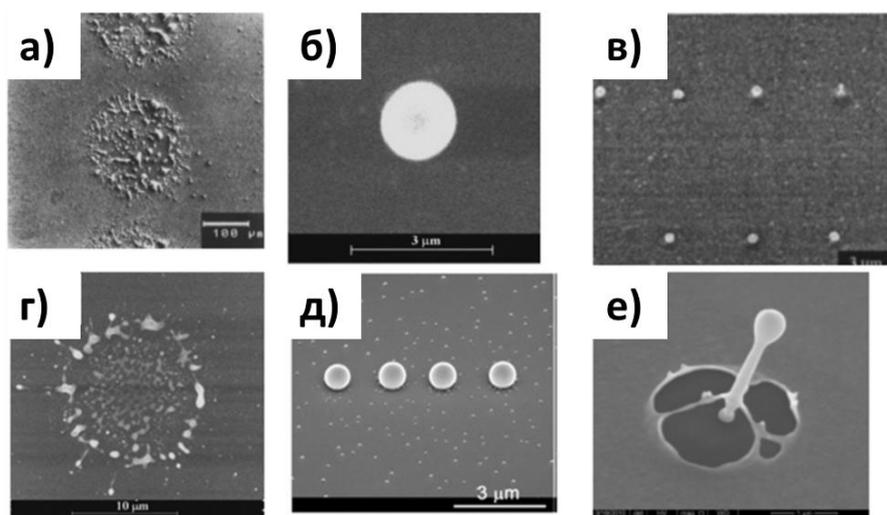


Рис.1.16. Схематическая иллюстрация основных элементов в системе лазерного индуцированного прямого переноса[153]

При лазерно-индуцированном прямом переносе металлов лазерная энергия ограничивается границей между донорной подложкой и донорной пленкой. Если энергия выше пороговой, то механизм переноса может быть разбит на четыре фазы: 1) лазерный импульс нагревает границу раздела пленки на донорной подложке; 2) образующийся фронт расплава распространяется по пленке до выхода на свободную поверхность; 3) в это же время материал на границе раздела перегревается выше точки кипения до тех пор, пока 4) результирующее давление пара на границе не вытолкнет расплавленную пленку к акцепторной подложке [155] Этот простой механизм хорошо работает при объяснении лазерно-индуцированного прямого переноса металлов лазерными импульсами наносекундной длительности. Для нс и более коротких длительностей лазерного импульса морфология переносов в LIFT с изменением фазы будет варьироваться в зависимости от длины термодиффузии (L_{th}), толщины (d) донорной пленки, а также от плотности энергии излучения. Можно наблюдать два типа механизма выброса: паровой и капельный. Паровой механизм наблюдается для более толстых донорных

пленок ($d > L_{th}$) и приводит к размытию переноса с соответствующим ухудшением разрешения печати при плотности энергии лазерного излучения выше порога переноса. При плотности энергии вблизи порога может быть достигнуто разрешение, близкое к размеру лазерного импульса, если донорная пленка не очень толстая (микромметр или меньше). С другой стороны, за счет капельного механизма возможен перенос с размерами элементов меньше, чем лазерное пятно, что обеспечивает высокое разрешение печати. Для капельного механизма требуются тонкие донорные пленки ($d \sim L_{th}$) и низкие плотности энергии. Также для данного механизма свойственно полное расплавление донорной пленки. Поверхностное натяжение расплавленного металла, и, как следствие возникающие градиенты давления и температуры приводят к образованию струй расплавленного материала, что в свою очередь приводит к выбросу капель. При абляции фемтосекундными лазерными импульсами, капельный режим LIFT можно использовать для печати металлических и полупроводниковых наночастиц диаметром несколько сотен нанометров. На рис.1.17 представлены примеры, иллюстрирующие данные механизмы. При плотности энергии лазерного излучения ниже порога капля не может оторваться от струи, что приводит к возникновению сложных трехмерных структур в донорной подложке по мере того, как металл остывает и затвердевает. Когда плотность энергии превышает этот порог, капля из движущейся вперед струи вырывается на свободу, что приводит к переносу одной сферической частицы [153] Если плотность энергии увеличить еще больше, то в результате распада пузырька образуется множество расплавленных капель.



Паровой режим Капельный режим Формирование струи

Рис.1.17. СЭМ визуализация видов морфологии, полученных при лазерно-индуцированном прямом переносе, характерных для разных механизмов образования: (а) перенос наносекундными лазерными импульсами алюминиевой пленки на стекло; (б), (г) медные точки, осажденные фемтосекундным лазером на кварцевую подложку; (д) перенос золотой пленки с помощью фемтосекундного лазера; (в) формирование струи на алюминиевой подложке после лазерного излучения; (е) структура струи, стравленной ионным пучком [153]

1.7. Использование наночастиц для борьбы с патогенными бактериями

Нанотехнологии в настоящее время являются уникальным инструментом в медицине, биологии, пищевой промышленности. Перспективным направлением является применение нанотехнологий для борьбы с патогенными микроорганизмами. В связи с тем, что бактерии довольно быстро развиваются, в результате приобретая новые свойства, в том числе и резистентность к антибиотикам, требуются новые подходы и методы для их инактивации.

Существует работы, в которых показана антибактериальная активность наноструктурированных поверхностей [28,156–158], коллоидных наночастиц [159–161]. Предложенные методы имеют хороший эффект по отношению к бактериям, как Грам-положительным, так и Грам-отрицательным. Принадлежность к тем или иным бактериям определяется окрашиванием их по методу датского врача Грама. Грам-положительные бактерии обладают более толстой однослойной

клеточной мембраной и при окраске по методу Грама окрашиваются в фиолетовый цвет, который не обесцвечивается со временем. В свою очередь, Грам-отрицательные бактерии помимо более тонкой однослойной клеточной мембраны характеризуются наличием дополнительной внешней мембраны, состоящей из липополисахаридов, и не окрашиваются в фиолетовый цвет. Рассматриваемые в литературе методы инактивации патогенных микроорганизмов применимы к бактериям, находящимся в планктонном состоянии (т.е. свободно плавающие бактерии), а также к бактериям, находящимся на разных стадиях формирования ими биопленок. Бактериальная биопленка представляет собой форму микробиологического сообщества, которая включает в себя микроорганизмы и ассоциированный с ними внеклеточный матрикс собственного производства, состоящий из белков, полисахаридов и ДНК. Процесс формирования биопленок включает в себя несколько стадий: адгезия к поверхности, активное деление клеток и выработка ими матрикса, создание микроколоний и их слияние [162]. Бактериальные биопленки распространены повсеместно на различных поверхностях. Бактерии, находясь в таком состоянии, представляют большую опасность, т.к. являются защищенными от внешних воздействий, включая антибиотики, дезинфицирующие средства и другие антибактериальные агенты.

Рассмотрим применение наночастиц в борьбе с патогенными микроорганизмами. Например, наночастицы серебра обладают широким спектром противомикробных свойств против большого количества видов бактерий и грибов [163,164]. Серебряные наночастицы могут взаимодействовать с бактериальными внутриклеточными и мембранными белками, остатками фосфатов в ДНК, препятствовать процессу клеточного деления, что в свою очередь приводит к гибели бактериальной клетки. Небольшие концентрации наночастиц серебра безопасны для клеток млекопитающих, но губительны для большинства бактерий [165]. Кроме того, в работе [166] было показано, что при ежедневном употреблении мышами серебряных наночастиц с дозой порядка 50 мкг в день, побочных явлений не наблюдалось. Накопление наночастиц в мозге наблюдалось с течением времени.

Имеются отдельные примеры изучения бактерицидного действия наночастиц железа и меди на штаммы кишечной палочки и золотистого стафилококка [17,167–169]. На примере серебряных наночастиц, в работе [170] было показано влияние формы наночастиц на антибактериальные свойства. Наибольший антибактериальный эффект, который исследовался на бактериях золотистого стафилококка, показали нанопластинки серебра, за ними следуют наночастицы сферической формы, затем палочки (наностержни) и, наименьшая эффективность наблюдается у наночастиц кубической формы. Кроме того, было показано, что токсический эффект наночастиц разной формы коррелирует с количеством высвобожденных ими ионов серебра. Уменьшение размеров частиц также способствует более эффективному воздействию на бактерии, что связано с увеличением удельной площади поверхности наночастиц [170]. Известно также, что наночастицы селена обладают антибактериальными свойствами (*in vitro* и *in vivo* по отношению *Escherichia coli* и *S. aureus*) [171,172]. Бактерицидное действие селена обусловлено его способностью катализировать окисление внутриклеточных тиол, вызывающее гибель бактерий [173]. Серебро и оксид цинка также используются и в пищевой промышленности качестве пищевых добавок, упаковочных материалов, контейнеров для хранения, для очистки воды и в составе антибактериальных спреев [174].

Следует учитывать, что для борьбы с биопленками необходимы концентрации коллоидных наночастиц намного больше (в 1000 раз выше), чем требовалось бы для обработки бактерий в планктонной форме. Также стоит отметить, что рассматриваемые в литературе методы не приводят к полной гибели зрелой сформировавшейся биопленки. Рассмотрим некоторые работы. Например, авторы работы [175] исследовали эффективность наночастиц диоксида титана против биопленок нескольких штаммов грибов *C. Albicans*. Ими было предложено использование наночастиц в качестве покрытий. Серебряные наночастицы также были успешно использованы для борьбы с бактериальными биопленками (*Ps. aeruginosa*, *Escherichia coli*, and *S. aureus*) [176,177]. Taran M. и другие [178]

показали, что наночастицы оксида меди способствуют эффективной гибели биопленок как Грам-положительных, так и Грам-отрицательных бактерий. Наночастицы оксида магния также довольно популярны в качестве антибактериальных агентов. Например, в статье [179] было показано значительное уменьшение биомассы зрелой биопленки. Наибольший эффект достигается при использовании концентрации наночастиц 100-1200 мкг/мл [180]. Гипотетически, существуют три механизма антибактериального воздействия наночастиц на бактерии. Это нарушение целостности клеточной мембраны бактерий наночастицами; проникновение наночастиц в бактериальные клетки и, следовательно, нарушение структуры ДНК; генерация наночастицами активных форм кислорода, в том числе синглетного кислорода [17].

В частности, наночастицы воздействуют на бактерии через (1) окислительный стресс, обеспечиваемый активными формами кислорода (АФК) - супероксидный радикал (O_2^-), гидроксильный радикал ($\cdot OH$), пероксид водорода (H_2O_2) и синглетный кислород (O_2), которые обычно генерируются наночастицами, взаимодействующими с молекулярным кислородом и водой при внешнем световом освещении [181,182]; (2) высвобождение ионов металлов в результате реакций окисления / восстановления с окружающей средой, при этом ионы поглощаются клеточной мембраной, напрямую взаимодействуя с функциональными меркапто-, amino- и карбоксильными группами белков и нуклеиновых кислот, тем самым внося изменения в структуру клеток, повреждая активность ферментов, влияя на нормальные физиологические процессы, что в конечном счете приводит к подавлению их деятельности [183]; (3) ингибирующее действие на аминокислотный, углеводный, энергетический и нуклеотидный метаболизм [184].

Заключение к главе 1

Таким образом в первой главе произведен обзор современного состояния в области диссертационного исследования. Были рассмотрены основные стадии взаимодействия лазерного излучения с металлами для разных длительностей и

основные механизмы генерации наночастиц в жидкости для разных длительностей лазерного излучения и влияние параметров лазерного сканирования на эффективность генерации наночастиц. Приведен обзор методов на основе использования наноматериалов для инактивации бактерий.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Экспериментальная установка

В данной работе для генерации наночастиц в дистиллированной воде использовались две установки на базе нано- и фемто/пикосекундных лазеров. Наносекундный волоконный лазер на ионах Yb^{3+} (HTF MARK) имел следующие характеристики: длительность импульса на полувысоте - 100 нс, частота следования - от 20 до 80 кГц, длина волны лазерного излучения - 1064 нм, максимальная энергия в импульсе - до 1 мДж. Фемтосекундный лазер Satsuma (Amplitude Systemes) с варьируемой длительностью генерируемых импульсов в диапазоне 0.3-10 пс с помощью встроенного компрессора имел длину волны основной гармоники $\lambda \approx 1030$ нм, максимальную энергию в импульсе 10 мкДж во всем диапазоне длительностей. Частота следования импульсов перестраивается в диапазоне от 1 Гц до 2 МГц. Длительность импульсов измерялась с помощью интерференционного автокоррелятора AA-20DD (Avesta Project, рабочий диапазон $10 \div 30\ 000$ фс). Излучение заводилось в гальваносканер и фокусировалось с помощью f-theta объектива с фокусным расстоянием объектива 100 мм. Схема представлена на рис.2.1.

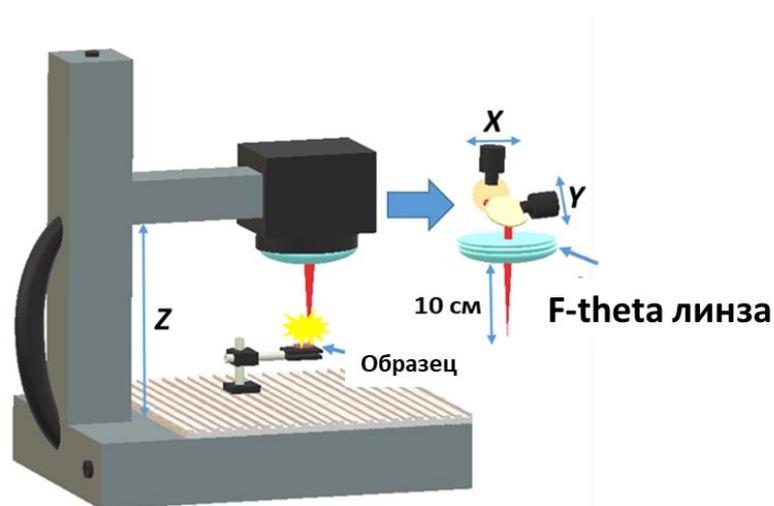


Рис.2.1. Экспериментальная схема.

2.2. Материалы и методы анализа полученных образцов

В данной работе в качестве образцов использовались объемные мишени металлов подгруппы меди (золото, серебро, медь) в виде пластин с поверхностью оптического качества. Выбор данных материалов обусловлен тем, что данные металлы известны с доисторических времен, широко используются во многих областях науки и техники, в том числе в финансовом обращении, электротехнике, ювелирном деле, биомедицине.

Для исследования эффективности генерации коллоидных наночастиц использовались: объемный материал-золото (пластина толщиной 2 мм, полированная с одной стороны, 99.9%) и золотые пленки с толщинами 85, 175 и 330 нм, напыленные на стеклянных подложках с помощью метода магнетронного напыления в атмосфере аргона. Выбор модельного материала обусловлен тем, что золото инертно, более устойчиво к окислению и разрушению, обладает низкой токсичностью.

Наночастицы, используемые для антибактериальных применений, были получены методами лазерной абляции в жидкости и прямого лазерного переноса металлических пленок (золото, серебро, медь), предварительно напыленных на полимерные (полиэтилентерефталат, ПЭТ) подложки, в виде наночастиц непосредственно на бактериальные биопленки.

Для визуализации полученных наночастиц использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ, Тескан Вега 3), просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ, JEOL JEM-2100F), оптический микроскоп (Altami). Для СЭМ-визуализации наночастицы высушивались при комнатной температуре на поверхности пластинок кристаллического кремния оптического качества. Элементный состав наночастиц определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС, встроенный модуль Aztec one). Толщины металлических пленок и бактериальных биопленок определялись с помощью

сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Certus Standard V (НаноСканТехнология)

Для исследования оптических свойств коллоидных растворов наночастиц применялся метод спектроскопии в диапазоне от УФ до ближнего ИК (спектрофотометр СФ-2000). Измерения коэффициента пропускания растворов наночастиц проводились в кварцевых кюветах в диапазоне от 190 до 1100 нм. Затем производился их пересчет в спектры коэффициента экстинкции.

Производительность генерации наночастиц определяется количеством наработанных частиц, но поскольку определить количество частиц затруднительно, мы использовали в работе коэффициент экстинкции. Для сравнения эффективности был предложен критерий, позволяющий сравнивать результаты для разных лазерных систем. Использовался коэффициент экстинкции, взятый в области межзонных переходов для золота (≈ 380 нм), который по сути показывает долю твердого вещества в растворе, при этом он умножался на фиксированный объем раствора и пересчитывался на один импульс ($K_{МЗП} \times V/N$). Введенный критерий «эффективности» подтверждался измерением потери массы. Для оценки «энергоэффективности» использовался критерий эффективности, взятый на единицу энергии, затраченную на генерацию коллоидного раствора ($(K_{МЗП} \times V)/(E \times N)$).

Распределение наночастиц по размерам определялось методом динамического рассеяния света (анализатор размеров частиц Photocor Compact). С помощью анализатора можно проводить измерения размеров наночастиц в диапазоне от 0.5 нм до 10 мкм.

Потеря массы измерялась посредством взвешивания мишени до и после абляции с помощью микровесов (AND BM-20) с точностью до 0.001 мг.

2.3. Расчет пороговой плотности энергии

Под пороговой плотностью энергии подразумевается минимальная плотность энергии, которая является достаточной для удаления материала мишени. В данной

работе вычисления пороговой плотности производились путем измерения радиусов кратеров, полученных в результате одноимпульсной абляции исследуемых образцов. В результате воздействия лазерного пучка с гауссовым распределением поля и энергии в импульсе E на поверхности образца формируется абляционный кратер радиусом R , который связан с пороговой плотностью энергии F_{abl} выражением:

$$R^2 = \frac{1}{2} w_0^2 \ln\left(\frac{F}{F_{abl}}\right), \quad (2.1)$$

где w_0 – $1/e$ -радиус гауссова пучка, а F – пиковая плотность энергии, определяемая как:

$$F = \frac{E}{\pi w_0^2} \quad (2.2)$$

Квадрат радиуса R^2 абляционного кратера линейно зависит от пиковой плотности энергии F , которая связана с энергией в импульсе E . Радиус лазерного пучка w_0 можно определить с помощью графика R^2 ($\ln E$). Для определения пороговой плотности энергии F_{abl} производится экстраполяция кривой до нулевого значения ординаты.

Глава 3. Генерация наночастиц золота лазерным излучением варьируемой длительности

3.1. Эффективность генерации коллоидных золотых наночастиц из объемной мишени

3.1.1. Эффект длительности и энергии лазерного излучения

Проведено сравнение эффективности генерации коллоидных наночастиц золота при лазерной абляции объемного золота в дистиллированной воде для длины волны в ближнем ИК-диапазоне (длина волны ≈ 1 мкм) при различных длительностях лазерного излучения в диапазоне 0.3 пс – 100 нс. Абляция проводилась при сопоставимых параметрах фокусировки и сканирования.

Для генерации наночастиц использовались два лазера (фемтосекундный лазер с варьируемой длительностью лазерного излучения от 0.3 до 10 пс и наносекундный лазер с длительностью излучения: 100 нс). Лазерный луч фокусировался с помощью f-theta объектива с фокусным расстоянием ≈ 100 мм на золотую объемную мишень, помещенную в кювету с 3 мл дистиллированной воды (высота слоя воды над мишенью ≈ 1.5 мм). Схема эксперимента представлена на рис. 3.1. Несколько режимов абляции с разной лазерной экспозицией (число импульсов в точку $N = 0.5-80$ импульсов) и энергией в импульсе ($E = 2.5-6.5$ мкДж для субпико-, пикосекундных-импульсов и 0.3-0.6 мДж для наносекундных) использовались в работе. Частота следования импульсов была фиксированной во всех экспериментах $f = 20$ кГц. Минимальный размер пятна фокусировки ($1/e$ -диаметр) ≈ 20 мкм для субпико-, пикосекундных лазерных импульсов и ≈ 40 мкм для наносекундного лазера, размер области сканирования 10 мм \times 20 мм.

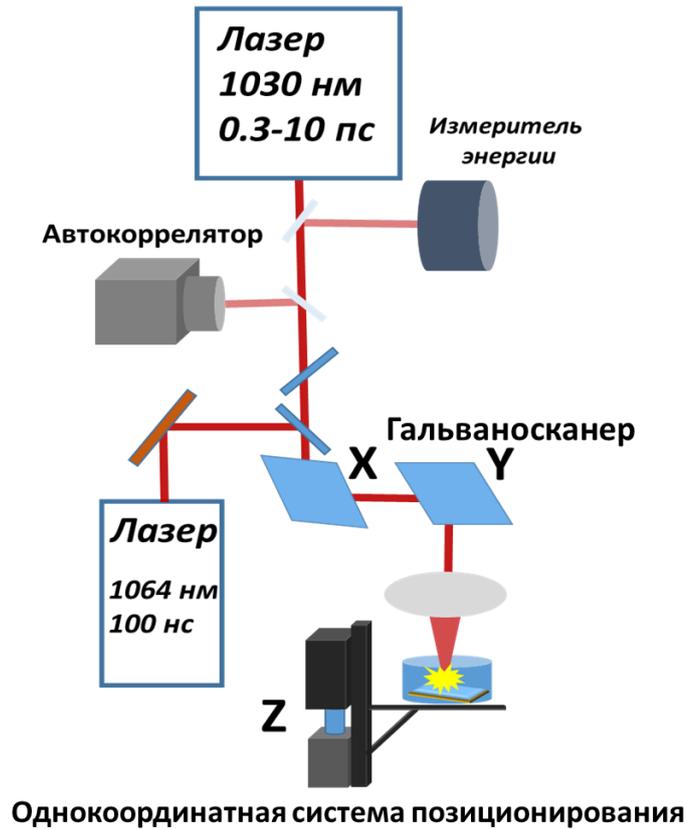


Рис. 3.1 Схема эксперимента

После лазерной генерации производился забор коллоидных растворов наночастиц золота для дальнейших исследований. Для сравнения эффективности использовались ключевые характеристики: потеря массы, и критерий эффективности - коэффициент экстинкции коллоидных растворов, умноженный на фиксированный объем коллоидного раствора за импульс, рассматриваемый в области межзонных переходов (380 нм) и локализованного плазмонного резонанса (530 нм). На рис. 3.2 а представлены зависимости коэффициента экстинкции, взятого в области межзонных переходов, умноженного на фиксированный объем раствора в пересчете на один импульс ($K_{МЗП} \times V/N$) – далее по тексту «эффективность» и потеря массы за импульс от длительности лазерного излучения.

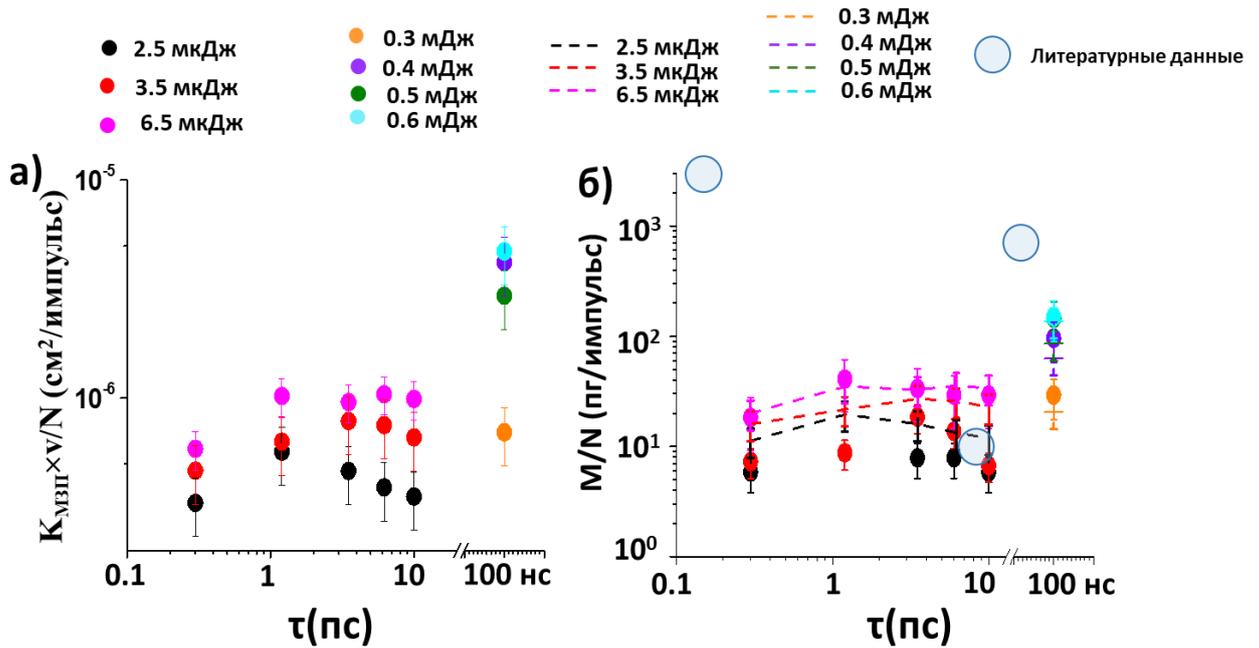


Рис.3.2. Зависимость эффективности генерации наночастиц золота (а) и потери массы (б) от длительности лазерного излучения; пунктирной линией представлены расчетные данные из коэффициента экстинкции для массы доли твердого вещества в растворе $M_{coll} = \{\rho_{Au} \times v\} \times$

$$\left\{ \frac{K_{MSP}}{K_{MSP,0}} \right\} / N$$

С увеличением длительности лазерного излучения в диапазоне субпико-, пикосекунд эффективность в начале растет, затем в области нескольких пикосекунд наблюдается локальный максимум, после которого эффективность идет на спад. Падение эффективности в области субпикосекундных длительностей связано с возникновением нелинейных эффектов - самофокусировки и филаментации. Спад эффективности в области нескольких пикосекунд связан с акустической разгрузкой нагретого слоя в течение нагрева импульсом за счет волн разрежения, в которых осуществляется тепловое расширение нагретого вещества. Режим абляции для наносекундной абляции связан с механизмом фазового взрыва (гомогенное вскипание перегретой жидкости в околоскритической области) и субкритической эрозионной плазмой, для субпико-пикосекундной абляции основной вклад дает механизм фазового взрыва (разлет закритического флюида). Объемная плотность вложенной энергии для субпико-, пикосекундной абляции составляет порядка 1000 кДж/моль, что выше теплоты испарения (340 кДж/моль).

При этом эффективность генерации наночастиц лазерными импульсами наносекундной длительности выше почти на порядок. Подобная тенденция наблюдается и для потери массы мишени (Рис.3.2 б), что показывает, что в коллоидный раствор переходит практически постоянная доля аблированного вещества.

С другой стороны, есть хорошее согласие между потерей массы и расчетным значением массы коллоидного вещества в растворе из коэффициента экстинкции (указаны на графике пунктирными линиями), что указывает на близкую к 100% эффективность перевода продуктов абляции в коллоидный раствор. Для расчета массы золота в коллоидном растворе использовалась следующая формула:

$$M_{coll} = \{\rho_{Au} \times v\} \times \left\{ \frac{K_{MЗП}}{K_{MЗП,0}} \right\} / N \quad (3.1)$$

где ρ_{Au} – плотность золота, v – объем раствора, $K_{MЗП}$ – коэффициент экстинкции в области межзонных переходов для коллоидных растворов золотых наночастиц, $K_{MЗП,0}$ – коэффициент поглощения объемного золота (400 нм), который равен $\approx 6 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$, N – число импульсов. Для сравнения на графике представлены литературные данные из работы Hamad [40] по генерации золотых наночастиц для разных лазерных систем. Как видно, фемтосекундная и наносекундная генерация наночастиц в данной работе эффективнее, а результаты по пикосекундной абляции сопоставимы с нашими. Но стоит отметить, что в данной работе использовались более мощные установки. В частности, в нашей работе с увеличением энергии также наблюдается монотонный рост эффективности и потери массы в диапазоне длительностей: 0.3-10 пс (Рис. 3.3), что соответствует литературным данным [37].

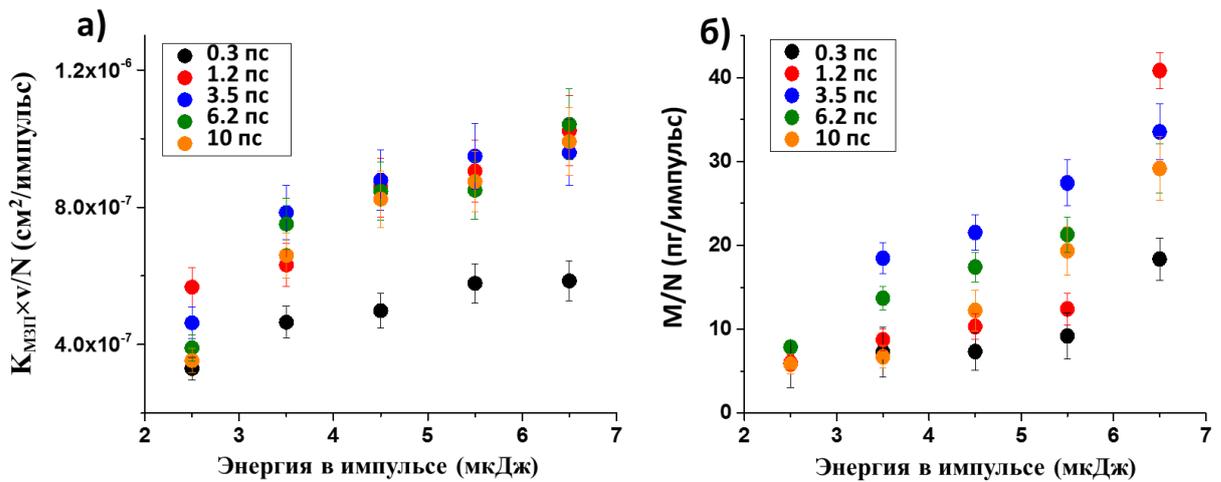


Рис. 3.3. Зависимость эффективности генерации наночастиц (а) и потери массы (б) от энергии в импульсе для длительностей: 0.3-10 пс

С помощью метода динамического рассеяния света измерялись размеры частиц. При генерации наночастиц для длительности 0.3 пс есть как наноразмерные (10–100 нм), так и субмикронные (100–1000 нм) частицы, в то время, как в основном субмикронные частицы (100–1000 нм) преобладают для длительности 10 пс (Рис.3.4 б). В результате наносекундной абляции наблюдаются сверхмалые (10–100 нм) частицы, образующиеся в результате диссоциации/конденсации в плазменном факеле. Кроме того, для длительности 0.3 пс нет изменений с ростом энергии, как в случае наносекундной лазерной абляции. С увеличением длительности лазерного импульса в диапазоне субпико-пикосекунд наблюдается небольшое увеличение размеров частиц, а для наносекундной лазерной абляции в целом размеры частиц меньше. С увеличением скорости сканирования происходит увеличение размеров для всех длительностей лазерных импульсов.

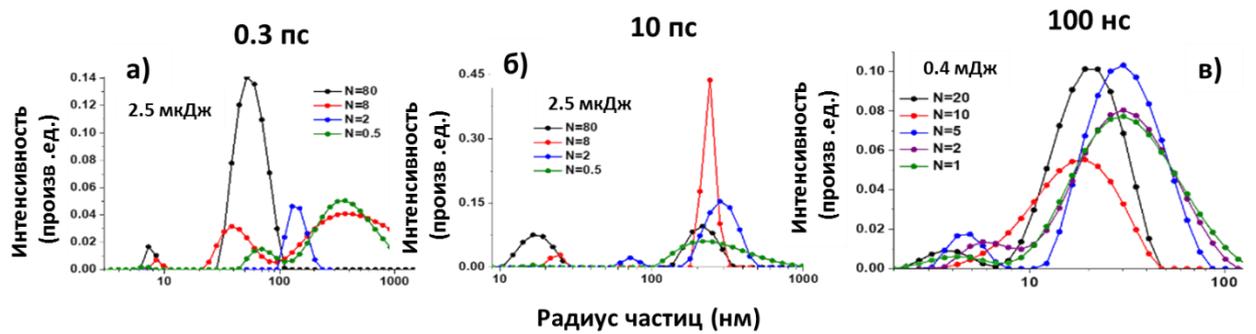


Рис.3.4. Распределение наночастиц по размерам для длительностей 0.3 пс (а), 10 пс (б), 100 нс (в) для разных экспозиций (N=0.5-80)

Для наночастиц, полученных в результате лазерной абляции в диапазоне длительностей субпико-, пико-, наносекунд, характерна сферическая форма (Рис. 3.5). Согласно результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, наночастицы чистые, без примесей (кремний – подложка, на которую были высажены наночастицы).

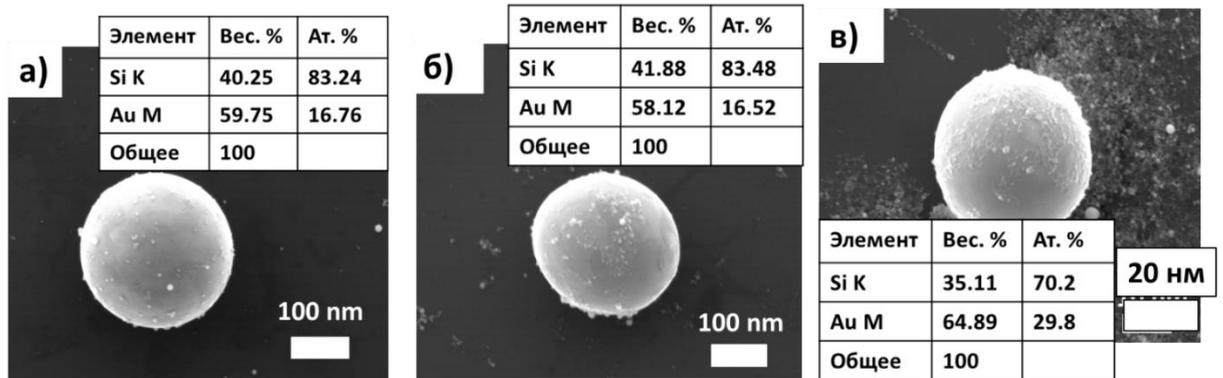


Рис. 3.5. СЭМ-визуализация наночастиц золота для 0.3 пс (а), 10 пс (б), 100 нс (в), вставки: результаты ЭДРС

3.1.2. Эффект эрозионной плазмы

В данной работе была показана применимость универсального размерного соотношения для скорости абляции, выведенного для лазерно-плазменной абляции в вакууме к случаю абляции в жидкости. Мы взяли размерное соотношение для скорости абляции (плазменно-контролируемого потока массы в газах) в вакууме

(1.8), учли размер площади области абляции и получили зависимость от интенсивности лазерного излучения: $M(I) \propto I^{\frac{1}{2}} \times \frac{\pi D_0^2}{4} \ln(I/I_{abl})$, где D_0 - диаметр пучка, I_{abl} – пороговая интенсивность. Данная зависимость неплохо качественно описывает наши экспериментальные кривые для потери массы и эффективности генерации золотых наночастиц из объемной мишени в зависимости от интенсивности лазерного излучения для разных лазерных экспозиций (число импульсов в точку $N = 1-20$) (Рис.3.6).

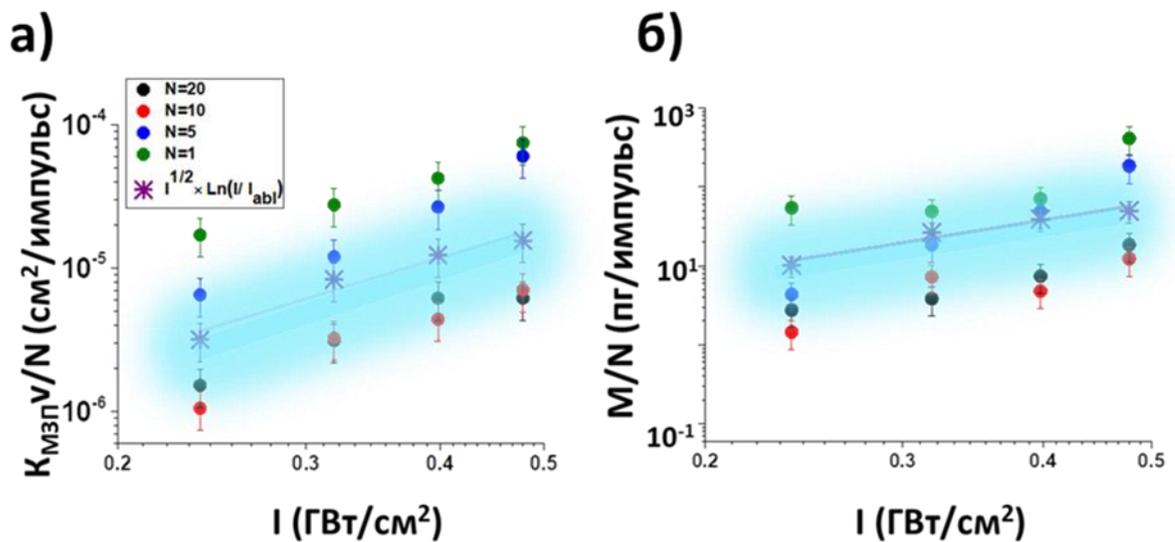


Рис. 3.6. Зависимости эффективности генерации коллоидных золотых наночастиц в воде (а) и потеря массы (б) от интенсивности лазерного излучения для разных лазерных экспозиций, а также кривые (синий цвет) их модельной аппроксимации с помощью размерного соотношения для лазерной эрозионной плазмы

Голубая полоса свечения на графике показывает угол наклона модельной зависимости, который качественно совпадает с поведением экспериментальных кривых и показывает, что модель может уточняться в плане параметров для количественного описания выхода массы продуктов наносекундной лазерной абляции.

С увеличением числа импульсов в точку эффективность генерации наночастиц и потеря массы падают, это связано с тем, что для маленьких скоростей

сканирования в области большого перекрытия на поверхности мишени следующих лазерных импульсов взаимодействие лазерного луча с ранее аблированными наночастицами и ранее сгенерированным кавитационным пузырем является основным механизмом, препятствующим увеличению производительности. Кавитационный пузырь содержит первичные наночастицы чрезвычайно высокой концентрации, которые могут рассеивать, отражать или поглощать последующие лазерные импульсы, что резко снижает эффективность абляции.

С другой стороны, диссоциация и ионизация продуктов абляции в эрозионной плазме позволяет в фазе схлопывания (коллапса) пузыря обеспечить агрегацию субмикронных коллоидных частиц в жидкости с относительно небольшими наночастицами конденсационного происхождения из рекомбинирующей и расширяющейся плазмы, формируя довольно широкое итоговое распределение по размерам.

3.2. Энергоэффективность генерации коллоидных золотых наночастиц из объемной мишени

3.2.1. Эффект длительности и энергии лазерного излучения

Для оценки энергоэффективности процесса генерации наночастиц были рассмотрены эффективность $(K_{МЗП} \times V)/N$ и потеря массы M на единицу энергии, затраченной на генерацию коллоидного раствора – $(K_{МЗП} \times V)/(E \times N)$ и $M/(E \times N)$ (Рис. 3.7).

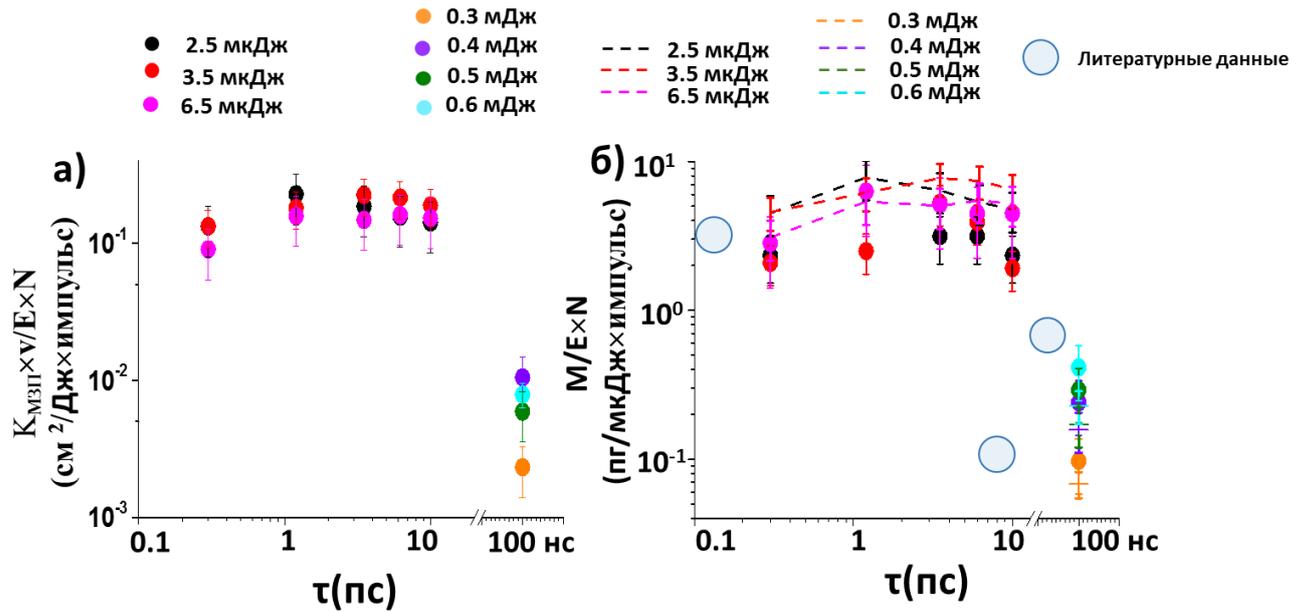


Рис. 3.7. Зависимость энергоэффективности (а) и потери массы на единицу энергии (б) от длительности лазерного излучения; пунктирной линией представлены расчетные данные энергоэффективности из коэффициента экстинкции для массы доли твердого вещества в

$$\text{растворе } M_{coll} = \{\rho_{Au} \times v\} \times \left\{ \frac{K_{MZP}}{K_{MZP,0}} \right\} / E \times N$$

В плане энергоэффективности процесса генерации наночастиц лазерные импульсы пикосекундной длительности, которые свободны от влияния нелинейных эффектов, обеспечивают эффективность в пересчете на единицу энергии импульса излучения на 1-2 порядка выше, чем для наносекундной длительности импульса. Сильный эффект в области наносекундных длительностей связан с возникновением субкритической эрозионной плазмы, которая экранирует поверхность (Рис.3.8). Литературные данные из работы Namad [40] хорошо согласуются с нашими экспериментальными результатами.

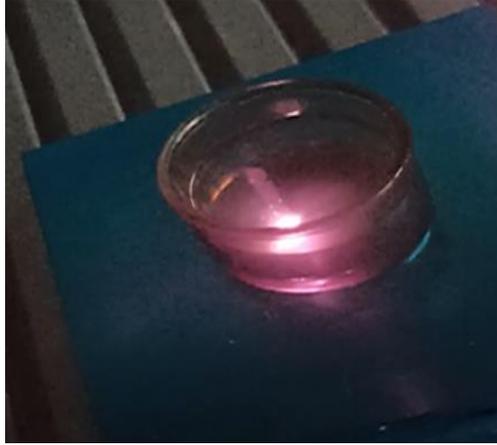


Рис.3.8. Оптическое изображение плазмы во время наносекундной лазерной абляции золотой мишени в жидкости

С увеличением энергии в импульсе наблюдается уменьшение энергоэффективности генерации наночастиц (Рис. 3.9 а), что говорит о наиболее выгодном использовании режима с небольшой энергией. Примечательно, что в отличие от сухой абляции, где хорошо известно существование максимума эффективности удаления вещества на единицу энергии [185], для потери массы при тех же условиях отчетливого максимума не наблюдается. Это указывает, по-видимому, на то, что проявляется эффект филаментации, более выраженный для высоких энергий.

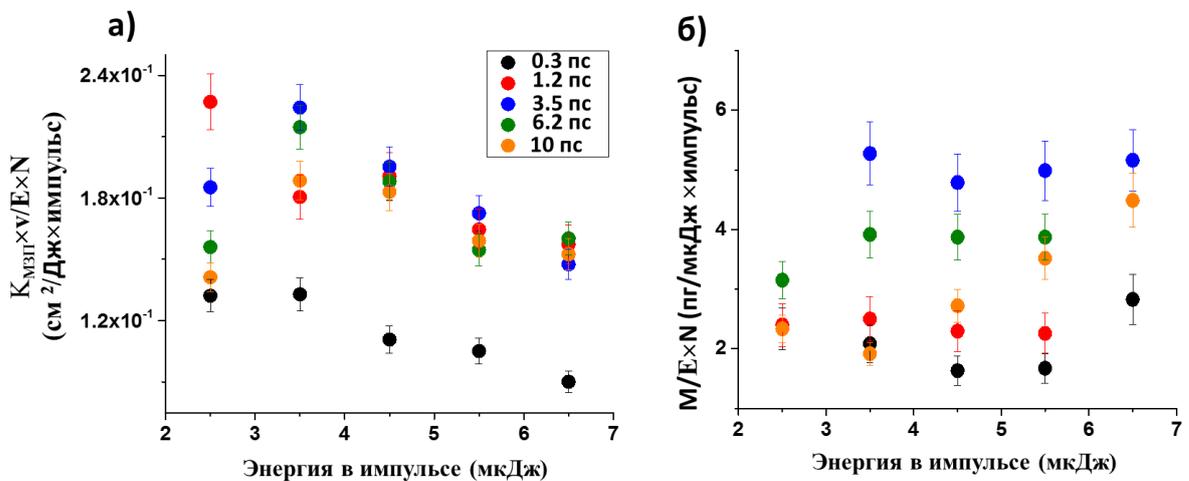


Рис. 3.9. Зависимость энергоэффективности генерации наночастиц (а) и потери массы (б) от энергии в импульсе для длительностей 0.3-10 пс

3.2.2. Экономичность процесса генерации коллоидных золотых наночастиц из объемной мишени

В работе было проведено исследование экономичности процесса генерации коллоидных золотых наночастиц для используемых в работе двух лазерных систем. Для этого была измерена потребляемая мощность фемтосекундного и наносекундного лазера. На рис. 3.10 представлены зависимости эффективности генерации наночастиц и потери массы в пересчете на импульс и на единицу потребляемой лазером от розетки мощности (P).

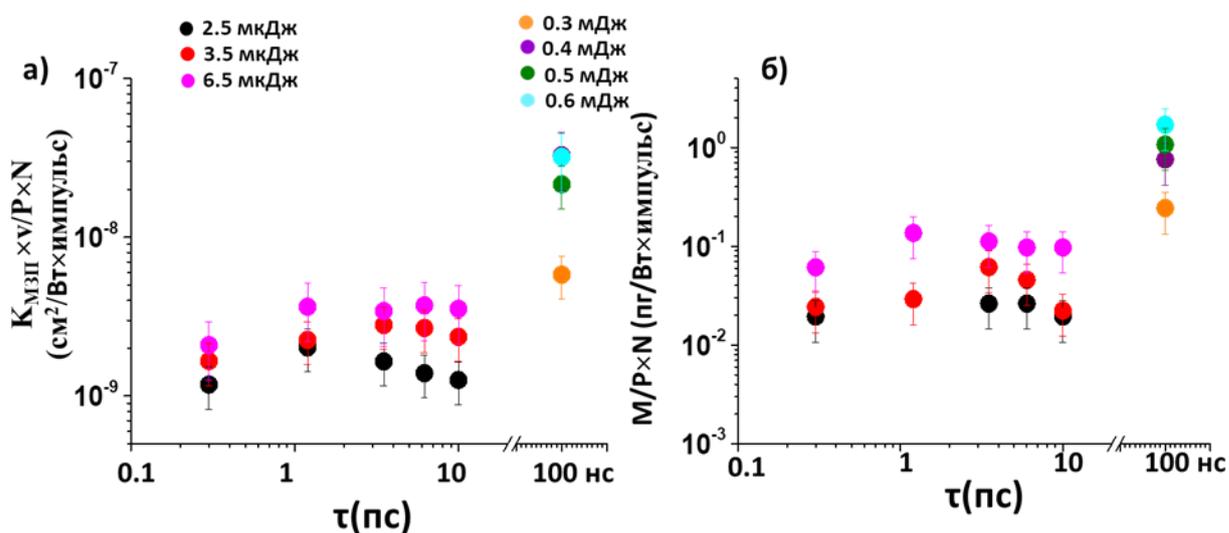


Рис.3.10. Зависимость эффективности генерации наночастиц (а) и потери массы (б) на единицу потребляемой лазером от розетки мощности от длительности лазерного излучения

Как видно, наносекундная генерация почти на порядок эффективнее. Но стоит отметить, что наносекундные лазеры являются хорошо отработанными системами и работают практически на 100%, то есть меньшая энергия импульсов генерируется пропорционально меньшей мощностью от розетки. Фемтосекундный лазер является лабораторной системой, и потребляемая мощность у лазера постоянная и не меняется в зависимости от режима генерации. При этом, варьирование энергии фс-лазерных импульсов происходит путем выброса лишней энергии акустооптическим модулятором в заглушку. Поэтому, при используемых в работе

параметрах используется лишь доля полной лазерной энергии при расходовании постоянной максимальной мощности от розетки.

3.3. Влияние филаментации и плазменного канала на генерацию коллоидных золотых наночастиц

Ультракороткие (фемто-, пикосекундные) лазерные импульсы со сверхкритическими пиковыми мощностями испытывают самофокусировку и множественную филаментацию при распространении в прозрачных средах. В данной работе была произведена визуализация плазменного канала, который возникает для длительности 0.3 пс и проведено сравнение эффективности генерации золотых наночастиц в дистиллированной воде импульсами с длительностью 0.3 и 10 пс (длина волны 1030 нм) для разных положений геометрического фокуса относительно золотой мишени. В частности, в зависимости от положения фокуса охарактеризованы потеря массы мишени и эффективность генерации наночастиц по коэффициенту экстинкции.

Для генерации наночастиц использовался фемтосекундный лазер Satsuma. Лазерный луч фокусировался с помощью f-theta линзы с фокусным расстоянием ≈ 100 мм на золотой мишени, расположенной в кювете (объем дистиллированной воды-3 мл, высота над мишенью $\approx 1.5-2$ мм) (рис. 3.11). Частота следования импульсов была фиксированной и равной 20 кГц. Минимальный размер пятна фокусировки ($1/e$ -диаметр) $D_0 \approx 20$ мкм. Размер области сканирования составлял 10 мм \times 10 мм. Спектры пропускания коллоидных растворов регистрировали с помощью УФ-ИК-спектрометра (СФ-2000, ОКБ Спектр) в диапазоне 190-1100 нм.

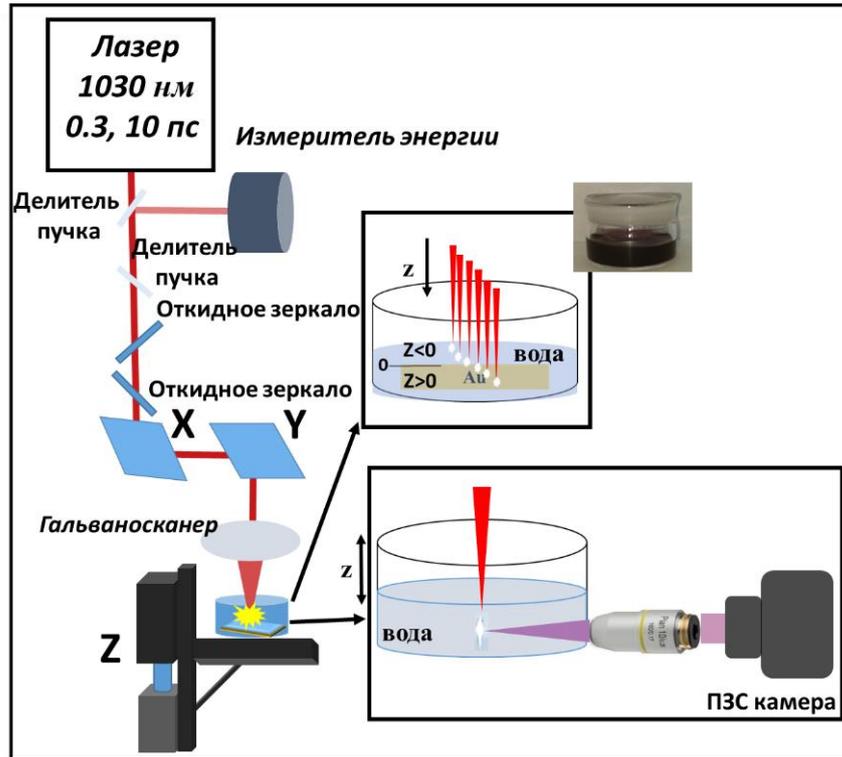


Рис. 3.11. Экспериментальная схема для визуализации плазменного канала и генерации наночастиц

3.3.1. Визуализация плазменного канала

Для подтверждения возникновения нелинейного эффекта- филаментации, который проявляется для длительности 0.3 пс, была визуализирована с помощью черно-белой ПЗС камеры продольная структура плазменного канала в объеме чистой дистиллированной воды без мишени в зависимости от приложенной пиковой мощности (рис. 3.12 а). Частота следования импульсов лазерного излучения в эксперименте составляла 20 кГц. Пунктирная линия показывает положение геометрического фокуса. При увеличении пиковой мощности центр плазменного канала смещается навстречу лазерному излучению (Рис. 3.12 а). Начало резкого сдвига происходит при ≈ 8 МВт. Длина плазменного канала меняется от ≈ 190 мкм до ≈ 720 мкм в зависимости от пиковой мощности (рис. 3.12 б). При линейной экстраполяции зависимости для смещения центра плазменного канала от пиковой мощности лазерных импульсов (рис.3.12в) было найдено значение критической мощности, которое составляет порядка 3.2 МВт.

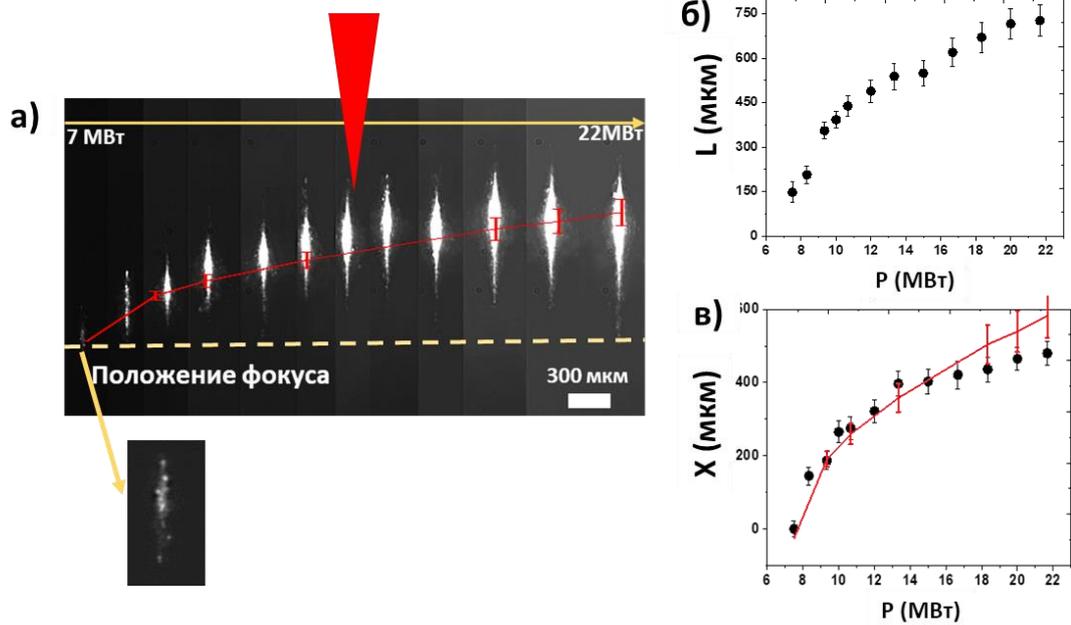


Рис. 3.12. Визуализация серии плазменных каналов для длительности 0.3 пс для различных пиковых мощностей (а); зависимость длины филамента (б) и смещение центра филамента (в) от пиковой мощности (красная линия- положение оптического пробоя)

Другим возможным механизмом возникновения плазменного канала является лазерный пробой жидкости. Данный эффект является пороговым и имеет фиксированное значение интенсивности лазерного излучения, при котором происходит оптический пробой жидкости. Расчет порогового значения пробоя воды производился по области начала свечения плазменного канала. при минимальной используемой пиковой мощности. В предположении, что при минимальной энергии свечение возникает в области геометрического фокуса, было получено расчетное положение точек оптического пробоя при фиксированной интенсивности (2.3×10^{12} Вт/см²) для других энергий в лазерном импульсе.

Зная, как меняется распределение интенсивности в фокусирующемся гауссовом пучке в зависимости от расстояния до фокуса по изменению характерного радиуса пятна на уровне $1/e$ по интенсивности (формула 3.2)

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z-f'}{z_R}\right)^2}, \quad (3.2)$$

где Z_R – длина Рэлея (400 мкм), w_0 – размер пятна фокусировки в фокальной области (10 мкм), можно рассчитать на оптической оси пучка в зависимости от падающей энергии (пиковой мощности) импульсов положение порога оптического пробоя при предполагаемой пороговой величине интенсивности 2.3×10^{12} Вт/см². Расчетное значение положения предполагаемого оптического пробоя оказывается ближе к середине плазменного канала (рис.2 а, с – красная линия), и поэтому можно скорее говорить об формировании плазменного канала в результате явления самофокусировки и филаментации. Другим доказательством филаментационного происхождения плазменного канала является сильно вытянутая форма одиночного плазменного канала (Рис. 3.12 а, вставка).

3.3.2. Эффективность генерации коллоидных наночастиц в зависимости от положения геометрического фокуса относительно поверхности мишени

В связи с видимой неоднородностью плазменного канала (рис.3.12 а), эффективность генерации наночастиц зависит от того, в какую его область поместить мишень. Для исследования этого эффекта менялось положение геометрического фокуса относительно поверхности мишени. Геометрический фокус находился по максимуму эффективности генерации золотых наночастиц для лазерных импульсов длительностью 10 пс, которые были выбраны, чтобы избежать нелинейных эффектов, возникающих для фиксированного диапазона энергий (≤ 10 мкДж) для более коротких – субпикосекундных импульсов. Затем производилась генерация коллоидных растворов золотых наночастиц для двух энергий (2.5 и 6.5 мкДж) в геометрическом фокусе («0») и при смещении фокуса относительно мишени в положительном направлении (в сторону фокусирующей оптики, вглубь мишени) и в отрицательном направлении (в жидкость).

Аналогичная процедура проводилась для длительности 0.3 пс. Для полученных коллоидных растворов наночастиц измерялось пропускание в диапазоне: 190-1100 нм, которое затем пересчитывалось в коэффициент экстинкции. На рис. 3.13 представлены коэффициенты экстинкции коллоидных

растворов наночастиц золота, полученных при энергии 6.5 мкДж и длительностях импульса 0.3 (а) и 10 (б) пс для различных положений фокуса относительно поверхности мишени.

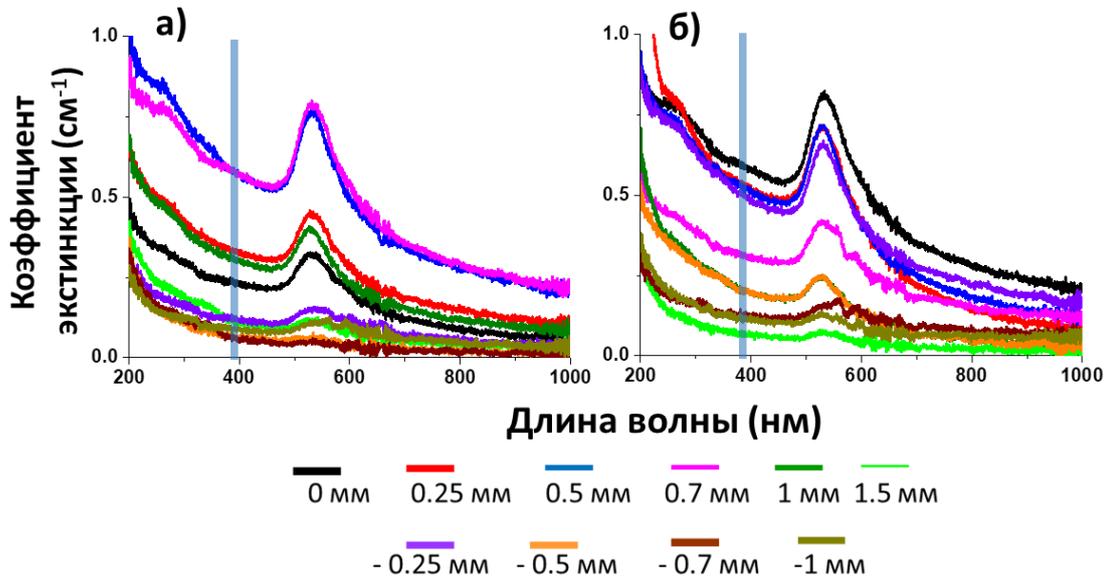


Рис.3.13 Коэффициент экстинкции для фиксированного объема коллоидных растворов золотых наночастиц для разных положений фокуса; (а)-для длительности 0.3 пс, (б) для длительности 10 пс

Как видно, максимальное значение коэффициента экстинкции для длительности 10 пс соответствует геометрическому фокусу, при расфокусировке в любую сторону происходит его спад. Для длительности 0.3 пс наблюдается максимум коэффициента экстинкции для положений геометрического фокуса ниже поверхности мишени («мишень в нелинейном фокусе»).

Для наглядного представления коэффициент экстинкции брался в области межзонных переходов (380 нм) (пересчитывался в эффективность через умножение на фиксированный объем раствора в пересчете на один импульс) и строился в зависимости от положения фокуса относительно мишени для двух энергий (Рис 3.14 а, б). Для длительности 0.3 пс максимум эффективности генерации наночастиц (рис.3.14 а, б) и потери массы (3.14 в, г) для энергии 2.5 мкДж смещается от геометрического фокуса примерно на 100 мкм, а для энергии 6.5 мкДж - на 500 мкм. Данные значения соответствуют смещению в область центра плазменного канала. В целом, эффективность генерации наночастиц для

длительности 10 пс выше, чем для длительности 0.3 пс. Потеря массы мишени (Рис. 3.14 в,г) для обоих случаев ведет себя подобным образом. Максимальный выход наночастиц составляет до 11 пг/импульс в случае длительности 10 пс для энергии в импульсе 6.5 мкДж.

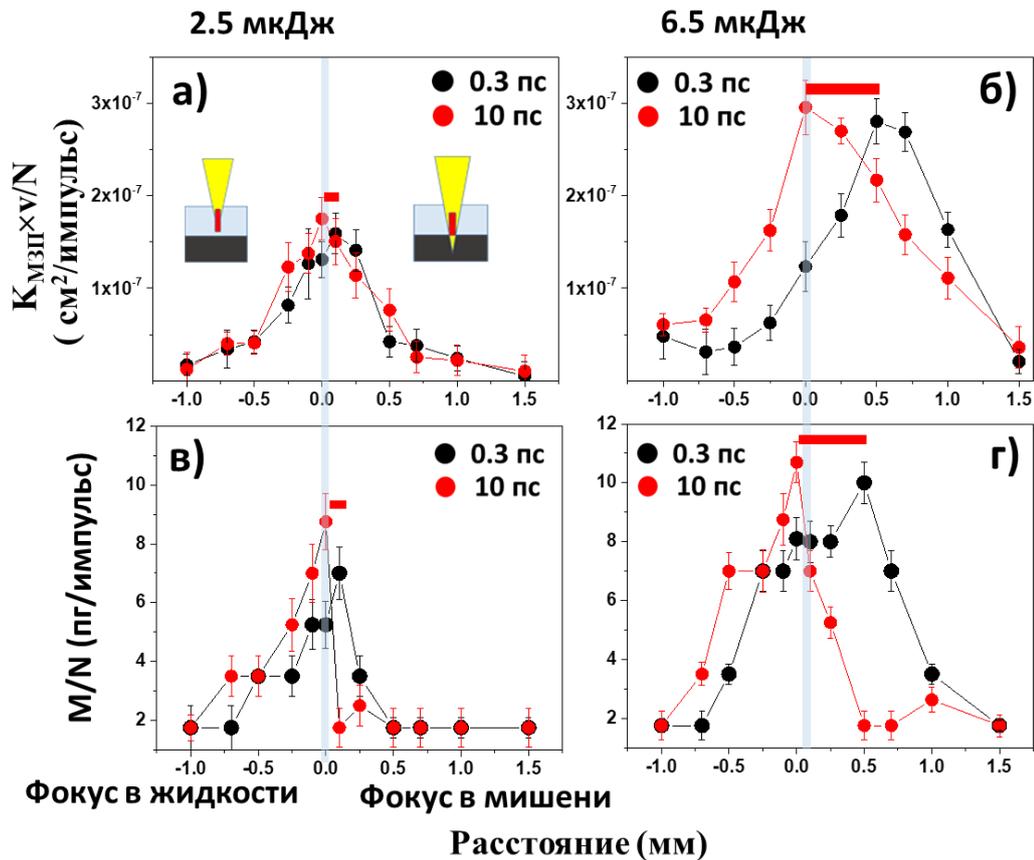


Рис. 3.14 . Эффективность генерации коллоидных золотых наночастиц (коэффициент экстинкции в области межзонных переходов-380 нм) (а, б) и потеря массы за импульс (в, г)

Отношение коэффициента экстинкции в области локализованного плазмонного резонанса (530 нм) к коэффициенту экстинкции в области межзонных переходов (380 нм) ($K_{ЛПР}/K_{МЗП}$) дает информацию о дисперсности наночастиц (Рис. 3.15 а,б). В случае золотых наночастиц, полученных для разных положений фокуса, он составляет $\approx 0.3-2$. Для энергии 2.5 мкДж дисперсность с изменением положения фокуса практически не меняется, что говорит о постоянстве размеров частиц (возможно – в режиме откольной абляции), а для энергии 6.5 мкДж наблюдается

разброс дисперсности, по-видимому, в режиме фазового взрыва. С увеличением энергии размер частиц увеличивается, вследствие чего дисперсность увеличивается, что также указывает на генерацию наночастиц в результате «фазового взрыва». Во всех случаях наночастицы имеют сферическую форму (Рис. 3.15 г). На рис. 3.15 в показано распределение частиц по размерам для энергии 6.5 мкДж для обеих длительностей в случае смещения фокуса на 1 мм над поверхностью мишени.

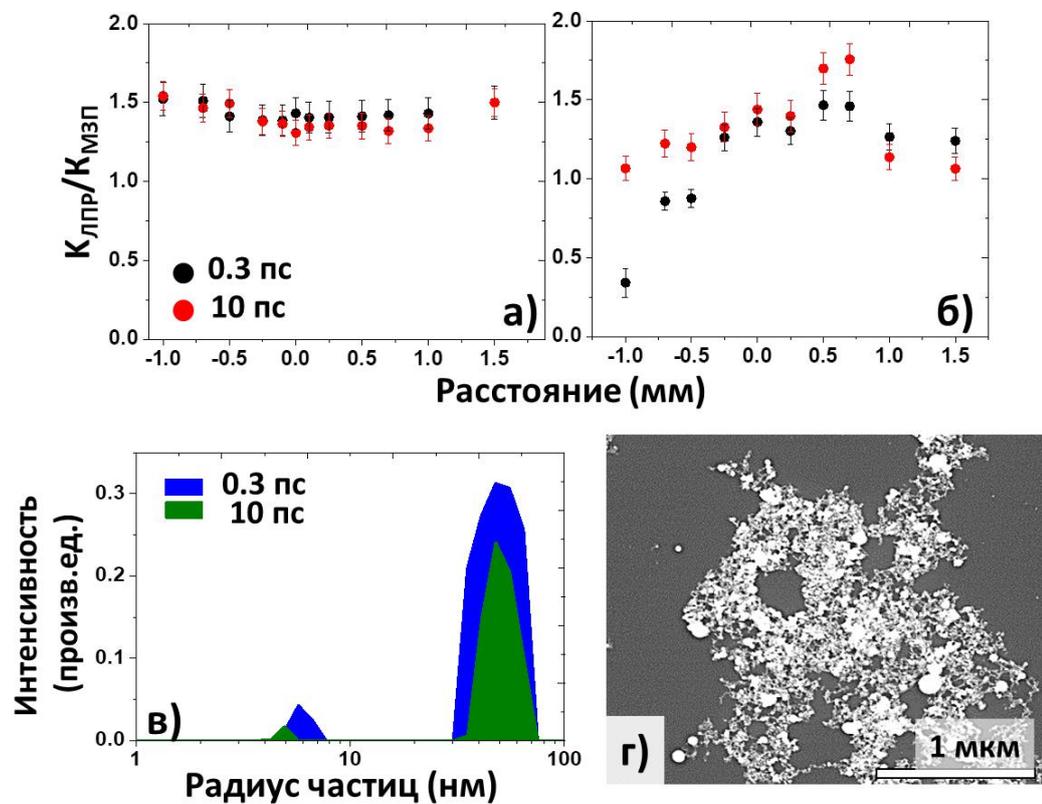


Рис. 3.15. Нормированный коэффициент экстинкции ($K_{\text{МЗП}}/K_{\text{МЗП}}$) коллоидных растворов наночастиц в зависимости от положения фокуса (а – для энергии 2.5 мкДж, б- 6.5 мкДж); распределение наночастиц по размерам для энергии 6.5 мкДж (в); СЭМ-визуализация наночастиц золота, полученных для длительности 0.3 пс с энергией в импульсе 6.5 мкДж (г)

Таким образом для слабофокусированных ($NA \approx 0.05$) ультракоротких лазерных импульсов с длительностью 0.3 пс и длиной волны 1030 нм в дистиллированной воде обнаружено возникновение нелинейного фокуса при достижении критической

мощности самофокусировки. Показано смещение максимума эффективности генерации наночастиц (потери массы мишени, коэффициента экстинкции коллоида) в сторону центра плазменного канала, визуализированного с помощью ПЗС камеры, положение которого зависит от пиковой мощности излучения в случае филаментационного режима абляции (при длительности импульсов 0.3 пс).

3.4. Генерация коллоидных золотых наночастиц из тонких пленок лазерным излучением варьируемой длительности

Для генерации наночастиц в основном используются объемные материалы, но не менее интересно получение наночастиц из тонких пленок. Так, например, варьируя толщину пленки, можно управлять размером наночастиц [126].

В данной работе образование коллоидных наночастиц методом лазерной абляции тонких золотых пленок в дистиллированной воде изучалось с точки зрения толщины пленки, длительности лазерного импульса и плотности энергии, а также скорости сканирования.

Золотые пленки были получены с помощью метода магнетронного напыления в атмосфере аргона на стеклянных подложках. Для исследования были взяты пленки с толщиной $\approx (85, 175, 330) \pm 5$ нм. Толщина пленок измерялась с помощью сканирующего зондового микроскопа Certus Standard V (NanoScan Technologies, Россия). Для генерации наночастиц используются волоконный лазер Satsuma и наносекундный волоконный лазерный маркер HTF MARK (Bulat). Лазерный луч фокусировался гальваносканером с фокусным расстоянием объектива ≈ 100 мм на золотую мишень, расположенную на дне кюветы и погруженную в 3 мл деионизированной воды (высота над мишенью $\approx 1-1.5$ мм). Исследовано несколько режимов абляции с разной экспозицией (число импульсов в точку $N = 0.4-30$ импульсов) и энергией в импульсе $E = 2.5-6.5$ мкДж для субпико/пикосекундных импульсов и $0.2-0.4$ мДж для наносекундных импульсов. Частота следования импульсов была фиксированной и равной 20 кГц. Минимальный размер пятна фокусировки ($1/e$ -диаметр) $D_0 \approx 20$ мкм для субпико/пикосекундных импульсов и

40 мкм для наносекундных импульсов. Размер области сканирования составлял 10 мм × 20 мм. Спектры пропускания коллоидных растворов регистрировали с помощью УФ-ИК-спектрометра (СФ-2000, ОКБ Спектр) в диапазоне 190-1100 нм. Визуализацию полученных наночастиц проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (Tescan Vega), оснащенного модулем энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) Aztec One (Oxford Instruments, Англия) для химического микроанализа наночастиц при 10-кэВ ускоряющем напряжении. Распределение наночастиц по размерам анализировали с помощью анализатора динамического рассеяния света Photocor Compact. Потеря веса измерялась с помощью микровесов AND BM -20.

Было проведено исследование пороговой плотности энергии одноимпульсной абляции пленок (F_0) для трех толщин пленок при варьировании энергии и длительности импульсов (Рис.3.16). Для этого была произведена одноимпульсная абляция, оптические снимки получаемых кратеров для пленки толщиной 330 нм представлены на вставке рис. 3.1.

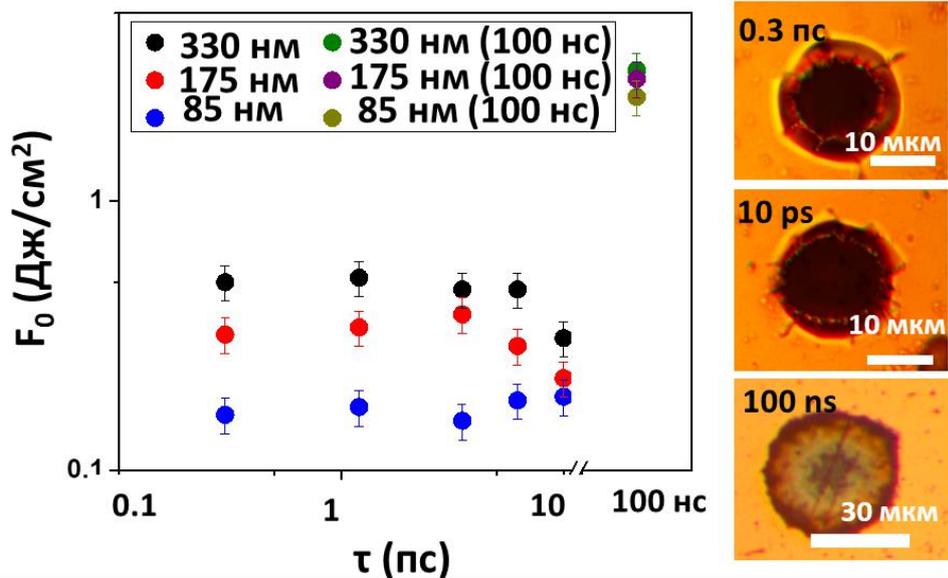


Рис.3.16. Зависимость значений пороговых плотностей энергии от длительности лазерного излучения; вставки: оптические изображения кратеров одиночных импульсов на пленке толщиной 330 нм ($E=4.5$ мкДж для 0.3, 10 пс; 0.5 мДж для 100 нс)

Пороги абляции демонстрируют монотонный рост с увеличением толщины пленки из-за увеличения глубины энерговыведения для более толстой пленки золота в результате электронной и решеточной теплопроводности [186]. Кроме того, пороговая плотность начинает увеличиваться с увеличением толщины пленки из-за роста потерь энергии, связанных с увеличением коэффициента отражения и появления градиента температуры в направлении, нормальном к поверхности пленки [187]. Для пленок с толщинами 175 и 330 нм наблюдается снижение порогов абляции с увеличением длительности лазерного импульса (в районе 8 пс), для более тонкой пленки пороги практически не меняются. Увеличение порогов абляции с увеличением длительности лазерного импульса может быть связано с вкладом процесса двухфотонного поглощения.

Для дистиллированной воды для разных энергий в импульсе было измерено пропускание. При этом было произведено сравнение для длительностей лазерного излучения 0.3 пс и 10 пс при частоте следования лазерных импульсов 20 кГц (Рис.3.17). Из рисунка видно, что кривая для длительности 10 пс практически не меняется и близка к 1. Для длительности 0.3 пс пропускание падает с ростом энергии. Это может быть связано с тем, что для ультракоротких импульсов большая часть лазерного излучения может быть преобразована в излучение суперконтинуума. Так, в работе [188] было обнаружено, что потери энергии импульса из-за филаментации и процесса генерации белого света составляют около ~60% для фс-импульсов, в то время как для длительности импульса пс-лазера она составляет не более 20%. В нашей работе также изучалось влияние слоя жидкости над образцом на эффективность генерации коллоидных растворов (Рис.3.17 б). Под эффективностью подразумевается коэффициент экстинкции коллоидных растворов золотых наночастиц в области межзонных переходов, умноженный на фиксированный объем жидкости в пересчете на импульс.

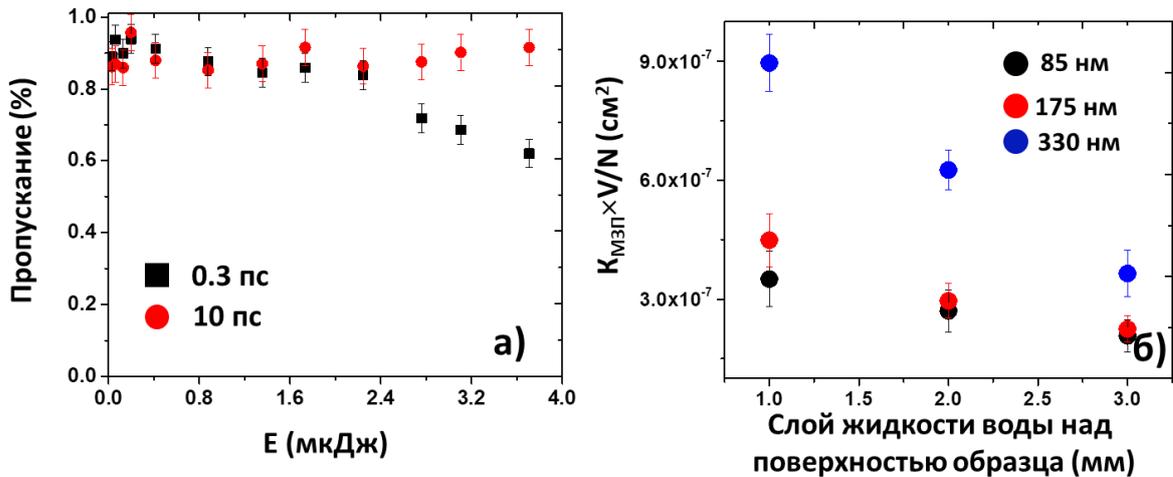


Рис. 3.17. Коэффициент пропускания кюветы с водой в зависимости от энергии лазерного излучения (а); Эффективность генерации наночастиц в зависимости от слоя жидкости над поверхностью мишени (длительность излучения: 0.3 пс, энергия: 5 мкДж) (б)

На рис. 3.17 б представлена эффективность генерации коллоидных растворов наночастиц золота для разных толщин пленки в воде при длительности 0.3 пс и энергии 5 мкДж (количество импульсов в точку - 7). Как видно, с увеличением слоя жидкости эффективность генерации наночастиц уменьшается. Этот эффект связан с увеличением поглощения и рассеяния лазерного излучения на ранее аблированных наночастицах в более толстом слое жидкости [37].

Влияние длительности, энергии и экспозиции на эффективность генерации наночастиц из золотых пленок

Для характеристики эффективности генерации наночастиц в работе используется введенный ранее критерий ($K_{МЗП} \times V/N$). На рис.3.18. представлены зависимости эффективности генерации золотых наночастиц из тонких пленок и потеря массы от длительности лазерного излучения для разных энергий в импульсе.

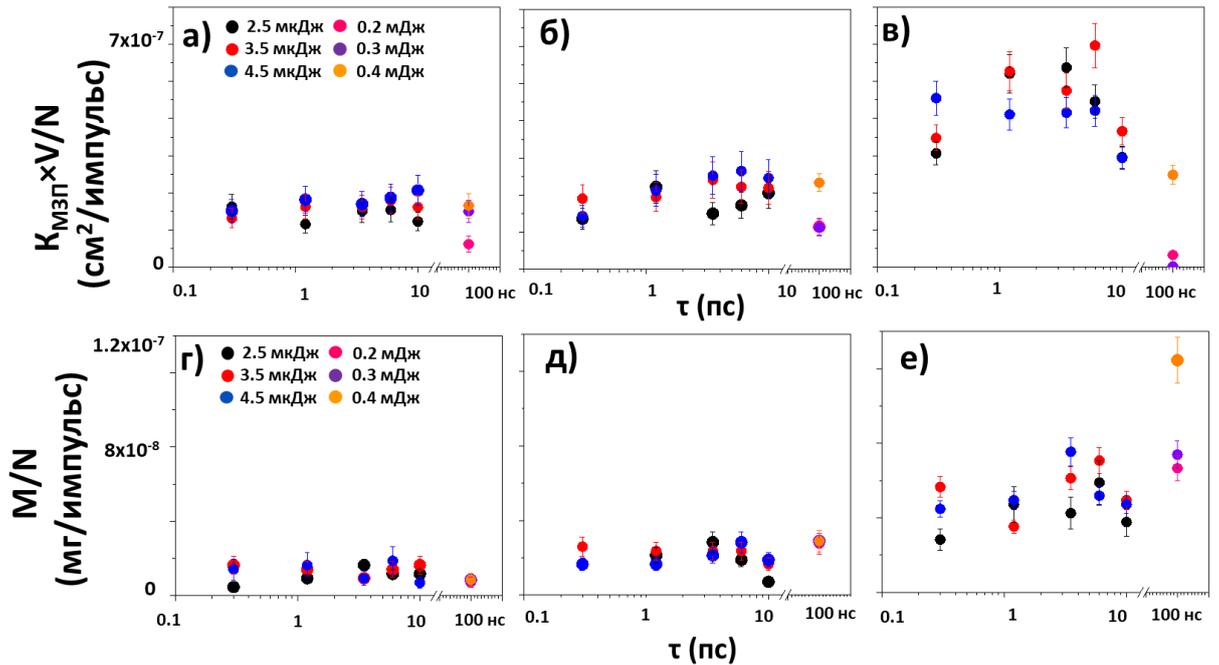


Рис. 3. 18. Зависимость эффективности генерации наночастиц ($K_{\text{МЗП}} \times V/N$) и потери массы от длительности лазерного излучения для пленок толщиной (а, г) 85 нм, (б, д) 175 нм, (в, е) 330

нм

При увеличении длительности импульса эффективность несколько возрастает, для наносекундной длительности она преимущественно ниже (почти на 1 порядок). Увеличение эффективности с ростом длительности импульса связано с уменьшением вклада нелинейных эффектов, таких как самофокусировка и филаментация. Кроме того, она растет с увеличением толщины пленки и увеличением энергии в импульсе. Для потери массы тенденция почти сохраняется (Рис. 3.18 г-е). Для толщин пленок 175 нм и 330 нм потеря массы для наносекундной абляции выше, чем для длительностей в диапазоне субпико-пикосекунд. Это может быть связано с образованием микрокапель. Максимальный выход наночастиц составляет около 18 пг/импульс для субпико-пикосекундных длительностей (толщины пленки – 85 и 175 нм) и ≈ 80 пг/импульс для пленки толщиной 330 нм. Максимальный выход при нс абляции для более тонких пленок меньше, чем для субпико-пикосекундной абляции, и составляет порядка 8 пг/импульс, а для самых толстых пленок достигает 120 пг/импульс. Для более

корректного сравнения эффективности генерации наночастиц, обеспечиваемой различными лазерными системами была рассмотрена эргономичность процесса (эффективность и потеря массы на единицу затраченной энергии) (Рис.3.19).

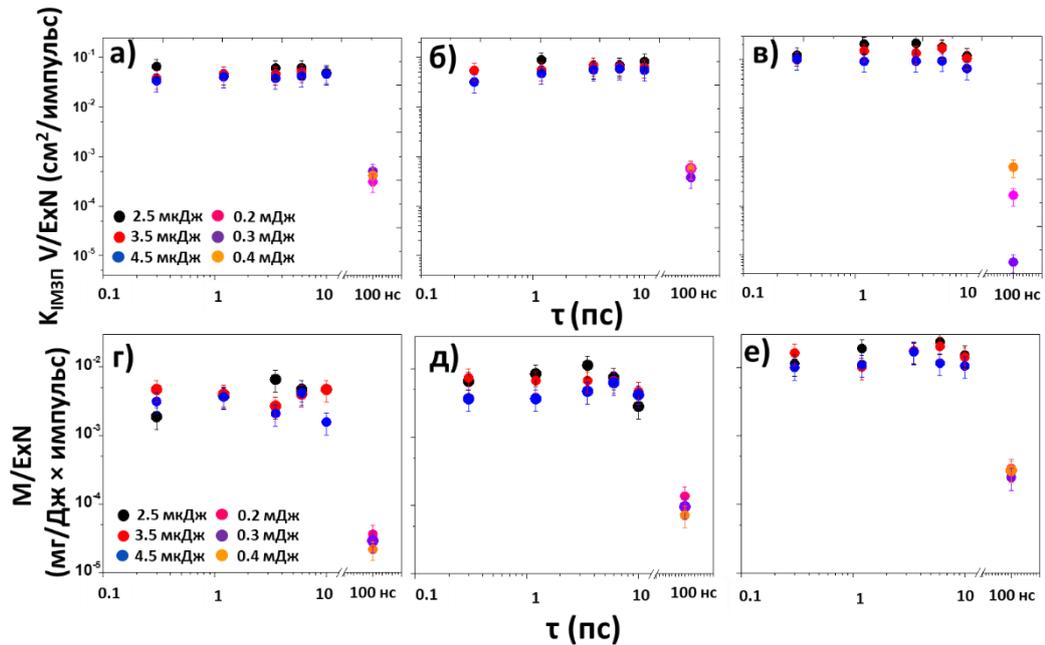


Рис. 3.19. Зависимость энергоэффективности генерации наночастиц ($K_{\text{МЗП}} \times V/E \times N$) и потери массы от длительности лазерного излучения для пленок толщиной (а, г)-85 нм, (б, д)-175 нм, (в, е)-330 нм

Как видно, эффективность на единицу затраченной энергии для наносекундной генерации падает на 2-3 порядка по сравнению с субпикосекундной. Подобное поведение, как и в случае объемной мишени связано с экранировкой излучения субкритической эрозионной плазмой.

С увеличением энергии импульса параметр эффективность генерации наночастиц увеличивается для всех пленок (рис.3.20).

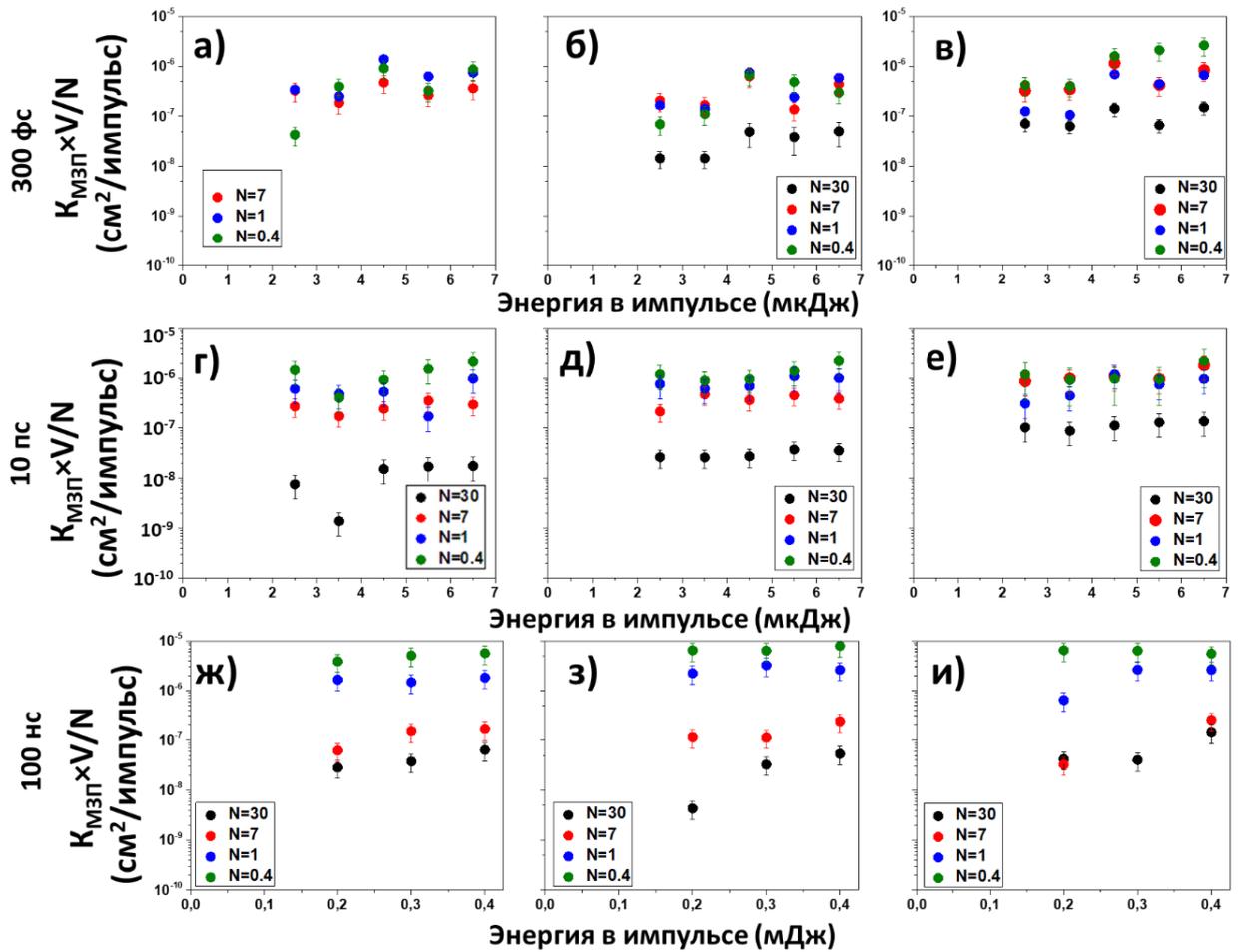


Рис. 3.20. Зависимость эффективности генерации золотых наночастиц от энергии в импульсе для разных экспозиций (число импульсов в точку: 0.4, 1, 7, 30) и длительностей; (а, г, ж)-85 нм, (б,д,з)-175 нм, (в,е,и)-330 нм

Для импульсов длительностью 10 пс этот эффект менее выражен. При увеличении числа импульсов в точку эффективность генерации наночастиц уменьшается. Это связано с экранировкой излучения на возникающих кавитационных пузырях и на ранее поработанных наночастицах. Так как абляция проводилась выше порога абляции, для удаления материала уже достаточно одиночных импульсов. Потеря массы ведет себя похожим образом (Рис. 3.21).

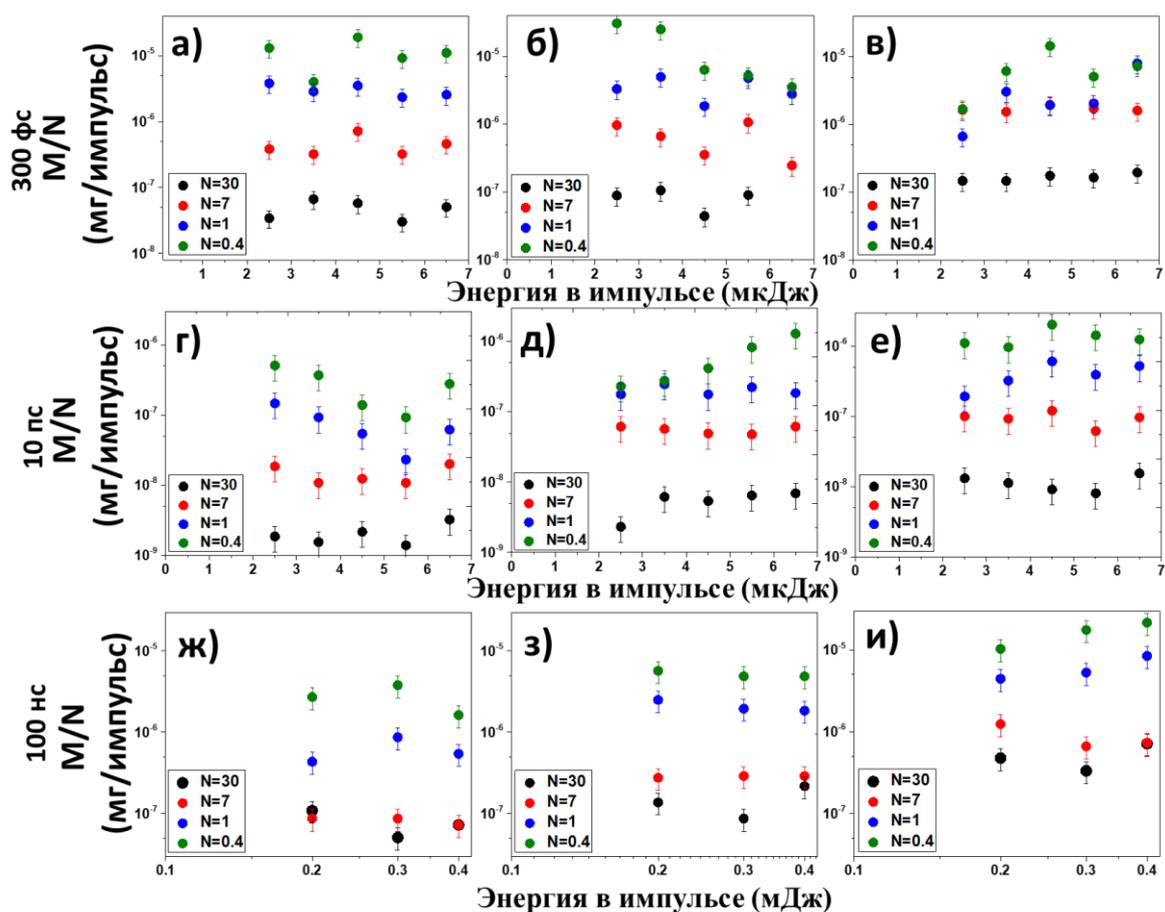


Рис.3.21. Зависимость потери массы золотых пленок от энергии в импульсе для разных экспозиций (число импульсов в точку: 0.4, 1, 7, 30) и длительностей; (а, г, ж)-85 нм, (б,д,з)-175 нм, (в,е,и)-330 нм

Распределение частиц по размерам, полученное с помощью метода динамического рассеяния света, показало, что в растворе присутствуют как наноразмерные (10–100 нм), так и субмикронные (100–1000 нм) частицы (рис. 3.22.). Для генерации наночастиц в диапазоне субпико/пикосекундных длительностей наблюдаются три фракции ($\approx 10, 40, 250$ нм). При сравнении распределений частиц по размерам для разных длительностей и энергий были получены следующие выводы: для тонкой пленки наблюдается увеличение размера частиц с увеличением энергии. Для пленок толщиной 175 и 330 нм появляется более мелкая фракция размером около 10 нм для длительности импульса 300 фс. С увеличением длительности импульса наблюдается незначительное уменьшение размеров. Также для более толстой пленки характерны частицы большего размера. Для наносекундной генерации характерно бимодальное распределение ($\approx 20, 150$

нм), а при абляции самой толстой пленки наблюдаются частицы крупнее 500 нм. Следует отметить, что длина волны (1030 нм) не попадает в плазмонный резонанс наночастиц золота, поэтому процесс фрагментации наночастиц не проявляется и серьезных изменений не происходит. При длительности 300 фс наблюдается увеличение размера частиц при уменьшении толщины пленки. Для длительностей 10 пс и 100 нс наоборот.

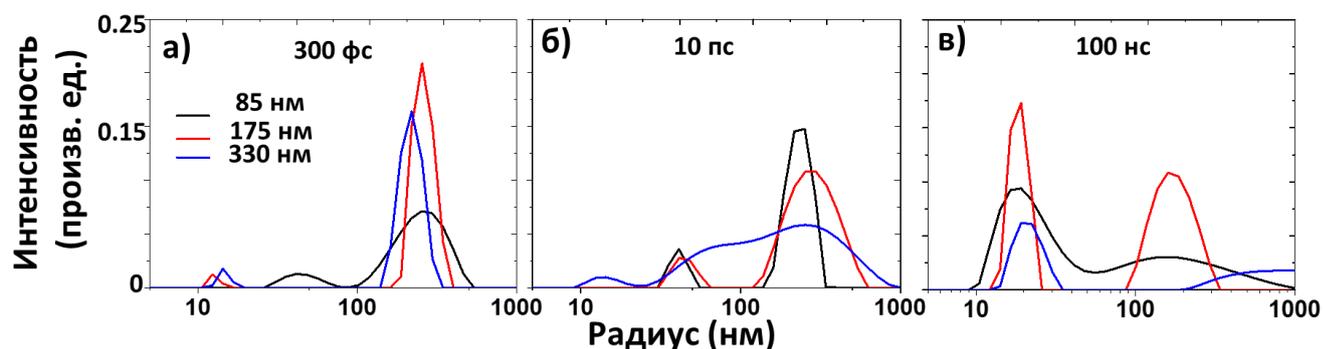


Рис.3.22. Распределение частиц по размерам для длительностей 300 фс (а), 10 пс (б), 100 нс (в)

Для полученных наночастиц характерна сферическая форма. ЭДРС-анализ не выявил примесей и окисления наночастиц (рис. 3.23 б, вставка).

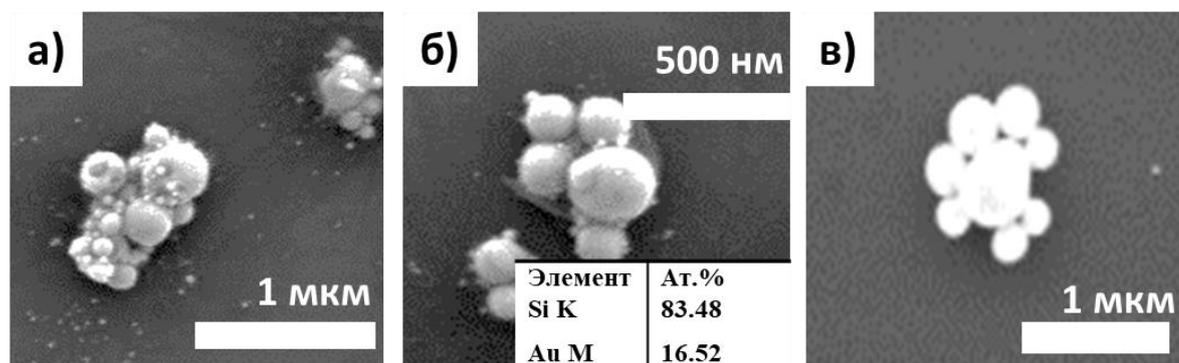


Рис. 3.23. СЭМ- визуализация наночастиц золота для 300 фс (а), 10 пс (б), 100 нс (в)

Таким образом, в данной работе лазерная абляция тонких пленок золота в дистиллированной воде в режиме фазового взрыва и опосредованная плазмой в

случае наносекундной длительности была охарактеризована для различных энергий лазерного излучения, экспозиций и длительностей импульса в широком диапазоне 300 фс – 100 нс, сравнивая такие характеристики абляции, как потеря массы и коэффициент экстинкции для фиксированного объема (эффективность генерации) коллоидных растворов в области межзонного перехода. Показано, что с увеличением длительности и энергии наблюдается увеличение эффективности генерации наночастиц для всех режимов. Установлено, что одноимпульсное воздействие является наиболее эффективным для удаления материала. При рассмотрении энергоэффективности процесса наблюдается спад для наносекундной генерации на 2-3 порядка по сравнению с субпико-пикосекундной, как и в случае объемного материала.

Заключение к Главе 3

Таким образом, была исследована эффективность генерации коллоидных наночастиц золота для ИК-лазерных импульсов в диапазоне субпико-, пико-, наносекундных длительностей. Для анализа эффективности лазерной генерации золотых наночастиц при сопоставимых параметрах лазерных систем с различной длительностью импульса был предложен критерий сравнения (произведение объема коллоидного раствора на коэффициент экстинкции в области межзонных переходов) в пересчете на импульс и на единицу энергии излучения. Для подтверждения результатов использовалась потеря массы за импульс. Было показано, что наибольшая эффективность при сравнении субпико-, пико- и наносекундной лазерной генерации золотых наночастиц для длины волны в ближнем ИК-диапазоне и частоты следования импульсов 20 кГц при сопоставимых параметрах сканирования в жидкости наблюдается для наносекундной абляции, лимитируемой формированием субкритической эрозионной плазмы. Вместе с тем, эффективность на единицу энергии для пикосекундной генерации наночастиц, свободной от влияния нелинейных эффектов, оказывается выше на 1-2 порядка, чем для наносекундной.

Было обнаружено возникновение нелинейного фокуса при достижении критической мощности самофокусировки и смещение максимума эффективности абляции для длительности 0.3 пс при положении мишени в центре плазменного канала.

Были проведены исследования эффективности генерации коллоидных наночастиц золота из тонких металлических пленок с толщинами: 85, 175, 330 нм в широком субпико-, пико-, наносекундном диапазоне длительностей лазерного импульса. Показано, что с увеличением длительности и энергии наблюдается увеличение эффективности генерации наночастиц для всех режимов. При этом энергоэффективность в случае наносекундной длительности падает на 2-3 порядка, по сравнению с субпико-, пикосекундных длительностями, вследствие экранировки субкритической эрозионной плазмы, как и в случае объемного золота. Установлено, что одноимпульсное воздействие является наиболее эффективным для удаления материала.

Глава 4. Разработка лазерных методов инактивации бактериальных биопленок

4.1. Антибактериальное действие коллоидных наночастиц серебра в покрытиях на планктонную бактериальную культуру

Генерация коллоидных растворов наночастиц серебра была произведена с помощью метода импульсной лазерной абляции тонких серебряных пленок различной толщины (85, 175, 330) ± 5 нм в дистиллированной воде. Пленки серебра получали методом магнетронного напыления в атмосфере аргона на стеклянных подложках. Брали тонкие пленки с толщинами: 85, 175, 330 нм. Толщина пленок измерялась с помощью сканирующего зондового микроскопа Certus Standard V (NanoScan Technologies, Россия). Пленки серебра подвергались облучению волоконного фемтосекундного лазера Satsuma. Лазерный луч фокусировался гальваносканером с фокусным расстоянием объектива ≈ 100 мм на серебряную пленку, помещенную в кювету с 3 мл дистиллированной воды (высота над мишенью ≈ 1.5 мм). Частота следования импульсов была фиксированной и равной 20 кГц. Минимальный размер пятна фокусировки ($1/e$ -диаметр) $D_0 \approx 20$ мкм, что при длительности импульса 0.3 пс соответствовало пиковым интенсивностям лазерного излучения $I \approx 4.7\text{-}6.6$ ТВт/см². Размер области сканирования составлял 10 мм \times 20 мм.

Вначале было проведено исследование металлических пленок на сканирующем электроном микроскопе. Полученные пороговые плотности энергии для трех толщин пленок демонстрируют монотонный рост в зависимости от толщины из-за увеличения глубины осаждения энергии для более толстых пленок серебра с их высокой теплопроводностью (Рис.4.1) [186]. Например, для медных пленок уменьшение теплопроводности с толщиной пленки связано частично с рассеянием электронов проводимости на поверхности пленок и частично с рассеянием на решеточных примесях и замороженных структурных дефектах в

пленках [189]. Кроме того, это в значительной степени может быть связано с увеличением отражательной способности с увеличением толщины пленки [190].

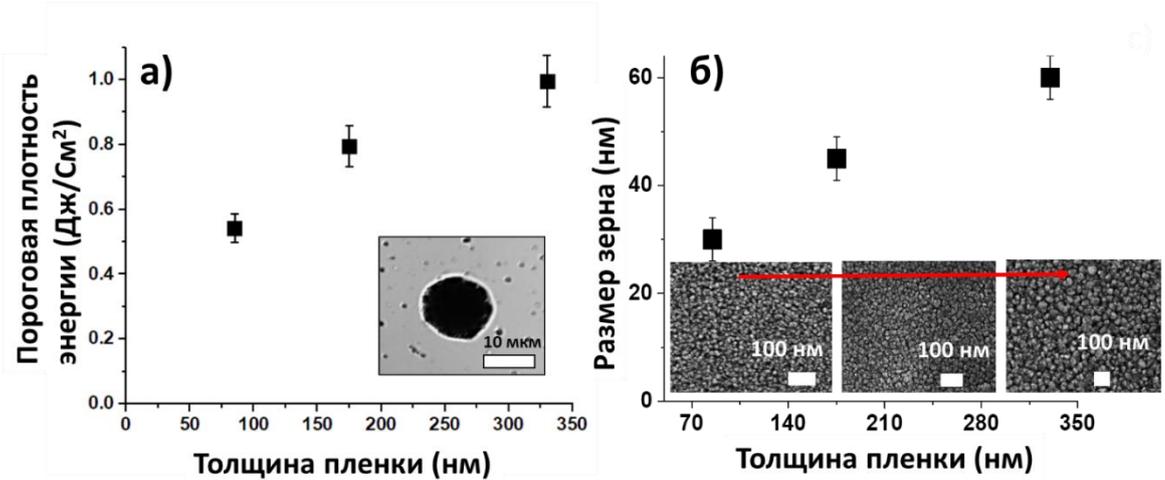


Рис. 4.1. Зависимость пороговой плотности энергии для серебряных пленок, вставка: визуализация одноимпульсного кратера на пленке с толщиной 330 нм (а); зависимость размера зерна пленки от толщины пленки и их визуализация на сканирующем электронном микроскопе (б) для 85, 175, 330 нм толщин; стрелка указывает рост пленки

Полученные в результате абляции пленок наночастицы имеют сферическую форму (Рис.4.2.). Размер частиц варьируется от 10 нм до 180 нм (Рис.4.3). В целом, размер частиц, полученных для длительности 0.3 пс больше, чем для 10 пс, а также наблюдается увеличение размеров частиц с ростом толщины пленки.

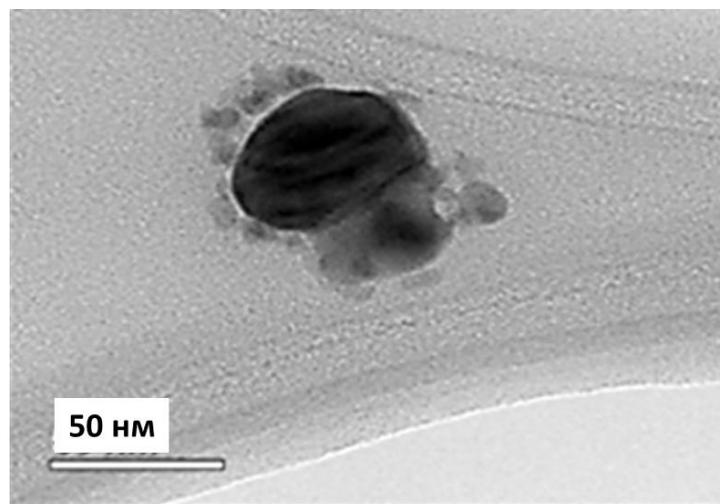


Рис. 4.2. ПЭМ-визуализация серебряной наночастицы

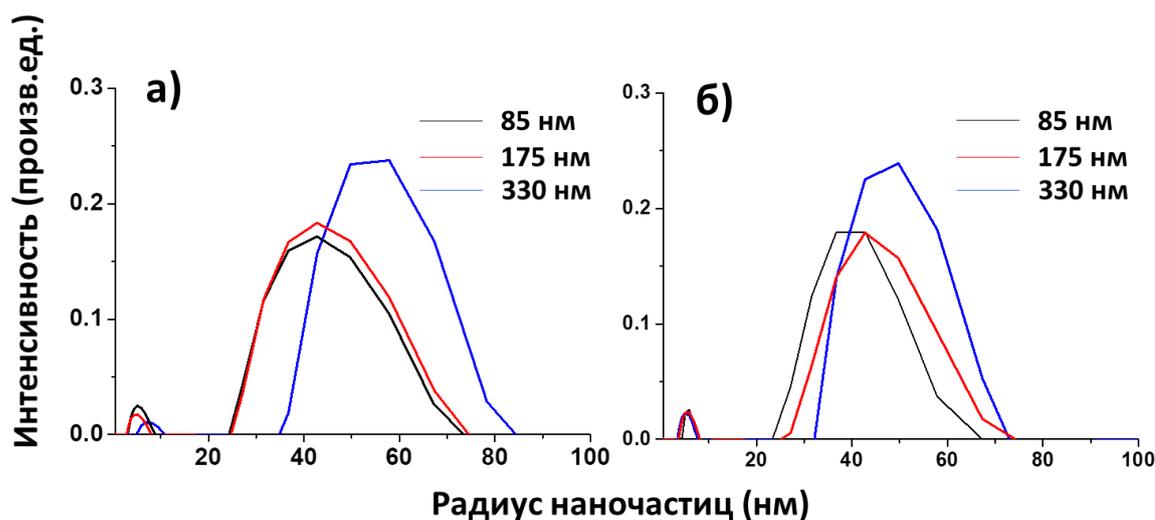


Рис. 4.3. Распределение частиц по размерам, полученных из пленок разных толщин для длительности 0.3 пс (а); 10 пс (б) сгладить кривые

Антибактериальные исследования

В работе использовалась бактерия золотистого стафилококка (*S. aureus*). На рис. 4.4. показана СЭМ-визуализация одиночной бактерии золотистого стафилококка с коллоидными наночастицами серебра. Бактерию разводили в соотношении 1:100 со стерильным физиологическим раствором и использовали в качестве планктона при нанесении на покрытия из наночастиц на 30-60 минут.

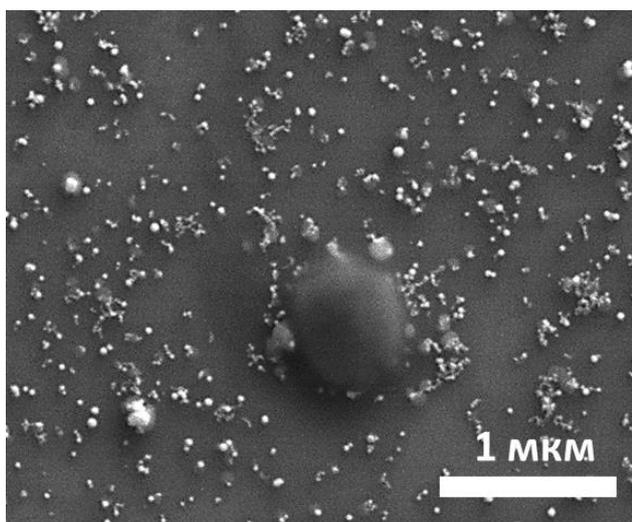


Рис. 4.4. СЭМ- визуализация бактерии золотистого стафилококка на покрытии с серебряными наночастицами

В данной работе коллоидные растворы наночастиц серебра, полученные из тонких серебряных пленок излучением с длительностями 0.3 пс и 10 пс, использовались в качестве антибактериальных покрытий.

Антибактериальные свойства наночастиц серебра оценивали с помощью стандартного микробиологического теста окрашивания *Live/Dead*, который указывает на степень проницаемости (повреждения) клеточной мембраны (Рис.4.5). Красный цвет соответствует мертвым бактериям, а зеленый-живым.

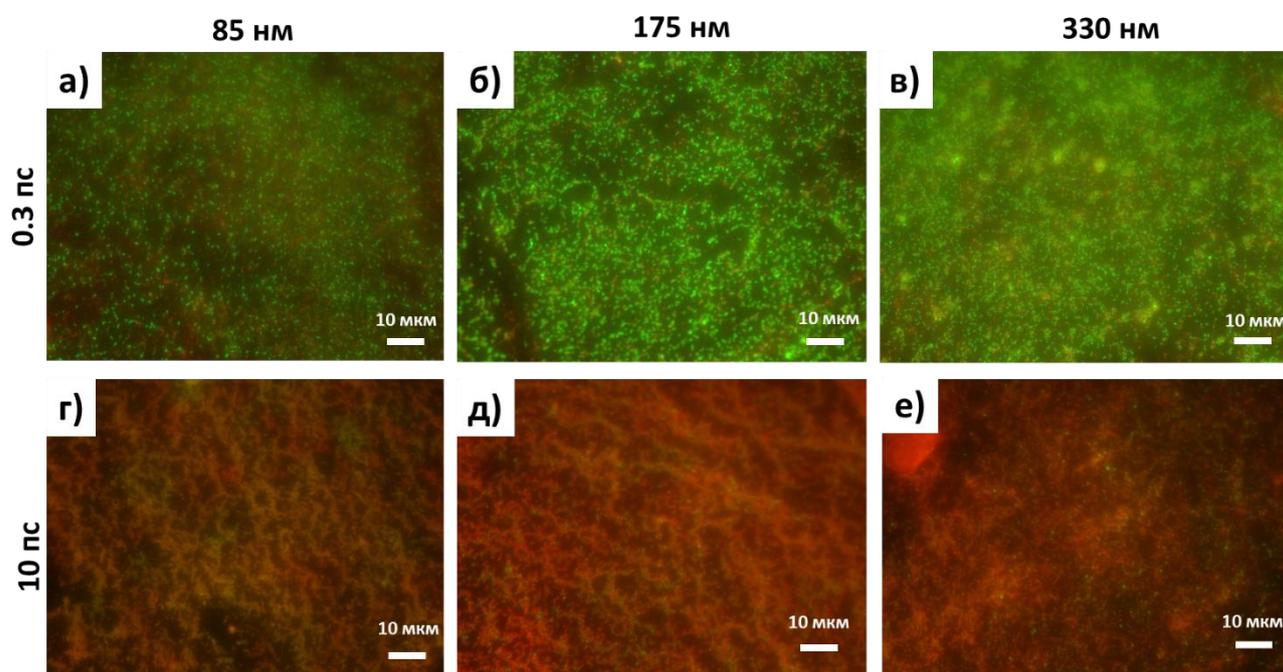


Рис. 4.5. Результаты окрашивания флуоресцентными красителями высаженных на покрытия из наночастиц серебра бактерий

Показана более высокая антибактериальная активность частиц, полученных при абляции излучением с длительностью импульса 10 пс, что связано с большей эффективностью генерации наночастиц в условиях уменьшения вклада нелинейных процессов.

Эффект антибактериальных покрытий на основе наночастиц недолог. После первого применения они становятся непригодными. Также, их действие распространяется в основном только на слой бактерий, которые непосредственно

соприкасается с наночастицами, на остальные бактерии действие уже не распространяется. И не стоит забывать эффект дозы. Концентрация, которая имеет ингибирующий эффект на бактерии в планктонной форме, не справится с бактериальной биопленкой.

4.2. Метод лазерного переноса наночастиц металлов подгруппы меди для инактивации бактериальных биопленок

В связи с необходимостью получения большой концентрации коллоидных наночастиц для инактивации бактериальных биопленок был предложен метод лазерного прямого переноса металлических нанопленок на бактериальные биопленки в виде наночастиц, в результате которого наночастицы металлов подгруппы меди с концентрацией порядка 20-30 мкг/см² наносятся сверху, непосредственно на бактерии.

Подготовка и характеристика наночастиц, получаемых в результате переноса

Методом магнетронного напыления в атмосфере аргона на полимерные подложки (полиэтилентерефталат) были нанесены металлические (золото, серебро, медь) пленки. Для исследования структуры пленки на сканирующем электронном микроскопе были взяты 3 пленки двух металлов (серебро, золото) с толщинами \approx 60, 120, 200 нм. Как видно из рис. 4.6. для пленок характерна зернистая поверхность. Размер зерна меняется в зависимости от толщины пленки. Преимущественно, наблюдается рост зерна с увеличением толщины пленки (рис.4.6).

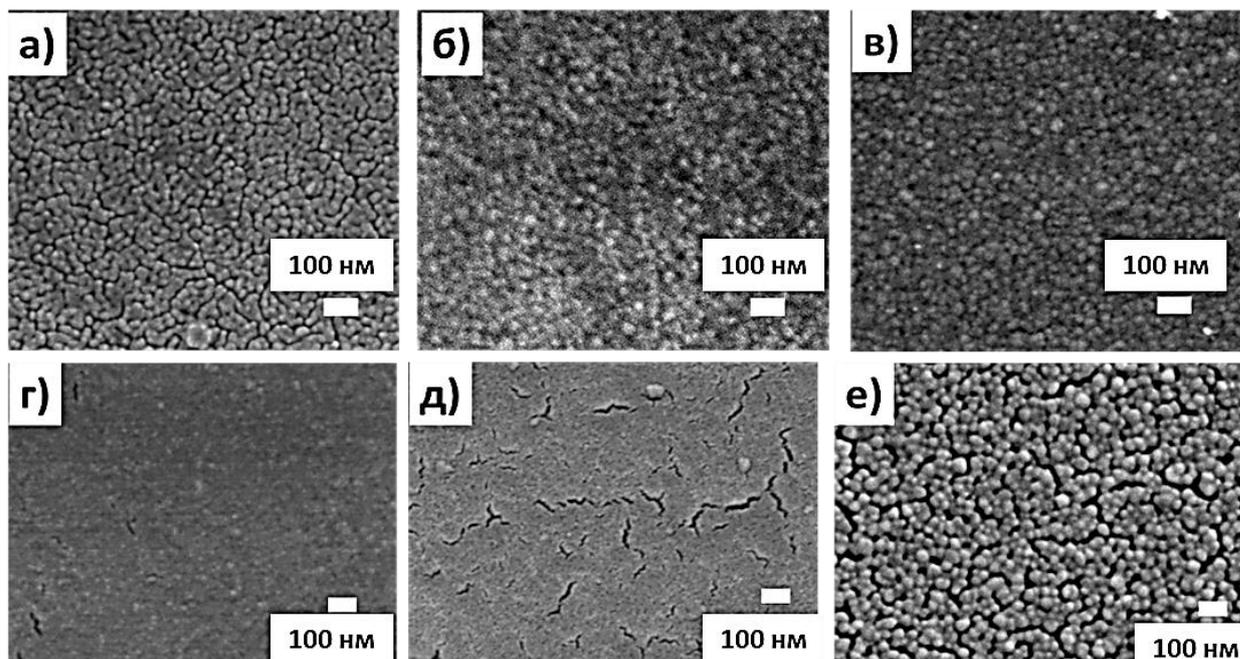


Рис.4.6. СЭМ-визуализация пленок на полимерной подложке (а), (г)- 60 нм; (б), (д)-120 нм; (в), (е)-200 нм ; верхний ряд –серебро, нижний-золото

Для исследования наночастиц, получаемых в результате лазерного переноса, производилось перепыление донорной пленки (используемый металл) на акцептор (стекло, кремний) (Рис.4.7). Были рассмотрены несколько режимов, в которых исследовалось влияние энергии на размер получаемых наночастиц.

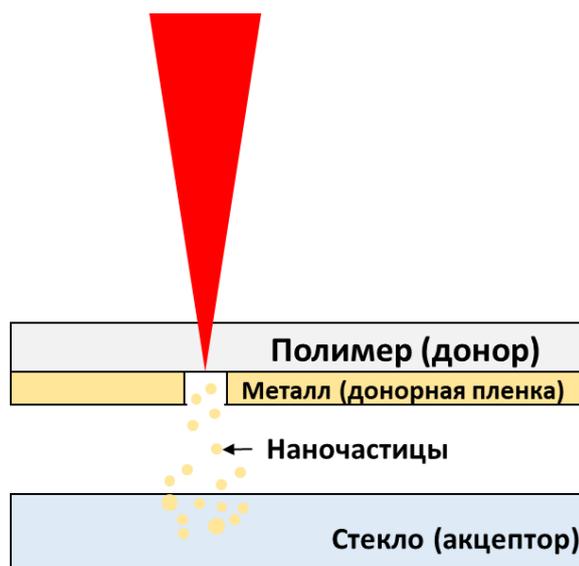


Рис. 4.7. Схема переноса

Для определения размеров частиц, наночастицы переносились в дистиллированную воду. С увеличением толщины пленки наблюдается рост размеров наночастиц как для серебряных, так и золотых пленок (Рис.4.8). Также с увеличением энергии размер частиц уменьшается. В эксперименте с бактериальными биопленками в подобранном режиме размер наночастиц составляет от 10 до 200 нм.

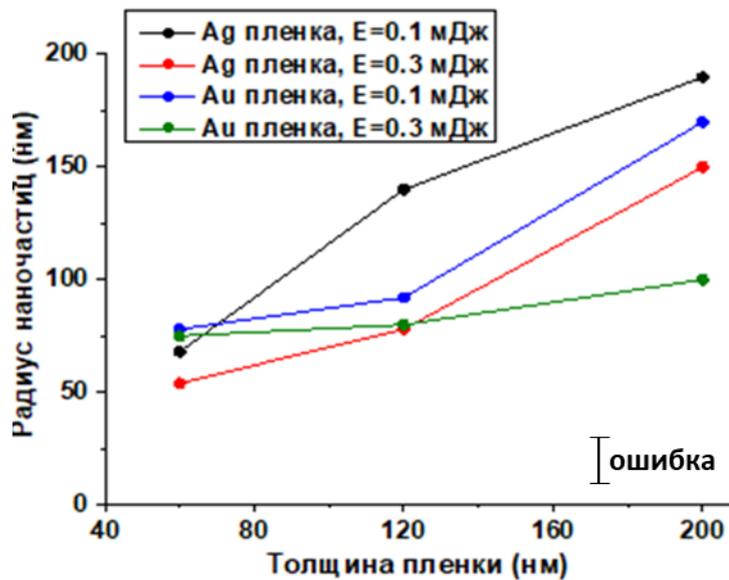


Рис. 4.8. Зависимость среднего размера частиц в зависимости от толщины пленки, с которой производится перенос

Для энергии 0.2 мДж и скорости сканирования 1500 мм/с была получена СЭМ-визуализация покрытий из наночастиц на поверхности кремния (Рис.4.9.).

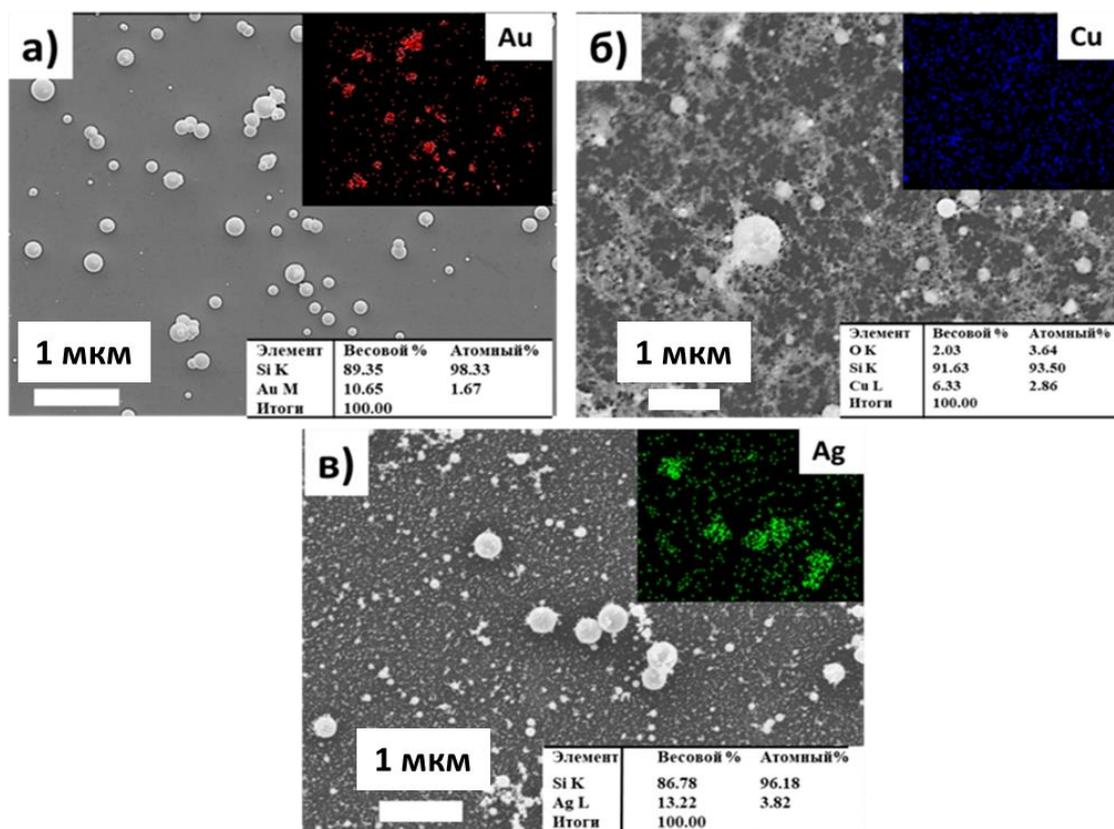


Рис. 4.9. СЭМ визуализация перенесенных наночастиц с полимерной подложки на кремний (а)- золото, (б)-медь, (в)-серебро; вставки: результаты ЭДРС, распределение Au, Cu, Ag в выделенной области

Наночастицы серебра и меди покрыты сверху «пушистой» оболочкой, для золота характерна гладкая поверхность. Также, результаты ЭДРС показали присутствие кислорода для наночастиц меди.

В работе производилось исследование доли перенесенного вещества с пленки на стеклянную подложку в зависимости от толщины пленки, плотности энергии, и расстояния между донором и акцептором. На рис. 4.10. представлены результаты для золотых пленок с толщинами 25, 40, 70 и 100 нм. Плотность энергии лазерного излучения варьировалась от 9 до 30 Дж/см², при этом порог абляции для данных пленок составлял 8-9 Дж/см². Расстояние между пленкой и стеклом, на которое осуществлялся перенос в эксперименте, варьировалось в интервале 0-2 мм. Далее для стекол с перенесенными наночастицами и исходными пленками

регистрировались спектры пропускания, с использованием которых был рассчитан коэффициент экстинкции.

В работе рассматривался коэффициент экстинкции на длине волны, соответствующей межзонным переходам для золота ≈ 380 нм. На основании этих данных была рассчитана доля перенесенного вещества в зависимости от плотности энергии, толщины пленки и расстояния между пленкой и стеклом. Оказалось, что с увеличением толщины пленки эффективность переноса снижается и не достигает более 50%. Для сравнения, эффективность лазерного переноса для пленки толщиной 25 нм достигает 80%. Как и ожидалось, наименьшая эффективность соответствует наибольшему расстоянию (2 мм) между пленкой и стеклом, на которое осуществляется перенос, и находится в пределах от 3 до 25%.

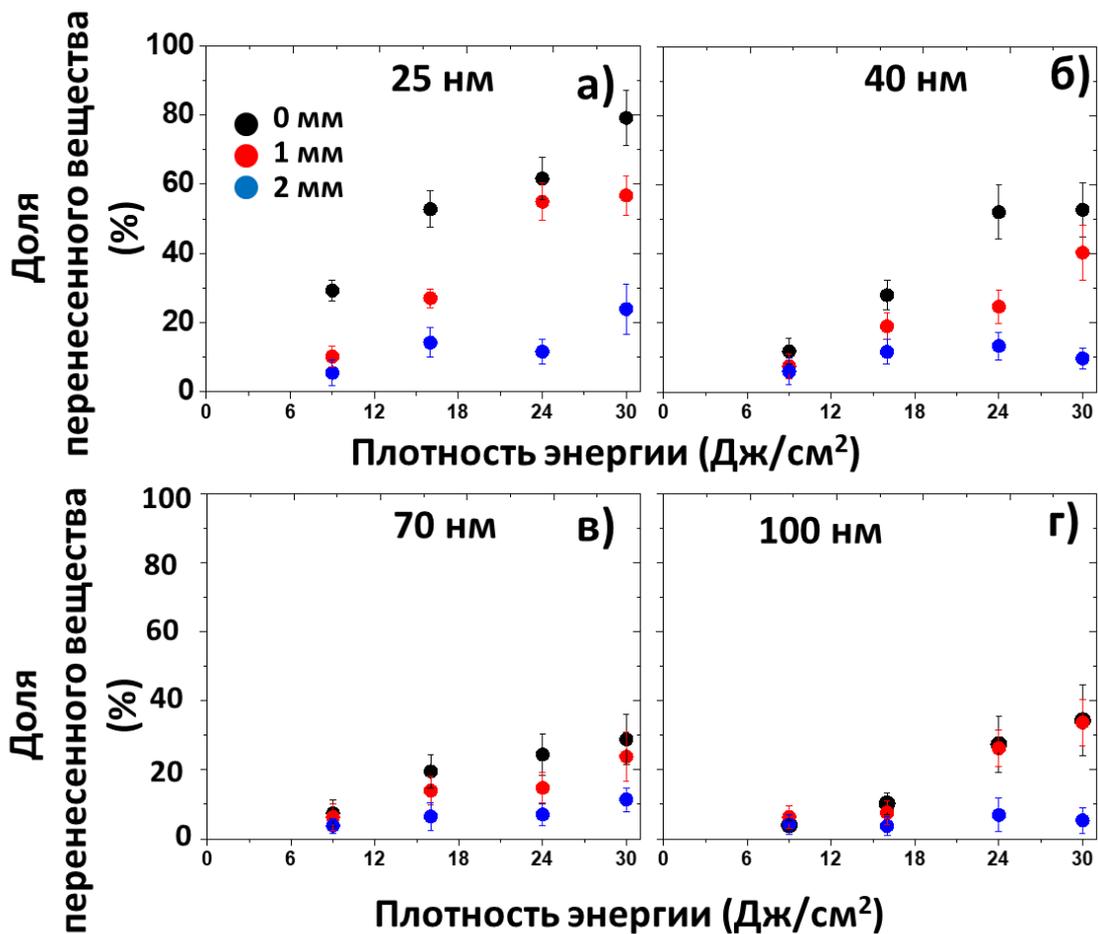


Рис. 4.10. Доля перенесенного вещества в зависимости от плотности энергии для разных толщин пленок; (а) 25 нм, (б) 40 нм, (в) 70 нм, (г) 100 нм

Антибактериальные тесты

Описанный выше метод, применялся для проведения антибактериальной обработки биопленок клинических изолятов и пищевых патогенов посредством непосредственного лазерного переноса металлической пленки с ПЭТ подложки на биопленку (Рис.4.11).

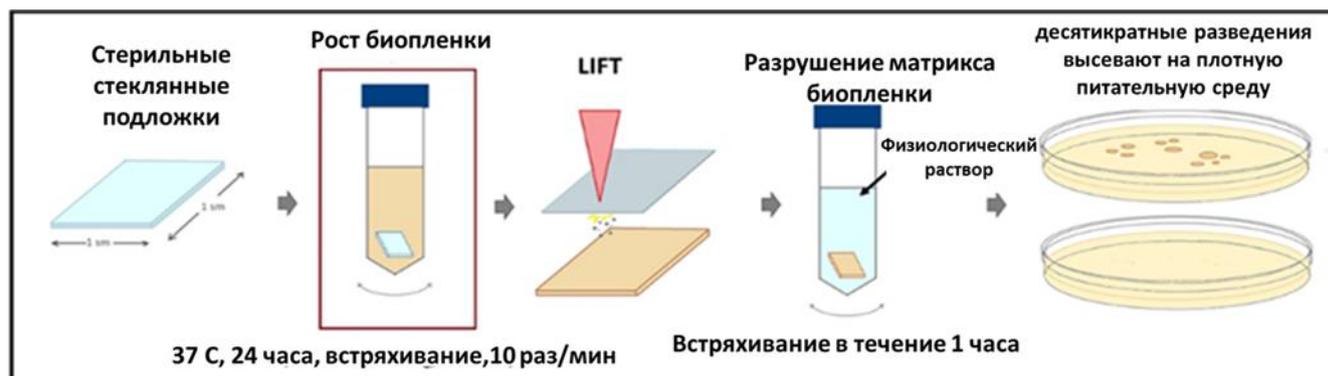


Рис.4.11 Схема эксперимента с бактериальными биопленками

Для этого на стерильных стеклах в течение суток выращивали бактериальные биопленки. Затем предметные стекла с выращенными на их поверхности суточными бактериальными биопленками использовали в качестве подложек для лазерного переноса наночастиц серебра, меди и золота. Полимер с напыленной на него тонкой (≈ 100 нм) металлической (золото, серебро, медь) пленкой подвергали воздействию лазерного излучения с энергией в импульсе: 0.2 мДж, частотой следования импульса: 20 кГц и скоростью сканирования: 1500 мм/с. Область сканирования составляла 1x1 см, плотность заполнения - 0.01. Расстояние между полимером с металлической пленкой и стеклом с бактериальной биопленкой составляло ≈ 2 мм. Минимальный размер пятна фокусировки составлял ≈ 40 мкм. Излучение фокусировалось на металлической пленке. Возникающий в результате лазерной абляции слой расплава металлической пленки в виде наночастиц отлетал от мишени и попадал на стеклянную подложку с бактериальной биопленкой, где в итоге образовывались скопления наночастиц (Рис. 4.12).

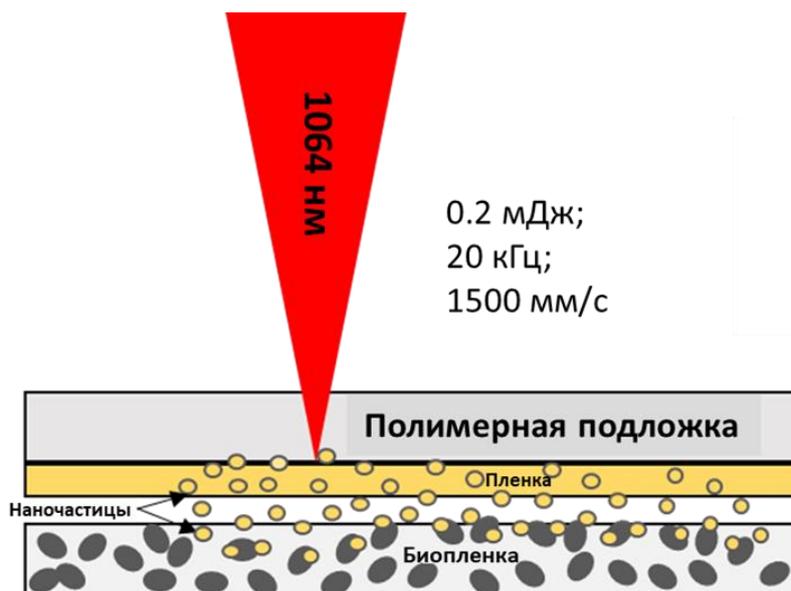


Рис. 4.12. Схема переноса наночастиц на бактериальные биопленки

Сильного нагрева самой биопленки при этом не происходит. В исследованиях использовались следующие культуры: золотистый стафилококк (*S. aureus*), синегнойная палочка (*P. aeruginosa*), листерия (*Listeria*), сальмонелла (*Salmonella*).

Микробиологами было проведено титрование стандартным микробиологическим методом и определено КОЕ (колониеобразующая единица, т.е. количество жизнеспособных бактерий, которые могут дать потомство). В качестве контроля использовались необработанные стекла с биопленками (нативная биопленка). В результате было показано, что лазерный перенос наночастиц меди и серебра на поверхность бактериальных биопленок приводит к их полной гибели (таблица 2). Бактерицидного эффекта при переносе наночастиц золота и при воздействии лазером через пластиковую подложку без металлической пленки не обнаружено. Эти результаты показывают, что бактерицидная активность не связана с лазерным воздействием и температурой металлических наночастиц.

Кроме того, для визуализации на сканирующем электронном микроскопе, бактериальная биопленка золотистого стафилококка была выращена на полированной кремниевой пластине. Описанным ранее методом был осуществлен перенос золотой пленки на биопленку. Результаты визуализации показаны на рис.4.13.

Таблица 2. Влияние наночастиц серебра, меди и золота (контроль- лазерное воздействие через пластиковую подложку без металлической пленки) на значения КОЕ/мл сформированных за сутки биопленок

Бактерии	КОЕ/мл бактерий				
	Нано-частицы серебра	Нано-частицы меди	Нано-частицы золота	Лазер через пластик (без металлической пленки)	Нативная биопленка
<i>Salmonella</i>	0	0	2×10^7	4×10^7	5×10^7
<i>Listeria</i>	0	0	5×10^7	2×10^7	8×10^7
<i>P. aeruginosa</i>	0	0	3×10^8	1×10^8	6×10^8
<i>S. aureus</i>	0	0	3×10^7	1×10^7	3×10^7

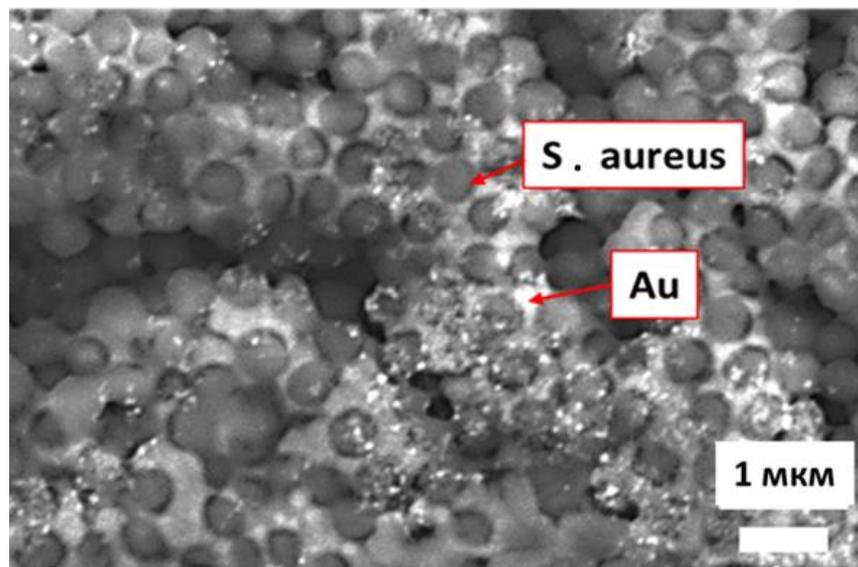


Рис. 4.13. СЭМ-визуализация выращенной на кремнии биопленки золотистого стафилококка с перенесенными на нее золотыми наночастицами

Подобные антибактериальные исследования проводились в случае переноса наночастиц с пленок разных толщин (25-100 нм) (Рис. 4.14.).

Исследования показали, что наночастицы металлов серебра и меди обладают выраженными антибактериальными свойствами. Полученные результаты демонстрируют практически полное подавление роста микроорганизмов, что проявляется значительным снижением количества КОЕ изучаемых бактерий (рис.4.14 а, б).

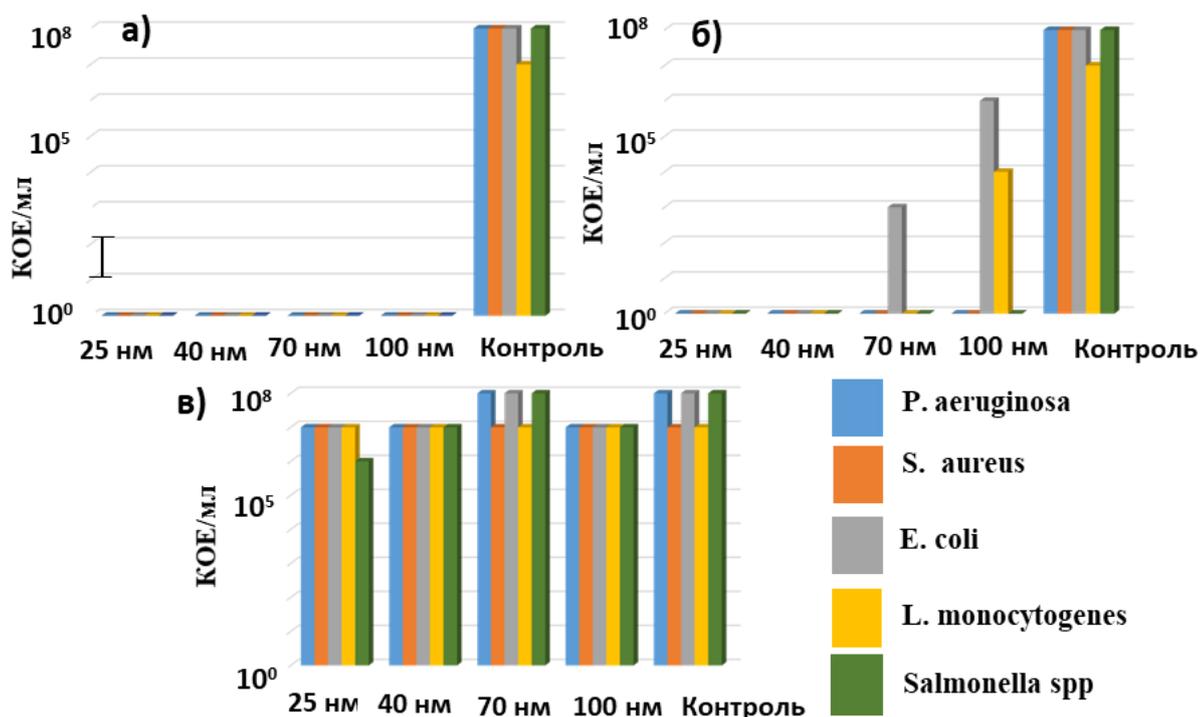


Рис. 4.14. Диаграммы количества КОЕ в зависимости от толщины пленки и контроль для наночастиц меди (а), серебра (б), золота (в)

При этом наночастицы золота не влияли на жизнеспособность исследуемых микроорганизмов, как и в предыдущем случае, и количество микроорганизмов оставалось практически таким же, как и в контрольных образцах (рис.4.14в).

Мы также изучили влияние плотности энергии лазерного излучения для переноса наночастиц на бактериальные биопленки. В качестве примера на рис.4.15. показаны результаты титрования, полученные для переноса наночастиц серебра на бактериальные биопленки синегнойной палочки (*P. aeruginosa*), золотистого стафилококка (*S. aureus*), сальмонеллы (*Salmonella spp.*). Как видно, уменьшение или увеличение плотности энергии не влияет на выживаемость бактерий.

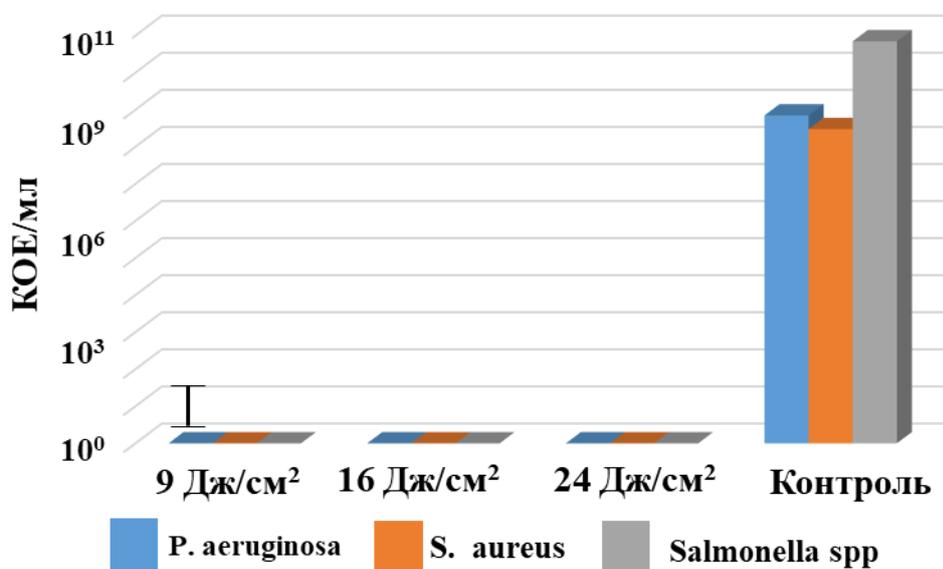


Рис. 4.15. Антибактериальное действие наночастиц серебра на бактериальные биопленки пищевых патогенов, для разных плотностей энергии лазерного излучения, выраженное в КОЕ/мл

Одним из возможных механизмов гибели бактерий является генерация наночастицами активных форм кислорода, в том числе синглетного кислорода. Известно, что окислительный стресс ответственен за повреждение клеточных белков, ДНК и липидов. Также, ионы, высвобождающиеся из оксида металла наночастиц, могут проникать в клеточную мембрану и затем взаимодействовать с функциональными группами белков и нуклеиновых кислот (меркапто-, карбоксильными и аминогруппами). Такое взаимодействие может изменить клеточную структуру, повлиять на внутренние физиологические процессы и привести к гибели бактерий.

Антибактериальная обработка пищевых поверхностей

В данной работе использовалась пищевая бактериальная биопленка (*Listeria Monocytogenes*). Биопленки выращивались на поверхностях, используемых в пищевой промышленности - таких, как полимеры, сталь, керамика. Наночастицы

серебра, меди и золота для контроля наносились на пищевые поверхности с бактериальной биопленкой со всех сторон, чтобы полностью убить биопленку и исключить влияние оставшихся бактерий на дальнейшие результаты (использовался отработанный режим лазерного переноса: 0.2 мДж, 1500 мм/с, заливка: 0.01).

В таблице 3 представлены результаты антибактериальных тестов после переноса наночастиц на бактериальные биопленки.

Таблица 3. Антибактериальное воздействие наночастиц на биопленки пищевых патогенов, выраженное в КОЕ/мл.

	Ag Нч	Cu Нч	Au Нч	Контроль
Металл. решетка 	1	-	-	9×10^3
Пластик №1 	0	0	1×10^5	2×10^5
Пластик №2 	4	9	1×10^6	4×10^5
Пластик №3 	1×10^3	0	4×10^4	3×10^4
Керамика 	0	4	3×10^5	5×10^5

Наблюдается практически полная гибель бактериальной биопленки на керамике (плитке), пластике №№1,2,3 в случае НЧ Ag и Cu. Неполная гибель бактерий связана со сложной геометрией образцов и шероховатостью, что затрудняло полную обработку всех участков. Механизм действия наночастиц в основном заключается в прямом контакте с клеточной стенкой бактерий и образовании активных форм кислорода [17].

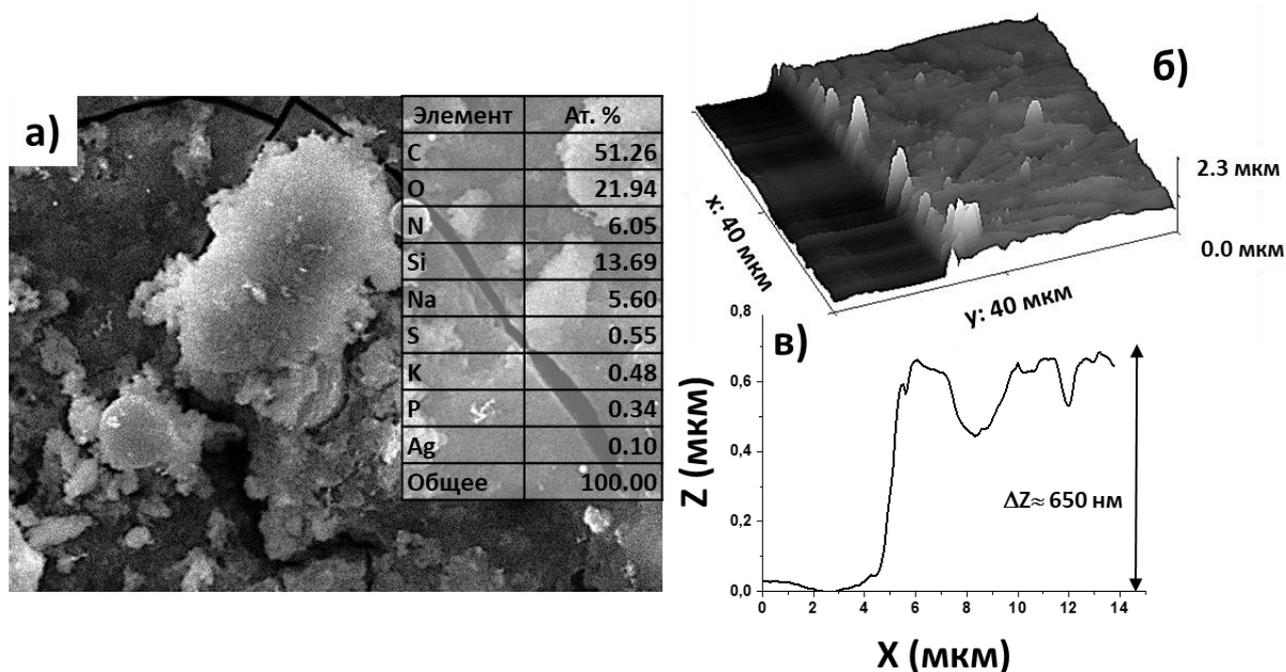


Рис. 4.16. СЭМ-визуализация бактерий Сальмонеллы с перенесенными наночастицами серебра (а); 3D-карта биопленки с наночастицами серебра (б); профиль

С помощью сканирующей зондовой микроскопии исследовалась толщина бактериальной биопленки сальмонеллы с перенесенными наночастицами серебра (рис. 4.16 б,в), которая составила ≈ 650 нм. Кроме того, с помощью метода ЭДРС была определена характерная глубина проникновения наночастиц меди в биопленку, сформированную бактерией Сальмонелла, после ее обработки методом лазерного переноса (рис. 4.17. а). Для этого был получен спектр ЭДРС поверхности биопленки с частицами меди при различных ускоряющих напряжениях (3, 5, 10, 15, 20, 25 кэВ) (рис.4.17. б). Для этих ускоряющих напряжений соответствующие глубины проникновения электронов для генерации рентгеновских лучей

различаются (верхняя ось на рисунке 4.17. в). В результате, атомное содержание некоторых характерных элементов, входящих в состав биопленки, кремниевой подложки и наночастиц меди, можно было определить с помощью ЭДРС-анализа в зависимости от глубины проникновения внутрь. Полученные значения представлены на графике в зависимости от ускоряющего напряжения (глубины проникновения электронного пучка).

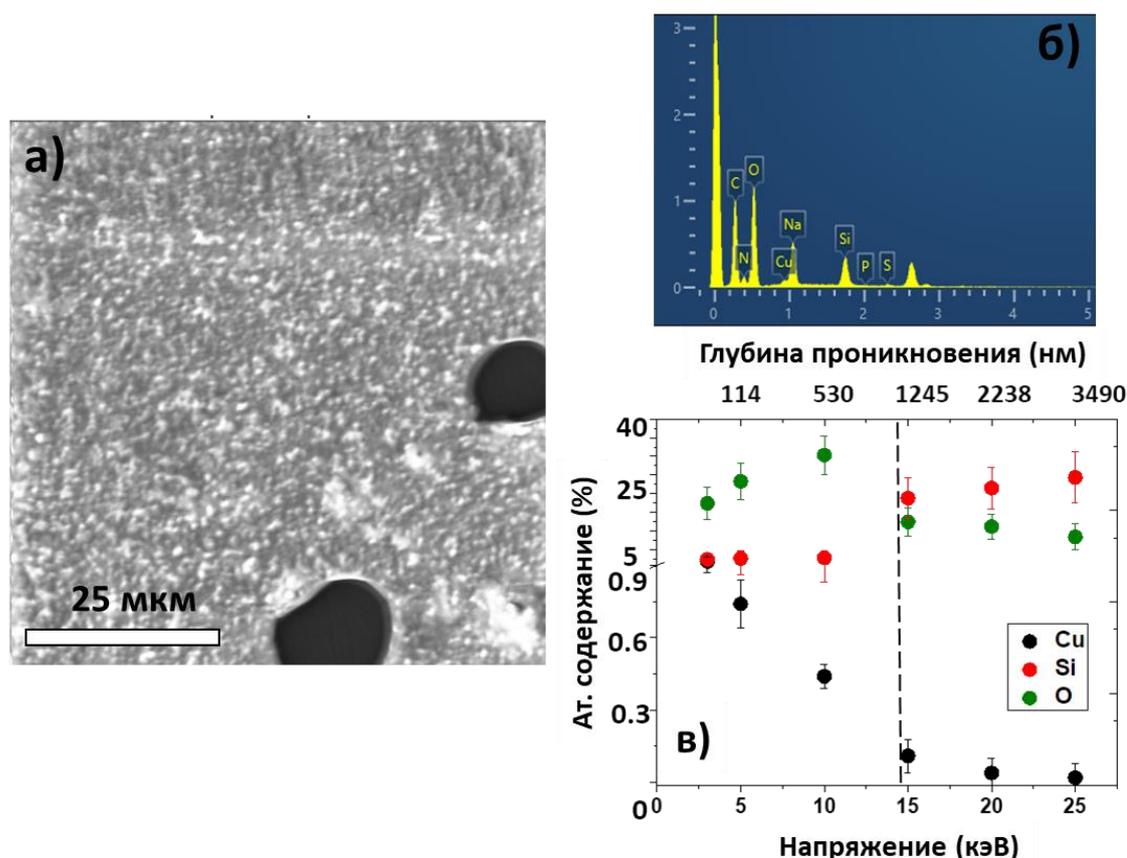


Рис. 4.17 СЭМ визуализация биопленки (а), результаты ЭДРС (б), зависимость ат. содержания элементов от ускоряющего напряжения (глубины проникновения) (в)

Как видно из рис. 4.17 в, резкое уменьшение содержания кислорода в точке, соответствующей 15 кэВ, и увеличение содержания кремния в этой области свидетельствуют о том, что толщина биопленки составляет около 1.2 мкм. При этом содержание меди (ат. %) быстро уменьшается по мере ее проникновения вглубь биопленки, что свидетельствует о том, что большая часть наночастиц располагается преимущественно на поверхности биопленки.

Заключение к Главе 4

Таким образом, генерируемые субпико/пикосекундным лазерным излучением коллоидные серебряные наночастицы были рассмотрены в качестве материала для антибактериальных покрытий. Покрытия на основе наночастиц показали неплохой результат для инактивации бактериальной культуры золотистого стафилококка в планктонной форме. Данные покрытия действуют только на нижний слой бактерий. В связи со сложностью получения большой концентрации наночастиц для эффективной инактивации бактериальных биопленок был предложен и апробирован метод лазерного переноса наночастиц металлов подгруппы меди непосредственно на клинические и пищевые бактерии. Наночастицы серебра и меди показали хорошую антибактериальную активность. Данный метод может быть перспективен для обработки пищевых поверхностей на производстве, а также для обработки раневых инфекций.

Заключение

В данной работе были получены следующие основные результаты:

1. При генерации наночастиц золота слабофокусированными ультракороткими лазерными импульсами (0.3-10 пс) с длиной волны 1030 нм в дистиллированной воде (толщина слоя жидкости над поверхностью образца - 2 мм) обнаружено возникновение нелинейного фокуса при достижении критической мощности самофокусировки. Обнаружено смещение максимума эффективности абляции (потери массы мишени, коэффициента экстинкции коллоида) в сторону центра плазменного канала, визуализированного с помощью ПЗС камеры, положение которого зависит от пиковой мощности излучения.

2. Для анализа эффективности лазерной генерации золотых наночастиц при сопоставимых параметрах лазерных систем с различной длительностью импульса (субпико-, пико-, нс) был предложен и апробирован критерий сравнения (произведение объема коллоидного раствора на коэффициент экстинкции в области межзонных переходов) в пересчете на импульс и на единицу энергии излучения.

3. Наибольшая эффективность при сравнении субпико-, пико-, наносекундной лазерной генерации золотых наночастиц для длины волны в ближнем ИК-диапазоне и частоты следования импульсов 20 кГц при сопоставимых параметрах сканирования в жидкости наблюдается для наносекундной абляции, лимитируемой формированием субкритической эрозионной плазмы. Вместе с тем, эффективность на единицу энергии для пикосекундной генерации наночастиц, свободной от влияния нелинейных эффектов оказывается выше на 1-2 порядка, чем для наносекундной.

4. Разработан и апробирован эффективный способ инактивации биопленок Грам-положительных и Грам-отрицательных бактерий пищевых патогенов на основе метода прямого лазерного переноса (длина волны — 1064 нм, длительность - 100 нс, энергия в импульсе — 0.2 мДж) металлических пленок нанометровой

толщины с полимерной подложки в виде наночастиц серебра и меди (по сравнению с золотыми наночастицами) с высокой концентрацией (20-30 мкг/см²).

Список сокращений

НЧ	Наночастицы
нс	Наносекундный
фс	Фемтосекундный
пс	Пикосекундный
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп
ПЭМ	Просвечивающий электронный микроскоп
СЗМ	Сканирующий зондовый микроскоп
ПЭТ	Полиэтилентерефталат
NA	Числовая апертура
ЭДРС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
LIFT	Лазерно индуцированный прямой перенос
ДТМ	Двухтемпературная модель
УФ	Ультрафиолет
ИК	Инфракрасный
КОЕ	Колониеобразующие единицы
ДНК	Дезоксирибонуклеиновая кислота

Благодарности

В заключении хотела бы выразить огромную благодарность и искреннюю признательность моему научному руководителю Кудряшову Сергею Ивановичу за терпение, отзывчивость, поддержку и неоценимую помощь в проведении и написании работы.

Приношу глубокую благодарность моему научному консультанту Ионину Андрею Алексеевичу за ценные советы и замечания в работе над диссертацией.

Огромное спасибо всем сотрудникам лаборатории лазерной нанофизики и биомедицины и отделения Квантовой Радиофизики за поддержку и помощь в исследованиях.

Выражаю благодарность Толордаве Этери Ромеовне за проведение микробиологических исследований.

От всей души приношу благодарность своей семье и супругу за оказанную поддержку и понимание.

Литература

1. Mohanraj V.J., Chen Y. Nanoparticles - A review // *Trop. J. Pharm. Res.* 2007. Vol. 5, № 1. P. 561–573.
2. Tribelsky M.I. et al. Small Dielectric Spheres with High Refractive Index as New Multifunctional Elements for Optical Devices // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 1–7.
3. Liu X.X., Alù A. Subwavelength leaky-wave optical nanoantennas: Directive radiation from linear arrays of plasmonic nanoparticles // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. Vol. 82, № 14. P. 144305.
4. Nie S. et al. Spectroscopic Tags Using Dye-Embedded Nanoparticles and Surface-Enhanced Raman Scattering // *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75, № 22. P. 6171–6176.
5. Lee C., Zhang P. Facile synthesis of gelatin-protected silver nanoparticles for SERS applications // *J. Raman Spectrosc.* 2013. Vol. 44, № 6. P. 823–826.
6. Jun B.-H. et al. Multifunctional Silver-Embedded Magnetic Nanoparticles as SERS Nanoprobes and Their Applications // *Small.* 2010. Vol. 6, № 1. P. 119–125.
7. Balachandran Y.L. et al. Environmentally Friendly Preparation of Gold and Silver Nanoparticles for Sers Applications Using Biopolymer Pectin // *J. Appl. Spectrosc.* 2015. Vol. 81, № 6. P. 962–968.
8. Sharma P. et al. Gadolinium-Doped Silica Nanoparticles Encapsulating Indocyanine Green for Near Infrared and Magnetic Resonance Imaging // *Small.* 2012. Vol. 8, № 18. P. 2856–2868.
9. Gu L. et al. In vivo time-gated fluorescence imaging with biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4, № 1. P. 1–7.
10. Nesterov V.Y. et al. Laser fragmentation of silicon microparticles in liquids for solution of biophotonics problems // *Quantum Electron.* 2022. Vol. 52, № 2. P. 160–170.
11. Meng Y. et al. Water-soluble and biocompatible sono/photosensitizer nanoparticles for enhanced cancer therapy // *Nanomedicine.* 2010. Vol. 5, № 10. P. 1559–1569.
12. Rosenholm J.M. et al. Nanoparticles in targeted cancer therapy: mesoporous silica nanoparticles entering preclinical development stage // *Nanomedicine.* 2012. Vol. 7, № 1. P. 111–120.
13. Ohulchanskyy T.Y. et al. Organically modified silica nanoparticles with covalently incorporated photosensitizer for photodynamic therapy of cancer // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, № 9. P. 2835–2842.
14. Eroshova O.I. et al. Structural properties of silicon nanoparticles formed by pulsed laser ablation in liquid media // *Crystallogr. Reports* 2012 576. 2012. Vol. 57, № 6. P. 831–835.

15. Behzad F. et al. An overview of the plant-mediated green synthesis of noble metal nanoparticles for antibacterial applications // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. Vol. 94. P. 92–104.
16. Yuan Y. et al. TiO₂ nanoparticles co-doped with silver and nitrogen for antibacterial application // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. Vol. 10, № 8. P. 4868–4874.
17. Nastulyavichus A. et al. Antibacterial coatings of Se and Si nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 469. P. 220–225.
18. Jamkhande P.G. et al. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53. P. 101174.
19. Perminov P.A. et al. Creation of silicon nanocrystals using the laser ablation in liquid // *Laser Phys.* 2011. Vol. 21, № 4. P. 801–804.
20. Fojtik A., Henglein A. Laser ablation of films and suspended particles in a solvent: formation of cluster and colloid solutions // *BERICHTE-BUNSENGESELLSCHAFT FUR Phys. CHEMIE.* 1993. Vol. 97. P. 252–252.
21. Zhang D., Gökce B., Barcikowski S. Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117, № 5. P. 3990–4103.
22. Dolgaev S.I. et al. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 186, № 1–4. P. 546–551.
23. Kabashin A. V., Meunier M. Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94, № 12. P. 7941.
24. Petrov Y. V. et al. Hydrodynamic phenomena induced by laser ablation of metal into liquid // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 492. P. 285–297.
25. Inogamov N.A. et al. Laser Ablation: Physical Concepts and Applications (Review) // *High Temp.* 2020. Vol. 58, № 4. P. 632–646.
26. Shih C.-Y. et al. The effect of pulse duration on nanoparticle generation in pulsed laser ablation in liquids: insights from large-scale atomistic simulations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22, № 13. P. 7077–7099.
27. Stratakis E. et al. Laser writing of nanostructures on bulk Al via its ablation in liquids // *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20, № 10. P. 105303.
28. Nastulyavichus A.A. et al. Nanostructured steel for antibacterial applications // *Laser Phys. Lett.* 2020. Vol. 17, № 1. P. 016003.
29. Zavestovskaya I.N. Laser nanostructuring of materials surfaces // *Quantum Electron.* 2010. Vol. 40, № 11. P. 942–954.
30. Malinauskas M. et al. Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances //

- Phys. Rep. 2013. Vol. 533, № 1. P. 1–31.
31. Papadopoulos A. et al. Biomimetic Omnidirectional Antireflective Glass via Direct Ultrafast Laser Nanostructuring // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31, № 32. P. 1901123.
 32. Yang G.W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals // *Prog. Mater. Sci.* 2007. Vol. 52, № 4. P. 648–698.
 33. Zhang D., Gökce B., Barcikowski S. Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117, № 5. P. 3990–4103.
 34. Torrisi L., Restuccia N. Laser-Generated Au Nanoparticles for Bio-Medical Applications // *IRBM.* 2018. Vol. 39, № 5. P. 307–312.
 35. Kalus M.R. et al. Colloids created by light: Laser-generated nanoparticles for applications in biology and medicine // *Mater. Today Proc.* 2017. Vol. 4. P. S93–S100.
 36. Zhang J., Chaker M., Ma D. Pulsed laser ablation based synthesis of colloidal metal nanoparticles for catalytic applications // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 489. P. 138–149.
 37. Sajti C.L. et al. Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114, № 6. P. 2421–2427.
 38. Dittrich S. et al. Comparison of the productivity and ablation efficiency of different laser classes for laser ablation of gold in water and air // *Appl. Phys. A.* 2019. Vol. 125, № 6. P. 1–10.
 39. Schwenke A. et al. Influence of processing time on nanoparticle generation during picosecond-pulsed fundamental and second harmonic laser ablation of metals in tetrahydrofuran // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2011. Vol. 104, № 1. P. 77–82.
 40. Hamad A., Li L., Liu Z. A comparison of the characteristics of nanosecond, picosecond and femtosecond lasers generated Ag, TiO₂ and Au nanoparticles in deionised water // *Appl. Phys. A.* 2015. Vol. 120, № 4. P. 1247–1260.
 41. Riabinina D., Chaker M., Margot J. Dependence of gold nanoparticle production on pulse duration by laser ablation in liquid media // *Nanotechnology.* 2012. Vol. 23, № 13. P. 135603.
 42. Saraeva I.N. et al. Effect of fs/ps laser pulsewidth on ablation of metals and silicon in air and liquids, and on their nanoparticle yields // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 470. P. 1018–1034.
 43. Menéndez-Manjón A., Wagener P., Barcikowski S. Transfer-matrix method for efficient ablation by pulsed laser ablation and nanoparticle generation in liquids // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, № 12. P. 5108–5114.
 44. Maciulevičius M. et al. Pulsed-laser generation of gold nanoparticles with on-line surface plasmon resonance detection // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2013. Vol. 111, № 1. P. 289–295.
 45. Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с

- веществом (силовая оптика). 2015. 130 p.
46. Chichkov B.N. et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids // *Appl. Phys.* 1996. Vol. 63, № 2. P. 109–115.
 47. Tünnermann A. et al. Ablation of metals by ultrashort laser pulses // *JOSA B.* 1997. Vol. 14, № 10. P. 2716–2722.
 48. Linde D. von der, Schüler H. Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser–solid interaction // *JOSA B.* 1996. Vol. 13, № 1. P. 216–222.
 49. Wolf M., Aeschlimann M. Femtosekunden-Dynamik in Metallen — das kurze Leben heißer Elektronen // *Phys. Blätter.* 1998. Vol. 54, № 2. P. 145–148.
 50. Bäuerle D. *Laser processing and chemistry.* 2013.
 51. Anisimov S. I. Emission of electrons from the surface of metals induced by ultrashort laser pulses // *Sov. Phys. JETP.* 1974. Vol. 39. P. 375.
 52. Иногамов Н.А. et al. Лазерная абляция: физические представления и приложения (обзор) // *Теплофизика высоких температур.* 2020. Vol. 58, № 4. P. 689–706.
 53. Royon A. et al. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents // *Opt. Mater. Express.* 2011. Vol. 1, № 5. P. 866–882.
 54. Lahaye N.L. et al. The effect of laser pulse duration on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and detection limits in fs-LA-ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2013. Vol. 28, № 11. P. 1781–1787.
 55. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Samokhin A.A. Material surface ablation produced by ultrashort laser pulses // *Physics-Uspekhi.* 2017. Vol. 60, № 2. P. 149.
 56. Inogamov N.A. et al. Nanospallation induced by an ultrashort laser pulse // *J. Exp. Theor. Phys.* 2008. Vol. 107, № 1. P. 1–19.
 57. Zhakhovskii V. V., Inogamov N.A., Nishihara K. New mechanism of the formation of the nanorelief on a surface irradiated by a femtosecond laser pulse // *JETP Lett.* 2008 878. 2008. Vol. 87, № 8. P. 423–427.
 58. Ashitkov S.I. et al. Formation of nanocavities in the surface layer of an aluminum target irradiated by a femtosecond laser pulse // *JETP Lett.* 2012 954. 2012. Vol. 95, № 4. P. 176–181.
 59. Kudryashov S.I. et al. Single-shot femtosecond laser ablation of gold surface in air and isopropyl alcohol // *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 112, № 20. P. 203101.
 60. Lescoute E. et al. Experimental observations and modeling of nanoparticle formation in laser-produced expanding plasma // *Phys. Plasmas.* 2008. Vol. 15, № 6. P. 063507.
 61. Tam A.C., Park H.K., Grigoropoulos C.P. Laser cleaning of surface contaminants // *Appl. Surf. Sci.* 1998. Vol. 127–129. P. 721–725.

62. Le Harzic R. et al. Pulse width and energy influence on laser micromachining of metals in a range of 100 fs to 5 ps // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 249, № 1–4. P. 322–331.
63. Hamad AH. *High Energy and Short Pulse Lasers*. 2016.
64. M Stafe, A Marcu. *Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics, Theory and Applications* -. 2013. Vol. 53.
65. Momma C. et al. Short-pulse laser ablation of solid targets // *Opt. Commun.* 1996. Vol. 129, № 1–2. P. 134–142.
66. Jr. C.R.P. et al. Impulse coupling to targets in vacuum by KrF, HF, and CO₂ single-pulse lasers // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 64, № 3. P. 1083.
67. Krokhin O.N. High-temperature and plasma phenomena induced by laser radiation // *Phys. High Energy Density*. 1971. P. 278.
68. Kudryashov S.I. et al. Ultrasonic characterization of dry and wet nanosecond laser ablation of solids // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2018. Vol. 127. P. 1095–1100.
69. Kudryashov S.I., Zvorykin V.D. Microscale nanosecond laser-induced optical breakdown in water // *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 2008. Vol. 78, № 3. P. 036404.
70. Kudryashov S.I. et al. Nanosecond-Laser Generation of Nanoparticles in Liquids: From Ablation through Bubble Dynamics to Nanoparticle Yield // *Materials (Basel)*. 2019. Vol. 12, № 4. P. 562.
71. Inogamov N.A., Zhakhovsky V. V., Khokhlov V.A. Physical Processes Accompanying Laser Ablation in Liquid // *JETP Lett.* 2022. Vol. 115, № 1. P. 16–22.
72. Semaltianos N.G. Nanoparticles by Laser Ablation // *Crit. Rev. solid state Mater. Sci.* 2010. Vol. 35, № 2. P. 105–124.
73. Yan Z., Chrisey D.B. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanosstructure generation // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2012. Vol. 13, № 3. P. 204–223.
74. De Bonis A. et al. Dynamics of laser-induced bubble and nanoparticles generation during ultra-short laser ablation of Pd in liquid // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2013. Vol. 46, № 44. P. 445301.
75. Inogamov N., Zhakhovsky V., Khokhlov V. Laser ablation of metal into liquid: Near critical point phenomena and hydrodynamic instability // *AIP Conf. Proc.* 2018. Vol. 1979, № 1. P. 190001.
76. Saraeva I.N. et al. The effect of laser pulsewidth on the selenium nanoparticles mass yield // *Laser Phys. Lett.* 2019. Vol. 16, № 6. P. 066004.
77. Nastulyavichus A.A. et al. Femto-nanosecond laser ablation of gold target in liquid // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. Vol. 1692, № 1. P. 012010.
78. Kohsakowski S. et al. Target geometry and rigidity determines laser-induced cavitation bubble transport and nanoparticle productivity – a high-speed videography study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, № 24. P. 16585–16593.

79. Couairon A., Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media // *Phys. Rep.* 2007. Vol. 441, № 2–4. P. 47–189.
80. Butkus S. et al. Rapid microfabrication of transparent materials using filamented femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2014. Vol. 114, № 1. P. 81–90.
81. Potemkin F. V. et al. Laser control of filament-induced shock wave in water // *Laser Phys. Lett.* 2014. Vol. 11, № 10. P. 106001.
82. Point G. et al. Superfilamentation in air // *Phys. Rev. Lett.* 2014. Vol. 112, № 22. P. 223902.
83. Kasparian J. et al. White-light filaments for atmospheric analysis // *Science* (80-.). 2003. Vol. 301, № 5629. P. 61–64.
84. Potemkin F. V., Mareev E.I. Dynamics of multiple bubbles, excited by a femtosecond filament in water // *Laser Phys. Lett.* 2014. Vol. 12, № 1. P. 015405.
85. Yuan S. et al. Highly extended filaments in aqueous gold nano-particle colloids // *Sci. Reports* 2018 81. 2018. Vol. 8, № 1. P. 1–7.
86. Liu W. et al. Random deflection of the white light beam during self-focusing and filamentation of a femtosecond laser pulse in water // *Appl. Phys. B.* 2002. Vol. 75, № 4. P. 595–599.
87. Dubietis A. et al. Self-guided propagation of femtosecond light pulses in water // *Opt. Lett.* 2003. Vol. 28, № 14. P. 1269–1271.
88. Kolesik M., Wright E.M., Moloney J. V. Dynamic nonlinear X waves for femtosecond pulse propagation in water // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 92, № 25 I. P. 253901.
89. Liu W. et al. Intensity clamping of a femtosecond laser pulse in condensed matter // *Opt. Commun.* 2002. Vol. 202, № 1–3. P. 189–197.
90. Potemkin F. V. et al. Highly extended high density filaments in tight focusing geometry in water: from femtoseconds to microseconds // *New J. Phys.* 2015. Vol. 17, № 5. P. 053010.
91. Jukna V. et al. Acoustic wave generation by multifilamentation in water // *Conf. Lasers Electro-Optics (2016)*, Pap. JW2A.38. 2016. P. JW2A.38.
92. Wang H.-T. et al. Flat-plateau supercontinuum generation in liquid absorptive medium by femtosecond filamentation // *Opt. Lett.* 2010. Vol. 35, № 17. P. 2925–2927.
93. Liu F. et al. Laser filamentation induced bubbles and their motion in water // *Opt. Express.* 2016. Vol. 24, № 12. P. 13258–13263.
94. Amendola V., Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11, № 20. P. 3805–3821.
95. Zheng C., Shen H. Understanding nonlinear optical phenomenon for underwater material ablation by ultrafast laser with high pulse energy // *J. Manuf. Process.* 2021. Vol. 70. P. 331–340.
96. Hahn A., Barcikowski S., Chichkov B.N. Influences on Nanoparticle Production during Pulsed

- Laser Ablation // JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering. 2008. Vol. 3, № 2. P. 73–77.
97. Barcikowski S. et al. Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91, № 8. P. 083113.
 98. Lam J. et al. Dynamical study of bubble expansion following laser ablation in liquids // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 108, № 7. P. 074104.
 99. Amendola V., Meneghetti M. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, № 9. P. 3027–3046.
 100. Zeng H. et al. Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22, № 7. P. 1333–1353.
 101. Niu K.Y. et al. Morphology control of nanostructures via surface reaction of metal nanodroplets // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 28. P. 9814–9819.
 102. Zeng H. et al. Microstructure Control of Zn/ZnO Core/Shell Nanoparticles and Their Temperature-Dependent Blue Emissions // *J. Phys. Chem. B.* 2007. Vol. 111, № 51. P. 14311–14317.
 103. Zeng H. et al. Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 39. P. 18260–18266.
 104. Pronko P.P. et al. Thermophysical effects in laser processing of materials with picosecond and femtosecond pulses // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 78, № 10. P. 6233.
 105. Semaltianos N.G. et al. Laser ablation in water: A route to synthesize nanoparticles of titanium monoxide // *Chem. Phys. Lett.* 2010. Vol. 496, № 1–3. P. 113–116.
 106. Tsuji T., Kakita T., Tsuji M. Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 206, № 1–4. P. 314–320.
 107. Itina T.E. et al. Mechanisms of nanoparticle formation by short laser pulses // *Phot. Process. Microelectron. Photonics VI.* 2007. Vol. 6458. P. 385–392.
 108. Sakka T. et al. Laser ablation at solid–liquid interfaces: An approach from optical emission spectra // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112, № 19. P. 8645.
 109. Tsuji T. et al. Nanosecond time-resolved observations of laser ablation of silver in water // *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 2007. Vol. 46, № 4 A. P. 1533–1535.
 110. Nichols W.T., Sasaki T., Koshizaki N. Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 100, № 11. P. 114911.
 111. Zhigilei L. V., Kodali P.B.S., Garrison B.J. A microscopic view of laser ablation // *J. Phys. Chem. B.* 1998. Vol. 102, № 16. P. 2845–2853.

112. Бессонов Д.А. et al. Исследование особенностей применения короткого и ультракороткого импульсного лазерного излучения для прецизионной микрообработки материалов. Обзор и анализ // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2015. Vol. 81, № 1. P. 69–76.
113. Ionin A. et al. Milligram-per-second femtosecond laser production of Se nanoparticle inks and ink-jet printing of nanophotonic 2D-patterns // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 436. P. 662–669.
114. Ibrahimkuty S. et al. Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle x-ray scattering // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101, № 10. P. 103104.
115. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Seleznev L. V. Near-critical phase explosion promoting breakdown plasma ignition during laser ablation of graphite // *Phys. Rev. E.* 2010. Vol. 82, № 1. P. 016404.
116. Ivanov D.S. et al. Numerical Investigation of Ultrashort Laser-Ablative Synthesis of Metal Nanoparticles in Liquids Using the Atomistic-Continuum Model // *Molecules.* 2019. Vol. 25, № 1. P. 67.
117. Inogamov N.A. et al. Hydrodynamic and molecular-dynamics modeling of laser ablation in liquid: from surface melting till bubble formation // *Opt. Quantum Electron.* 2020. Vol. 52, № 2. P. 1–24.
118. Inogamov N.A., Zhakhovskii V. V., Khokhlov V.A. Dynamics of Gold Ablation into Water // *J. Exp. Theor. Phys.* 2018. Vol. 127, № 1. P. 79–106.
119. Казакевич В.С. et al. Влияние физико-химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Au в изолированном объеме // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* 2012. Vol. 14, № 4–1. P. 64–69.
120. Bozon-Verduraz F. et al. Production of nanoparticles by laser-induced ablation of metals in liquids // *Quantum Electron.* 2003. Vol. 33, № 8. P. 714–720.
121. González-Rubio G., Guerrero-Martínez A., Liz-Marzán L.M. Reshaping, Fragmentation, and Assembly of Gold Nanoparticles Assisted by Pulse Lasers // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49, № 4. P. 678–686.
122. Werner D. et al. Femtosecond laser-induced size reduction of aqueous gold nanoparticles: In situ and pump-probe spectroscopy investigations revealing coulomb explosion // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, № 17. P. 8503–8512.
123. Jeon J.W. et al. The Effect of Laser Pulse Widths on Laser—Ag Nanoparticle Interaction: Femto- to Nanosecond Lasers // *Appl. Sci.* 2018, Vol. 8, Page 112. 2018. Vol. 8, № 1. P. 112.
124. Scaramuzza S., Zerbetto M., Amendola V. Synthesis of Gold Nanoparticles in Liquid Environment by Laser Ablation with Geometrically Confined Configurations: Insights To

- Improve Size Control and Productivity // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120, № 17. P. 9453–9463.
125. Hastrup N., O'Connor G.M. Impact of laser wavelength on the emission of electrons and ions from thin gold films during femtosecond laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 302. P. 1–5.
126. Bubb D.M. et al. Size control of gold nanoparticles produced by laser ablation of thin films in an aqueous environment // *Chem. Phys. Lett.* 2013. Vol. 565. P. 65–68.
127. Kazakova Y. et al. Formation of nanoparticles from thin silver films under a liquid layer by single-shot nanosecond laser action // *Opt. Quantum Electron.* 2020. Vol. 52, № 2. P. 1–8.
128. Hastrup N., O'Connor G.M. Impact of wavelength dependent thermo-elastic laser ablation mechanism on the generation of nanoparticles from thin gold films // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101, № 26. P. 263107.
129. Nastulyavichus A.A. et al. Nanosecond-laser plasma-mediated generation of colloidal solutions from silver films of variable thickness: Colloidal optical density versus pre-determined ablated mass // *Opt. Laser Technol.* 2019. Vol. 111. P. 75–80.
130. Nastulyavichus A.A. et al. Novel approach of controllable stoichiometric fabrication of alloyed Au/Ag nanoparticles by nanosecond laser ablation of thin bi-layered films in water // *Laser Phys. Lett.* 2019. Vol. 16, № 9.
131. G Nikov al R. et al. Formation of bimetallic nanoparticles by pulsed laser ablation of multicomponent thin films in water // *18th Int. Sch. Quantum Electron. Laser Phys. Appl.* 2015. Vol. 9447, № 8. P. 151–157.
132. Shih C.-Y. et al. Limited Elemental Mixing in Nanoparticles Generated by Ultrashort Pulse Laser Ablation of AgCu Bilayer Thin Films in a Liquid Environment: Atomistic Modeling and Experiments // *J. Phys. Chem. C*. 2021. Vol. 3, № 125. P. 2132–2155.
133. Rouleau C.M. et al. Nanoparticle generation and transport resulting from femtosecond laser ablation of ultrathin metal films: Time-resolved measurements and molecular dynamics simulations // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, № 19. P. 193106.
134. Shih C.Y. et al. Atomistic modeling of nanoparticle generation in short pulse laser ablation of thin metal films in water // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 489. P. 3–17.
135. Bezhanov S.G., Kanavin A.P., Uryupin S.A. Thermal ablation of an aluminium film upon absorption of a femtosecond laser pulse // *Quantum Electron.* 2016. Vol. 46, № 2. P. 119–124.
136. Bulgakova N.M. et al. Pulsed laser ablation of solids and critical phenomena // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 197–198. P. 96–99.
137. Brown L.S., Kibble T.W.B. Interaction of Intense Laser Beams with Electrons // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 133, № 3A. P. A705.
138. Zhang K. et al. Pulse Duration and Wavelength Effects of Laser Ablation on the Oxidation,

- Hydrolysis, and Aging of Aluminum Nanoparticles in Water // *Nanomater.* 2019, Vol. 9, Page 767. 2019. Vol. 9, № 5. P. 767.
139. Mahdiah M.H., Fattahi B. Size properties of colloidal nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation and studying the effects of liquid medium and laser fluence // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 329. P. 47–57.
 140. Elsayed K.A. et al. Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid // *Opt. Laser Technol.* 2013. Vol. 45, № 1. P. 495–502.
 141. Sobhan M.A. et al. Ultrafast laser ablative generation of gold nanoparticles: the influence of pulse energy, repetition frequency and spot size // *J. Nanoparticle Res.* 2010. Vol. 12, № 8. P. 2831–2842.
 142. Amer M.S. et al. Femtosecond versus nanosecond laser machining: comparison of induced stresses and structural changes in silicon wafers // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 242, № 1–2. P. 162–167.
 143. Stasic J. et al. Focusing geometry-induced size tailoring of silver nanoparticles obtained by laser ablation in water // *Laser Phys.* 2014. Vol. 24, № 10. P. 106005.
 144. Gökce B., Streubel R., Barcikowski S. Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids // *Opt. Lett.* 2016. Vol. 41, № 7. P. 1486–1489.
 145. Asahi T. et al. Strategies to harvest the unique properties of laser-generated nanomaterials in biomedical and energy applications // *Appl. Surf. Sci.* 2015. № 348. P. 1–3.
 146. Messina G.C. et al. Pulsed laser ablation of a continuously-fed wire in liquid flow for high-yield production of silver nanoparticles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, № 9. P. 3093–3098.
 147. Bärsch N. et al. Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone // *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20, № 44. P. 445603.
 148. Nichols W.T., Sasaki T., Koshizaki N. Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 100, № 11. P. 114912.
 149. Besner S., Kabashin A. V., Meunier M. Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water // *Appl. Phys. A.* 2007. Vol. 88, № 2. P. 269–272.
 150. Braudy R.S. Laser Writing // *Proc. IEEE.* 1969. Vol. 57, № 10. P. 1771–1772.
 151. Siryj B.W., Levene M.L., Scott R.D. Material Transfer Recording // *Appl. Opt.* 1970. Vol. 9, № 10. P. 2260–2265.
 152. Bohandy J., Kim B.F., Adrian F.J. Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 60, № 4. P. 1538.

153. Serra P., Piqué A. Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications // *Adv. Mater. Technol.* 2019. Vol. 4, № 1. P. 1800099.
154. Nasibov A.S., Bagramov V.G., Berezhnoi K. V. Direct laser printing using viscous printer's ink // *Quantum Electron.* 2006. Vol. 36, № 2. P. 159–162.
155. Adrian F.J. et al. A study of the mechanism of metal deposition by the laser-induced forward transfer process // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Process. Phenom.* 1998. Vol. 5, № 5. P. 1490.
156. Ivanova E.P. et al. Natural Bactericidal Surfaces: Mechanical Rupture of *Pseudomonas aeruginosa* Cells by Cicada Wings // *Small.* 2012. Vol. 8, № 16. P. 2489–2494.
157. Ivanova E.P. et al. Bactericidal activity of black silicon // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4, № 1. P. 1–7.
158. Wang X. et al. A bactericidal microfluidic device constructed using nano-textured black silicon // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 31. P. 26300–26306.
159. Platania V. et al. Antibacterial Effect of Colloidal Suspensions Varying in Silver Nanoparticles and Ions Concentrations // *Nanomaterials.* 2021. Vol. 12, № 1. P. 31.
160. Grade S. et al. Alloying colloidal silver nanoparticles with gold disproportionally controls antibacterial and toxic effects // *Gold Bull.* 2014. Vol. 47, № 1–2. P. 83–93.
161. Zonaro E. et al. Biogenic selenium and tellurium nanoparticles synthesized by environmental microbial isolates efficaciously inhibit bacterial planktonic cultures and biofilms // *Front. Microbiol.* 2015. Vol. 6, № MAY. P. 584.
162. Blunk B. et al. Use of nanosensor technology to investigate biofilm formation and resulting malodour in washing machines // *Access Microbiol.* 2019. Vol. 1, № 1A. P. 238.
163. Choi O., Hu Z. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria // *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42, № 12. P. 4583–4588.
164. Sweet M.J., Chesser A., Singleton I. Review: Metal-Based Nanoparticles; Size, Function, and Areas for Advancement in Applied Microbiology // *Adv. Appl. Microbiol.* 2012. Vol. 80. P. 113–142.
165. Яманова Р. Р., Николаенко Г. Р. О применении наночастиц серебра в легкой промышленности // *Вестник Казанского технологического университета.* 2013. Vol. 22, № 16. P. 39–41.
166. Antsiferova A.A. et al. Kinetics of Silver Accumulation in Tissues of Laboratory Mice after Long-Term Oral Administration of Silver Nanoparticles // *Nanomaterials.* 2021. Vol. 11, № 12. P. 3204.
167. Ruparelia J.P. et al. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles // *Acta Biomater.* 2008. Vol. 4, № 3. P. 707–716.

168. Cioffi N. et al. Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17, № 21. P. 5255–5262.
169. Babushkina I. V. et al. comparative study of antibacterial action of iron and copper nanoparticles on clinical staphylococcus aureus strains // *respirology.* 2010. Vol. 6, № 1. P. 011–014.
170. Helmlinger J. et al. Silver nanoparticles with different size and shape: equal cytotoxicity, but different antibacterial effects // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 22. P. 18490–18501.
171. Spallholz J.E. On the nature of selenium toxicity and carcinostatic activity // *Free Radic. Biol. Med.* 1994. Vol. 17, № 1. P. 45–64.
172. Piętka-Ottlik M. et al. New Organoselenium Compounds Active against Pathogenic Bacteria, Fungi and Viruses // *Chem. Pharm. Bull.* 2008. Vol. 56, № 10. P. 1423–1427.
173. Ramos J.F., Webster T.J. Cytotoxicity of selenium nanoparticles in rat dermal fibroblasts // *Int. J. Nanomedicine.* 2012. Vol. 7. P. 3907.
174. Vasilache V. et al. Nanoparticles applications for improving the food safety and food processing // *7th Int. Conf. Mater. Sci. Eng. Braşov.* 2011. P. 24–26.
175. Haghghi F. et al. Antifungal Activity of TiO₂ nanoparticles and EDTA on *Candida albicans* Biofilms Related papers // *Infect. Epidemiol. Microbiol.* 2013. Vol. 1, № 1. P. 33–38.
176. Singh N., Rajwade J., Paknikar K.M. Transcriptome analysis of silver nanoparticles treated *Staphylococcus aureus* reveals potential targets for biofilm inhibition // *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2019. Vol. 175. P. 487–497.
177. Mohanta Y.K. et al. Anti-biofilm and Antibacterial Activities of Silver Nanoparticles Synthesized by the Reducing Activity of Phytoconstituents Present in the Indian Medicinal Plants // *Front. Microbiol.* 2020. Vol. 11. P. 1143.
178. Taran M., Rad M., Alavi M. Antibacterial activity of copper oxide (CuO) nanoparticles biosynthesized by *Bacillus* sp. FU4: optimization of experiment design // *Pharm. Sci.* 2017. Vol. 206, № 3. P. 198–206.
179. Hayat S. et al. In vitro antibiofilm and anti-adhesion effects of magnesium oxide nanoparticles against antibiotic resistant bacteria // *Microbiol. Immunol.* 2018. Vol. 62, № 4. P. 211–220.
180. Blecher K., Nasir A., Friedman A. The growing role of nanotechnology in combating infectious disease // *Virulence.* 2011. Vol. 2, № 5. P. 395–401.
181. Jalal R. et al. ZnO nanofluids: Green synthesis, characterization, and antibacterial activity // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 121, № 1–2. P. 198–201.
182. Zhang L. et al. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids) // *J. Nanoparticle Res.* 2006 93. 2006. Vol. 9, № 3. P. 479–489.
183. Yu J. et al. Synthesis, characterization, antimicrobial activity and mechanism of a novel

- hydroxyapatite whisker/nano zinc oxide biomaterial // *Biomed. Mater.* 2014. Vol. 10, № 1. P. 015001.
184. Leung Y.H. et al. Mechanisms of Antibacterial Activity of MgO: Non-ROS Mediated Toxicity of MgO Nanoparticles Towards *Escherichia coli* // *Small*. 2014. Vol. 10, № 6. P. 1171–1183.
185. Neuenschwander B. et al. Surface Structuring with Ultra-short Laser Pulses: Basics, Limitations and Needs for High Throughput // *Phys. Procedia*. 2014. Vol. 56, № C. P. 1047–1058.
186. Bezhanov S.G. et al. Femtosecond laser induced nanostructuring of aluminum films of variable thickness // *Laser Phys. Lett.* 2017. Vol. 15, № 1. P. 015901.
187. Ratautas K. et al. Nanoparticle formation after nanosecond-laser irradiation of thin gold films // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112, № 1. P. 013108.
188. Elango K. et al. Studies on ultra-short pulsed laser shock peening of stainless-steel in different confinement media // *Surf. Coatings Technol.* 2020. Vol. 397. P. 125988.
189. Nath P., Chopra K.L. Thermal conductivity of copper films // *Thin Solid Films*. 1974. Vol. 20, № 1. P. 53–62.
190. Hastrup N., O'Connor G.M. The influence of thin film grain size on the size of nanoparticles generated during UV femtosecond laser ablation of thin gold films // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 278. P. 86–91.