

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора физико-математических наук

Петрова Юрия Васильевича

на диссертацию Настулявичус Алены Александровны

**«Генерация наночастиц металлов подгруппы меди лазерным излучением и их
антибактериальное применение»,**

представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – Лазерная физика

Диссертационная работа А.А. Настулявичус посвящена экспериментальному исследованию эффективности лазерной генерации коллоидных наночастиц золота и разработке методов инактивации бактериальных биопленок пищевых и клинических патогенов на основе наночастиц металлов подгруппы меди. Метод лазерной абляции в жидкости является весьма перспективным для наработки коллоидных наночастиц, но в силу сложности процесса и влияния ряда факторов, таких как плазма, кавитационные пузыри, механизмы такой абляции остаются не до конца исследованными. Для высокоэффективной лазерной генерации наночастиц требуется установление происходящих физических процессов и определение оптимальных режимов наработки частиц. В связи с этим задача исследования эффективности генерации коллоидных наночастиц является очень актуальной.

В диссертационной работе были предложены критерии эффективности генерации наночастиц, основанные на использовании коэффициента экстинкции аблированного вещества в жидкости в области межзонных переходов и потери массы абляционной мишени. Показано хорошее совпадение массы аблированного вещества как при определении экстинкции, так и при непосредственном взвешивании мишени. Учитывая при этом значительное преимущество технически более простого оптического метода нахождения экстинкции, в диссертации получен хороший практический критерий эффективности генерации наночастиц. В диссертации предложен также критерий энергетической эффективности производства наночастиц. Изучение образцов после лазерного воздействия проводилось посредством оптической спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, метода динамического рассеяния света, измерений потери массы. В работе создавались коллоидные наночастицы золота из объемной мишени и тонких пленок с поверхностью оптического качества при

сопоставимых параметрах сканирования и одинаковой фокусировке в диапазоне длительностей от субпико- до наносекунд.

В работе показана возможность применения универсального размерного соотношения для абляционного потока массы в газах, обусловленного субкритической эрозионной плазмой, с учетом площади абляционной области при абляции в жидкости.

Для эффективной инактивации бактериальных пленок был предложен метод прямого лазерного переноса наночастиц металлов подгруппы меди непосредственно на бактерии сверху. Наночастицы серебра и меди, осажденные с помощью этого метода с высокой дозой (до 30 мкг/см²), показали высокую антибактериальную эффективность.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа содержит 128 страниц печатного текста, 58 рисунков и 3 таблицы. Библиография включает 190 наименований.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертации, приводятся основные цели и задачи работы, методы исследований, а также представлена научная новизна, сформулированы защищаемые положения и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор имеющихся статей по тематике лазерной генерации наночастиц. Рассмотрены основные стадии взаимодействия лазерного излучения с металлами для разных длительностей, а также основные механизмы генерации наночастиц в жидкости для разных длительностей лазерного излучения и влияние параметров лазера на эффективность генерации наночастиц. Рассмотрены методы борьбы с бактериями на основе наночастиц и наноструктур. Обзор литературы очень подробный и охватывающий, уже его чтение должно представлять большое подспорье для изучающих предмет диссертационного исследования.

Во второй главе приведено описание используемых экспериментальных установок и методик исследований. Они относятся к числу самых современных в рассматриваемой области исследования.

В третьей главе приведены результаты по исследованию эффективности генерации коллоидных наночастиц золота из объемной мишени и тонких пленок в дистиллированной воде ИК-лазерными импульсами в диапазоне субпико-, пико-, наносекундных длительностей. Было показано, что наибольшая эффективность при объемной мишени 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. Еще более существенное, на 2-3 порядка, увеличение энергоэффективности пикосекундной генерации по сравнению с наносекундной, наблюдалось для мишеней в виде тонких металлических пленок. С увеличением энергии в импульсе наблюдается уменьшение энергоэффективности генерации наночастиц. Примечательно, что в отличие от сухой абляции, где существует максимум эффективности удаления вещества на единицу энергии, для потери массы при абляции в жидкость при тех же условиях отчетливого максимума не наблюдается. Показано, что при увеличении числа импульсов в точку эффективность генерации наночастиц уменьшается как для объемных мишеней, так и для тонких пленок.. Проведенные исследования эффективности генерации наночастиц позволяют искать оптимальные пути их производства и избегать непроизводительных энергетических и временных затрат. К числу таких исследований оптимальных режимов генерации наночастиц следует отнести и проведенное изучение эффективности генерации в зависимости от положения геометрического фокуса излучения относительно мишени для пико- и субпикосекундных лазерных импульсов. Показано смещение максимума эффективности генерации золотых наночастиц для таких ультракоротких лазерных импульсов в сторону центра плазменного канала.

В четвертой главе приведены результаты исследований антибактериальных свойств наночастиц металлов подгруппы меди. Покрытия на основе коллоидных наночастиц серебра показали неплохой антибактериальный эффект по отношению к бактериальной культуре золотистого стафилококка в планктонной форме. В связи с низкой эффективностью коллоидных наночастиц на бактериальные биопленки, в работе был предложен метод на основе прямого лазерного переноса наночастиц металлов подгруппы меди непосредственно на поверхность биопленки сверху. Наночастицы серебра и меди показали хорошую антибактериальную активность (снижение на 7-8 порядков изначальной концентрации бактерий).

В заключении приведены основные результаты работы и выводы.

Защищаемые положения являются обоснованными. Основные результаты исследований имеют высокую степень новизны, так как было проведено систематическое исследование влияния параметров лазерного излучения (длительности, энергии) и свойств мишени (объемный металл, тонкие пленки) на эффективность генерации золотых наночастиц с использованием оптического критерия (коэффициента экстинкции в области межзонных переходов) с подтверждением полученных данных путем измерения потери

массы. Исследована эффективность биологического воздействия производимых наночастиц благородных металлов.

Результаты работы являются достоверными, были представлены на ряде международных конференций и на семинарах ОКРФ ФИАН. По результатам диссертации было опубликовано 7 работ в рецензируемых научных журналах и 1 патент.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

На стр. 17 некорректно сказано, что внешние электроны в металле можно считать свободными, т.к. они слабо связаны с кристаллической решеткой. На самом деле энергия связи их – все те же электрон-вольты.

Здесь же сказано, что модель Друде для оптических характеристик металлов применима при условии, что интенсивность лазерных импульсов достаточно мала, чтобы температура электронов оставалась ниже температуры Ферми. В действительности для рассматриваемых в диссертации металлов (золота, серебра, меди) возникает существенно более ограничительное условие малости температуры электронов с температурой, соответствующей энергии межзонных переходов.

На стр. 21 некорректно сказано: «При взаимодействии наносекундного лазерного излучения с материалом поверхность мишени будет нагреваться до точки плавления и затем до температуры испарения.». Испарение жидкости происходит при любой температуре.

В подписи к Рис 3.15 указано ошибочное выражение для приведенного коэффициента экстинкции.

На стр. 86 сказано, что пороги абляции демонстрируют монотонный рост с увеличением толщины пленки из-за увеличения глубины энерговыведения для более толстой пленки золота в результате теплопроводности и что, кроме того, пороговая плотность начинает увеличиваться с увеличением толщины пленки из-за появления градиента температуры в направлении, нормальном к поверхности пленки. На самом деле теплопроводность как раз и возникает из-за градиента температуры.

Особо следует отметить значительное число грамматических и пунктуационных неточностей в тексте диссертации.

Отмеченные недостатки не уменьшают научной значимости результатов, представленных в диссертации, и не снижают ее общей положительной оценки.

Диссертационная работа «Генерация наночастиц металлов подгруппы меди лазерным излучением и их антибактериальное применение» является законченным научным исследованием. По тематике она соответствует заявленной специальности и удовлетворяет требованиям действующего положения о присуждении ученых степеней № 842, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, а ее автор Настулявичус Алена Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – Лазерная физика.

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник сектора лазеров и плазмы Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН (ИТФ им. Л.Д. Ландау РАН)

доктор физико-математических наук



Юрий Васильевич Петров

«_20_»_сентября_2022 г.

Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН

142432, Российская Федерация, Московская область,

г. Черноголовка, просп. Академика Семенова, д. 1А

Тел. 8-926- 853-49-96

e-mail: uvp49@mail.ru

Подпись Петрова Юрия Васильевича заверяю:

Ученый секретарь ИТФ им. Л.Д. Ландау РАН

кандидат химических наук



Сергей Александрович Крашаков

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

1. Ромашевский, С.А., Хохлов, В.А., Ашитков, С.И., Жаховский, В.В., Иногамов, Н.А., Комаров, П.С., Паршиков, А.Н., Петров, Ю.В., Струлева, Е.В., Цыганков, П.А. Фемтосекундное лазерное воздействие на многослойную наноструктуру металл-металл//Письма в ЖЭТФ, 113 (5), 311-319 (2021)
2. Khokhlov, V.A., Ashitkov, S.I., Inogamov, N.A., Komarov, P.S., Parshikov, A.N., Petrov, Yu.V., Romashevskii, S.A., Struleva, E.V., Tsygankov, P.A., Zhakhovsky, V.V. Laser ablation of a multilayer target with layers of nanometer thickness // J. Phys.: Conf. Ser. 1787, 012022 (2021)
3. Иногамов, Н.А., Петров, Ю.В., Хохлов, В.А., Жаховский, В.В. Лазерная абляция: Физические представления и приложения (обзор)//Теплофизика высоких температур, 58(4), 689-706 (2020)
4. Inogamov, N.A., Khokhlov, V.A., Petrov, Yu.V., Zhakhovsky, V.V. Hydrodynamic and molecular-dynamics modeling of laser ablation in liquid: from surface melting till bubble formation// Optical and Quantum Electronics, 52(2), art. 631-24 (2020)
5. Petrov, Y. V., Inogamov, N. A., Zhakhovsky, V. V., Khokhlov, V. A. Condensation of laser-produced gold plasma during expansion and cooling in a water environment// Contributions to Plasma Physics, 59(6), e201800180. (2019)
6. Petrov, Y.V., Khokhlov, V.A., Zhakhovsky, V.V., Inogamov, N.A. Laser ablation in liquid// In Journal of Physics: Conference Series, 1556 (1), 012002. IOP Publishing, (2020)
7. Petrov, Y.V., Inogamov, N.A., Zhakhovsky, V.V., Khokhlov, V.A. Condensation of laser-produced gold plasma during expansion and cooling in a water environment// Contributions to Plasma Physics, 59(6):e201800180 (2019)
8. Petrov, Yu.V., Khokhlov, V.A., Zhakhovsky, V.V., Inogamov, N.A. Hydrodynamic phenomena induced by laser ablation of metal into liquid//Applied Surface Science 492, 285-297 (2019)