

УДК 620.3

## ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКОСТЯХ: КЛЮЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ ЛАЗЕРНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ

© 2023 г. А. А. Настулявичус<sup>1</sup>, \*, С. И. Кудряшов<sup>1</sup>, А. М. Емельяненко<sup>2</sup>, Л. Б. Бойнович<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп., 53, корп. 1, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: nastulyavichusaa@lebedev.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

Рассмотрены процессы лазерного диспергирования материалов в жидкостях для высокопроизводительной генерации коллоидных наночастиц и различные лазерные, а также материальные параметры, влияющие на этот процесс. На примере лазерной абляции в дистиллированной воде химически-инертного модельного материала (золото) без использования химических стабилизаторов с помощью оптического и массового критериев сравниваются эффективности и эргономичности генерации коллоидных наночастиц с использованием лазерных систем с нано-, пико- и фемто-секундной длительностями импульса. Проводится разностороннее сравнение основных характеристик золотых, а также серебряных наночастиц, полученных абляцией в воде с использованием импульсного лазерного излучения различной длительности. Обсуждаются типы коллоидных взаимодействий между наночастицами в водных средах и приводится анализ вклада структурных и ионно-электростатических взаимодействий в долговременную устойчивость дисперсий золотых и серебряных наночастиц.

DOI: 10.31857/S0023291223600037, EDN: UUQLIQ

### ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы являются основным строительным блоком современных нанотехнологий. Благодаря квантовым и поверхностным эффектам они обладают различными уникальными свойствами, и поэтому используются в качестве наноматериалов во многих областях науки и техники [1, 2]. В частности, они нашли широкое применение в качестве функциональных компонентов субволновых оптических устройств [3–5], сенсорных подложек для поверхностно-усиленной спектроскопии [6–11], систем биологической маркировки и зондирования [12–14], терагностики [15–19] и антибактериальных агентов [20–25].

Наряду с другими способами генерации растворов коллоидных наночастиц – химического восстановления [26–29], осаждения [30–32], гидролиза [33, 34], золь–гель метода [35–40], гидротермального синтеза [41–43], лазерная абляция в жидкости является одним из наиболее перспективных масштабируемых методов получения химически чистых наночастиц и рассматривается, как экологически чистый процесс [44–51]. Актуальность

и перспективность данного метода обусловлена простотой процесса, возможностью использования разных мишеней и жидкостей, чистотой продуктов абляции; кроме того, жидкость является удобной средой для сбора продуктов абляции [10].

Представленная работа является комбинацией анализа имеющихся в литературе работ по изучению влияния разных лазерных параметров на генерацию наночастиц в жидкости, с экспериментальным исследованием, направленным на восполнение имеющихся в литературе пробелов по свойствам генерируемых дисперсий. Первая часть данной работы была вызвана необходимостью систематизации многочисленных представленных в литературе данных, в том числе по производительности генерации наночастиц в зависимости от параметров лазерной обработки. Вторая часть позволяет, на основе анализа физических процессов, протекающих при лазерной генерации частиц, с одной стороны, и исследования физико-химических параметров получаемых нанодисперсий, с другой стороны, подобрать оптимальные методы получения наночастиц/дисперсий для решения тех или иных задач.

**ЛАЗЕРНО-АБЛЯЦИОННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ  
ДИСПЕРСНЫХ НАНОЧАСТИЦ  
В ЖИДКОСТИ**

*Основные стадии лазерной абляции в жидкости*

На данный момент в литературе имеются сведения о достижении высокой производительности лазерно-абляционной генерации наночастиц в жидких средах – порядка г/ч [52–54]. При этом, рассматриваются различные мишени: от объемных материалов до тонких пленок. Кроме того, были получены частицы разных типов и материалов (металлы, диэлектрики, и т.п.), что позволяет проводить широкие лабораторные исследования по применению наноматериалов в различных, указанных выше, важных технологических направлениях. Тем не менее, в большинстве представленных в литературе работ не проводилось направленная оптимизации процесса получения частиц, а полученные наночастицы характеризовались довольно ограниченным кругом методов. В то же время, многообразие параметров лазерной обработки (длина волны, энергия, длительность и частота следования лазерных импульсов, глубина погружения источника абляции и его движение относительно жидкости) и типов жидких сред позволяет проводить такую оптимизацию на основе детальной характеристики получаемых частиц.

Следует выделить основные физические стадии, последовательно определяющие ход лазерной абляции в жидкостях с генерацией наночастиц и формированием дисперсий.

- 1) Транспортировка лазерного излучения к поверхности твердой мишени, которая может осложняться формированием абляционной плазмы и плазменным экранированием при использовании (суб)наносекундных лазерных импульсов [55–58], или нелинейной фокусировкой и филаментацией фемто- и пикосекундных лазерных импульсов [55, 59–61].

- 2) Поглощение излучения электронной подсистемой, перенос энергии к решетке, фазовый переход в высокотемпературные состояния расплава [62, 63].

- 3) Выброс абляционного факела в виде парокapельной смеси [64], имеющий наносекундную или субнаносекундную длительность. Отметим, что парокapельная смесь в случае наносекундных (нс) лазерных импульсов подвергается оптическому пробою, с формированием экранирующей субкритической плазмы [64]. Как было показано в литературе, такая плазма самосогласованно контролирует долю проходящей к мишени энергии излучения и определяет поток с поверхности мишени низкомолекулярных продуктов абляции [64], без учета микрокапельной фракции [65–67].

- 4) Эволюция (суб)миллиметрового парового пузыря над поверхностью области абляции, от

роста пузыря до его коллапса, (суб)миллисекундной длительности [68–71].

В настоящее время наиболее хорошо изучен эффект частоты следования лазерных импульсов  $f \sim 1-10^7$  Гц, который в сочетании со скоростью сканирования лазерного луча по поверхности мишени  $v \sim 1-10^9$  мкм/с определяет сдвиг луча на поверхности от импульса к импульсу  $\Delta \approx v/f$ . Если сдвиг  $\Delta$  оказывается существенно меньше размеров фокального пятна на поверхности, возможно экранирующее влияние из-за вторичного поглощения наночастиц, сформированных предыдущими импульсами [52]. Если же сдвиг оказывается при этом меньше размеров парового пузыря, то рефракция/рассеяние излучения на пузыре искажает распределение энергии излучения на поверхности и уменьшает эффективность абляции [72].

Другие эффекты лазерного излучения при лазерной абляции в жидкостях являются относительно слабоизученными и либо материально-зависимыми (длина волны), либо тривиальными (больше средняя мощность излучения – выше эффективность абляции [72, 73]). В то же время, очень важным лазерным параметром является длительность импульсов излучения, которая для большинства актуальных и доступных лазерных систем варьируется на много порядков величины – от десятков фемтосекунд до сотен наносекунд, определяя, в частности, особенности передачи энергии лазерного излучения к поверхности мишени (стадия 1, см. выше). В литературных источниках, в которых при абляции мишеней одинаковых материалов – например, золота, сравниваются лазерные системы с разными длительностями от фемтосекундных до наносекундных, данные сильно разнятся. При этом, в одних работах говорится о лучшей производительности генерации коллоидных наночастиц для пикосекундных [74], в других – для наносекундных лазерных импульсов [73]. Здесь также надо учесть, что для рассматриваемых лазерных систем отличаются не только длительности импульсов, но и их длины волны, энергии, частоты следования и фокусировки, а также иногда и объемы наработки дисперсии наночастиц [55]. Соответственно, в плане оптимизации и масштабирования генерации коллоидных наночастиц встает проблема корректного сравнения результатов экспериментов при разных лазерных и материальных условиях проведения исследований.

*Подходы к оценке концентрации коллоидных наночастиц в жидкостях*

Ввиду большого количества коллоидных наночастиц  $n \sim 10^3-10^6$  с характерным размером  $R \sim 100$  нм (меньшего размера – в  $1/R^3$  раз больше), генерируемых даже за один лазерный импульс с относительно низкой энергией ( $1-10^3$  мкДж), не-

посредственный подсчет числа частиц, как правило, практически невозможен и используются макроскопические методы оценки этого числа.

К их числу относится довольно удобный, экспрессный метод измерения коэффициента оптического пропускания дисперсии наночастиц  $T_{col}$ , что позволяет характеризовать коллоидные наночастицы либо оптической плотностью  $OD = \lg(T_0/T_{col})$ , либо коэффициентом экстинкции, определяемым совместным вкладом поглощения и рассеяния  $k = \ln(T_0/T_{col})/d$ , где  $T_0$  – коэффициент пропускания кюветы с чистой дисперсионной средой, а  $d$  – ее ширина вдоль оптической оси. В общем случае, оптическая плотность и коэффициент экстинкции являются относительными характеристиками концентрации коллоидных наночастиц, однако, если присутствуют наночастицы только одного химического и структурно – фазового типа, возможно определение общей массы наночастиц в растворе,  $M_{opt}$ , при измерении коэффициента экстинкции в области межзонных переходов (МЗП) материала. Действительно, в отличие от металлического (внутризонного) поглощения свободных электронов [72], в спектральной области межзонных переходов сильно локализованных  $d$  – электронов в зону проводимости их размер не оказывает влияния на коэффициент экстинкции вплоть до нанометровых размеров. В этом случае сильное межзонное поглощение доминирует на плазмонными эффектами поглощения и рассеяния (в случае металлических наночастиц) и измеряемый коэффициент экстинкции может сопоставляться непосредственно с коэффициентом поглощения в области МЗП, а их отношение характеризует удельную плотность материала  $\rho_{col}$  в растворе в сравнении с плотностью материала  $\rho_0$ . Для известного объема дисперсии  $V$  получается общая масса наночастиц  $M_{opt} = \rho_{col}V$ , распределение которой по наночастицам разных размеров требует привлечения дополнительных методов – например, метода динамического рассеяния света наночастицами [55, 75, 76].

Между тем, при лазерной генерации наночастиц только одного химического типа, то есть, в отсутствие химических реакций присоединения в растворе, применяется также массовый критерий производительности – потеря массы образца аблируемого материала [55, 73] или масса наработанного высушенного коллоида [52, 74]. Первый подход является удобным, но непрямым (часть аблированного материала в виде крупных, микронных частиц может быстро подвергнуться седиментации [77, 78]), тогда как второй непосредственно характеризует общую массу наночастиц в растворе, но менее удобен. В целом, массовый критерий является дополнительным к оптическому, и их совместное использование позволяет ми-

нимизировать артефакты в оценке концентрации наработанных коллоидных наночастиц.

Наконец, при лазерной абляции, помимо экспозиции (числа лазерных импульсов, затраченных на генерацию частиц) очень важную роль играет энергия лазерных импульсов [52, 79–81], которая для разных лазерных систем может варьироваться в довольно широких пределах – от мкДж (фемтосекундные/пикосекундные лазеры) [82] до Дж (наносекундные лазеры) – и поэтому является одним из важных факторов масштабирования производства коллоидных наночастиц в жидкостях лазерно – абляционным методом [52]. Поэтому, производительность наработки наночастиц – по оптическому или массовому критерию – обычно пересчитывается на один импульс [55], а также нормируется на энергию лазерного импульса (критерий эргономичности [83]). Эргономичность характеризует энергозатраты на генерацию фиксированных количества или массы наночастиц [83] и поэтому отражает оптимальность выбранных режимов. Кроме того, эргономичность также характеризует масштабируемость процесса с ростом энергии лазерных импульсов путем увеличения локальной плотности энергии при фиксированной фокусировке на поверхности материала или увеличения области фокусировки лазерного излучения при фиксированной локальной плотности энергии. Только одна из этих возможностей оказывается оптимальной (например, для наносекундных лазерных импульсов). В некоторых случаях – например, для ультракоротких лазерных импульсов – возможность увеличения энергии ограничена нелинейной самофокусировкой [84] или нелинейной ионизацией (пробоем) среды [85–87]. В данной работе на примере золота и серебра в водной среде, как модельных химически-инертных материалов, дающих при лазерной абляции наночастицы только одного химического типа (металлическое золото или серебро соответственно), представлены возможности разных типичных – фемто-, пико- и наносекундных лазерных систем – при лазерно-абляционном получении дисперсий наночастиц в воде. В такой системе минимизировано количество химических реакций и формирование побочных соединений, характерных для абляции в органических растворителях.

#### *Сравнение фемто-, пико- и наносекундного лазерного диспергирования золота в воде*

Золото является удобным модельным материалом для исследования процессов и параметров, а также производительности лазерного диспергирования в жидкостях, и поэтому неоднократно использовалось для этих целей с применением воды в качестве дисперсионной среды [60, 73, 88, 89]. При этом результаты в экспериментах с фемто-, пико- и наносекундным лазерным диспергированием ока-

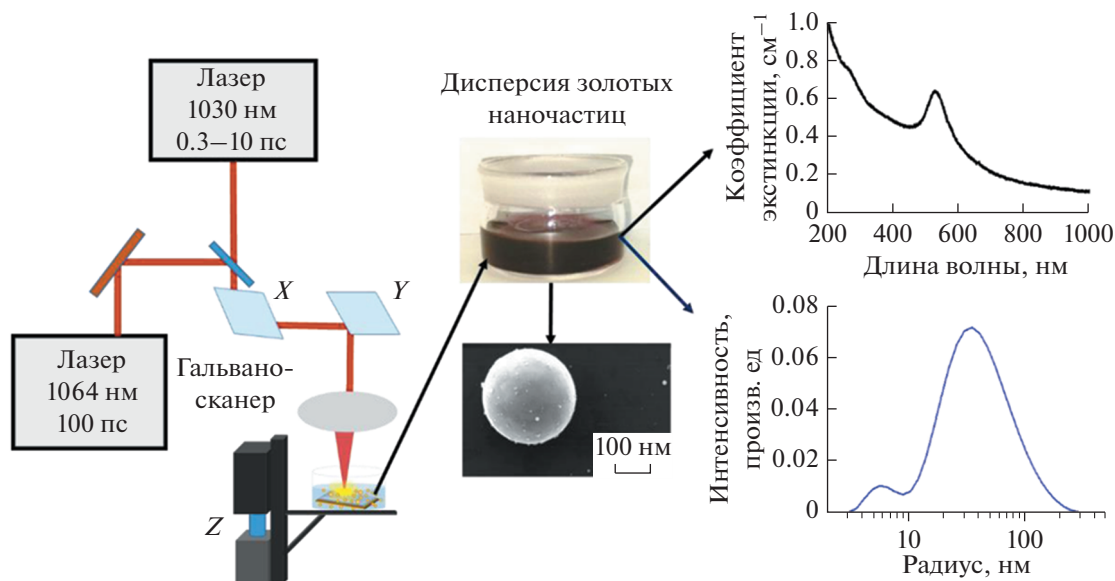


Рис. 1. Схема генерации наночастиц.

зываются крайне противоречивыми. Кроме того, в указанных работах использовался только грубый массовый критерий эффективности диспергирования. И только совсем недавно такие исследования были выполнены в максимально возможных сопоставимых условиях — при близких длинах волны лазерного излучения (1064 нм (нс), 1030 нм (фс, пс)), условиях фокусировки и частоты следования импульсов [55, 83], фактически — в рамках одной экспериментальной установки (рис. 1). Также очень важным является использование для анализа производительности и эргономичности диспергирования комплементарных оптического и массового критериев [83].

В данных исследованиях для лазерно-абляционной генерации наночастиц использовались две лазерные системы (лазер ультракоротких импульсов с варьируемой длительностью лазерного излучения от 300 фс до 10 пс и наносекундный лазер с длительностью излучения: 100 нс). Лазерный луч фокусировался с помощью *f*-theta объектива с фокусным расстоянием  $\approx 100$  мм на золотую объемную мишень (чистота — 99.99%), помещенную в кювету с 3 мл дистиллированной воды (высота слоя воды над мишенью  $\approx 1.5$  мм). Схема эксперимента представлена на рис. 1. В работе рассмотрено влияние длительности лазерного излучения в диапазоне субпико-, пико- и наносекунд на эффективность генерации наночастиц. При этом частота импульсов и скорость сканирования были постоянными величинами и составляли 20 кГц и 100 мм/с, соответственно. Энергии в импульсе, используемые в данной работе, составляли 2.5–6.5 мкДж для субпико- и пикосекундных импульсов, и 0.3–0.6 мДж для наносекундных. Мини-

мальный размер пятна фокусировки ( $1/e$  — диаметр)  $\approx 20$  мкм для субпико- и пикосекундных лазерных импульсов и  $\approx 40$  мкм для наносекундного лазера, размер области сканирования 10 мм  $\times$  20 мм.

После лазерной генерации производился отбор дисперсии наночастиц золота для дальнейших исследований размеров наночастиц методами динамического рассеяния света и электронной микроскопии, коэффициента экстинкции — методом спектрофотометрии, потери массы — взвешиванием сухой мишени до и после облучения с точностью до 1 мкг. Для сравнения производительности диспергирования использовались ключевые характеристики эксперимента в пересчете на один лазерный импульс — общая потеря массы мишени в одном эксперименте и “оптическая эффективность” ОЭ (коэффициент экстинкции дисперсий в области межзонных переходов массивного золота около 380 нм,  $K_{МЗП}$ , умноженный на фиксированный объем дисперсии  $V$  и деленный на число затраченных импульсов  $N$ ). На рис. 2 представлены зависимости ОЭ от длительности лазерного излучения.

Для всех использованных значений длительности лазерных импульсов величина ОЭ сопоставима и монотонно растет с ростом энергии лазерных импульсов (рис. 2), что указывает на устойчивый и надпороговый характер абляции в режиме “фазового взрыва”<sup>1</sup> — разлета закритического флюида для фс/пс-лазерных импульсов [90, 91] и гомогенного вскипания перегретой жидкости в околоскритической области для нс-лазерных им-

<sup>1</sup> Фазовый взрыв — гидродинамический разлет материала мишени при высоких, закритических внутренних давлениях и температурах.

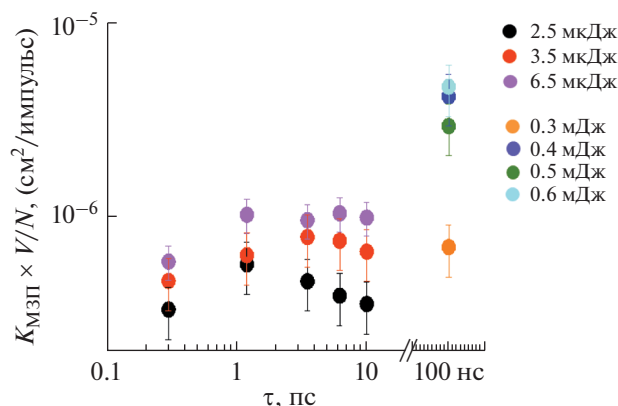


Рис. 2. Зависимость ОЭ для золотой мишени от длительности лазерного излучения для разных энергий лазерных импульсов.

пульсов [92]. Однако, более интересна зависимость ОЭ от длительности лазерных импульсов. С увеличением длительности лазерного излучения в диапазоне 0.1–10 пс величина ОЭ вначале растет, затем в области нескольких пикосекунд наблюдается локальный максимум, после которого ОЭ идет на спад. Падение эффективности в области субпикосекундных длительностей связано с возникновением нелинейных эффектов – самофокусировки и филаментации [93–96]. Спад эффективности в области нескольких пикосекунд связан с акустической разгрузкой нагретого слоя в течение его нагрева лазерным импульсом в режиме “фазового взрыва” [90, 97, 98]. Далее, при переходе к наносекундной лазерной абляции значения ОЭ возрастают в несколько раз (рис. 2), однако, энергия импульсов при этом почти на два порядка выше, то есть энергетическая эффективность (на единицу энергии, эргономичность) генерации наночастиц лазерными импульсами наносекундной длительности ниже более, чем на порядок. Это связано с экранирующим эффектом субкритической абляционной плазмы<sup>2</sup>, которая практически неизбежно возникает под действием наносекундных лазерных импульсов в абляционном факеле в режиме “фазового взрыва” [64] и самосогласованно определяет поглощение мишени и скорость абляции [58, 59, 99, 100].

Примечательно, что подобная тенденция наблюдается и для потери массы мишени (массовой эффективности, МЭ) в пересчете на один лазерный импульс (рис. 3). Это свидетельствует, что в дисперсию наночастиц переходит практически постоянная доля аблированного вещества. Более того, имеется хорошее – в пределах 20–40% – согласие между потерей массы за импульс  $M/N$  и

<sup>2</sup> Субкритическая абляционная плазма – абляционная плазма с плотностью ниже критической для данной длины волны лазерного излучения.

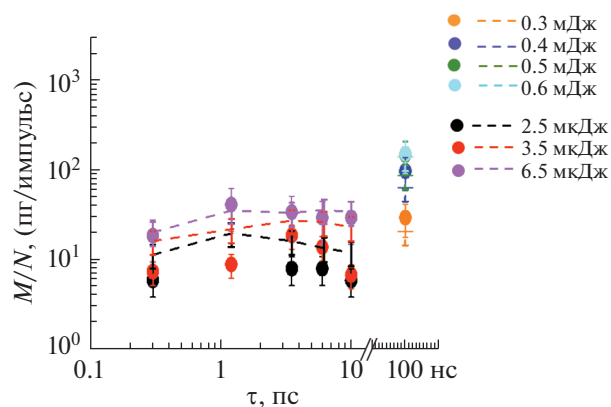


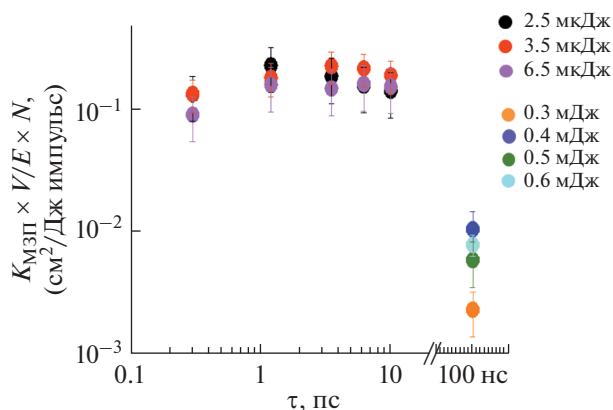
Рис. 3. Зависимость потери массы золотой мишени в пересчете на импульс,  $M/N$ , от длительности лазерного излучения с различными энергиями импульсов. Пунктирными кривыми представлены расчетные данные из коэффициента экстинкции для массы доли твердого вещества в дисперсии,  $M_{\text{opt}}$ .

расчетным значением массы коллоидного вещества в дисперсии в пересчете на импульс излучения,  $M_{\text{opt}}$ , рассчитанным из величины коэффициента экстинкции в области межзонных переходов материала (указаны на графике на рис. 3 пунктирными линиями). Для расчета массы золота в дисперсии наночастиц использовалась следующая формула:

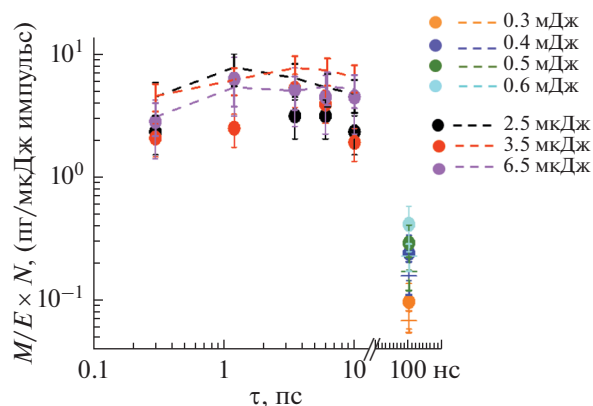
$$M_{\text{opt}} = \{\rho_{\text{Au}} V\} \left\{ \frac{K_{\text{M3P}}}{K_{\text{M3P},0}} \right\} / N, \quad (1)$$

где  $\rho_{\text{Au}}$  – плотность объемного золота,  $V$  – объем раствора,  $K_{\text{M3P}}$  – коэффициент экстинкции в области межзонных переходов для коллоидных растворов золотых наночастиц,  $K_{\text{M3P},0}$  – коэффициент поглощения объемного золота в области 380 нм, который равен  $\approx 6 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$  [101],  $N$  – число импульсов. Наблюдаемое согласие величин  $M/N$  и  $M_{\text{opt}}$  указывает на высокую, фактически, близкую к 100%, эффективность перевода продуктов абляции в дисперсию.

Для оценки энергоэффективности процесса генерации наночастиц были рассмотрены оцененные на основе экспериментальных измерений значения оптической эффективности  $(K_{\text{M3P}} V)/N$  и потери массы  $M$  на единицу энергии лазерных импульсов  $E$ , затраченной на генерацию дисперсии –  $(K_{\text{M3P}} V)/(EN)$  и  $M/(EN)$  (рис. 4, 5) соответственно. Весьма показательным является факт, что в плане энергоэффективности процесса генерации наночастиц золота в воде лазерные импульсы пикосекундной длительности, которые свободны от влияния нелинейных эффектов и экранирующего влияния абляционной плазмы, обеспечивают существенно более высокую эффективность в пересчете на единицу энергии им-



**Рис. 4.** Зависимость ОЭ для золотой мишени в пересчете на единицу энергии лазерного импульса от длительности лазерного излучения.



**Рис. 5.** Зависимость потери массы золотой мишени за импульс от длительности лазерного излучения, в пересчете на единицу энергии импульса. Пунктирными кривыми представлены расчетные данные на базе коэффициента экстинкции для массовой доли твердого вещества в растворе.

пульса излучения – например, на 1–2 порядка выше, чем для наносекундных лазерных импульсов. Для потери массы мишени (массовой эффективности) тенденция подтверждается (рис. 5).

Хорошо видно, что представленные выше тенденции и значения  $M/N$  ( $M_{opt}$ ) для фемто-, пико- и наносекундного лазерного диспергирования золота в воде качественно согласуются с имеющимися фрагментарными результатами предшествующих работ [73, 88], а также аналогичными систематическими результатами для золотых пленок разной толщины [83]. Таким образом, можно заключить, что эти результаты отражают общие тенденции производительности различных лазерных систем в отношении золотых и, в некоторых случаях, серебряных коллоидных наночастиц [102].

### ОСНОВНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Как было показано выше и многократно обсуждалось в литературе (см., например, [45, 48, 103, 104], лазерная абляция в жидких средах с использованием лазеров с различной длительностью импульса является надежным и универсальным подходом к синтезу достаточно стабильных дисперсий различных металлических наночастиц, свободных от адсорбированных веществ, модифицирующих свойства поверхности. В отличие от наночастиц, синтезированных химическим путем, поверхность которых обычно закрыта молекулами лиганда (длинноцепочечными полимерами или высокоактивными веществами) [105–107], дисперсии наночастиц, получаемые методом лазерной абляции, демонстрируют хорошую временную стабильность и в деионизированной воде [104]. Кроме того, лазерные методы позволяют одно-

стадийно осуществлять одновременно создание и диспергирование частиц в жидкой среде. Наконец, в этом методе не возникает ограничений, связанных с выбором и нанесением длинноцепочечных лигандов на поверхность образующихся частиц, если вещества, используемые для модификации частиц, образуют истинные или мицеллярные растворы в жидких средах. Здесь также следует отметить, что в связи с неравновесным состоянием получающихся при абляции частиц, их поверхностная энергия и адсорбционная активность для свежесформированных наночастиц оказываются значительно выше, чем в состаренных дисперсиях. По литературным данным, это приводит к тому, что, например, частицы золота адсорбируют в 5 раз больше олигонуклеидов, чем аналогичные частицы, полученные химическими методами [108]. Следует подчеркнуть, что область применения наночастиц критическим образом зависит от временной устойчивости нанодисперсий с этими частицами, а способы поддержания долговременной устойчивости дисперсий всегда являются непростой задачей при контролируемом приготовлении и хранении нанодисперсий [103, 104, 109]. Поэтому кратко остановимся в этом разделе на механизмах стабилизации водных дисперсий наночастиц и обсудим устойчивость дисперсий, получаемых методами, описанными в этом обзоре.

#### *Силы, определяющие характер взаимодействия наночастиц в водных средах и устойчивость дисперсий*

Большая площадь межфазных границ между частицами и дисперсионной средой делает дисперсии частиц термодинамически неустойчивыми. Однако, включение взаимодействий между

отдельными частицами может значительно изменить кинетическую устойчивость системы. Здесь нужно иметь в виду, что изменение состояния свежеприготовленной высокодисперсной системы может происходить в следующих направлениях. Это седиментация крупных частиц под действием гравитации и агрегация мелких, в том числе и наночастиц, в дальнейшем также приводящая к седиментации. При значимой растворимости частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде может происходить как перекачка вещества из меньших частиц в более крупные (оствальдовское созревание), так и растворение частиц при их низкой концентрации в дисперсии. Как правило, для наночастиц достаточно инертных металлов в деионизированной воде последние два механизма изменения состояния дисперсии играют не очень значительную роль, однако могут быть очень важными в условиях химической активности металлов при изменении pH дисперсионной среды [110, 111].

Предотвращение или ингибирование агрегации частиц является одним из основных путей повышения кинетической устойчивости нанодисперсий, который широко обсуждается в литературе. Стабильность дисперсии с наночастицами может определяться различными типами поверхностных сил, включая вандерваальсовы, ионно-электростатические, стерические и структурные [112]. Вандерваальсовы силы всегда способствуют агрегации одинаковых частиц, дестабилизируя дисперсию. При этом для металлических частиц, имеющих очень высокую диэлектрическую проницаемость, вклад вандерваальсовых сил притяжения в водных средах может значительно превышать взаимодействия в системах с неметаллическими частицами. Напротив, ионно-электростатические взаимодействия в водных средах с низкой ионной силой, являясь стабилизирующим дисперсии механизмом, вызывают отталкивание одинаковых частиц тем большее, чем выше заряд их поверхности в жидкой среде [112]. Повышение концентрации ионов в дисперсионной среде при их малой концентрации экранирует ионно-электростатическое отталкивание, в то время как при большой концентрации ионов может вызывать корреляционное притяжение между частицами [113].

Характер взаимодействия между частицами, вызванного стерическими силами, зависит от расстояния между частицами в дисперсии, толщины слоя вещества, адсорбированного на поверхность частиц, энергии его адсорбции на частицы и типа взаимодействия адсорбированных молекул с дисперсионной средой. Для стабилизации дисперсий наночастиц используют, как правило, длинноцепочечные ПАВ или полимеры, необратимо адсорбирующиеся на частицы дисперсной фазы и образующие щеточные структуры. Формирующийся адсорбционный слой не только снижает растворимость частиц и их химическую активность

при контакте с дисперсионной средой, но и создает стерический барьер, препятствующий слипанию частиц в дисперсии. Однако нанесение таких адсорбционных слоев может значительно поменять химические, каталитические и оптические свойства самих частиц и повлиять на их биосовместимость, биодоступность и терапевтическое действие [109]. Наконец, структурные силы взаимодействия между наночастицами могут оказывать как дополнительное стабилизирующее действие, преимущественно для наночастиц, хорошо смачиваемых дисперсионной средой, так и вызывать быстрое слипание гидрофобных частиц в гидрофильной дисперсионной среде под действием гидрофобного притяжения [112, 114].

*Анализ механизмов устойчивости нанодисперсий серебра и золота, полученных лазерной абляцией в деионизированной воде при использовании лазеров с различной длительностью импульса*

До настоящего времени в литературе недостаточно представлены данные по устойчивости нанодисперсий металлических частиц, полученных лазерной абляцией в деионизированной воде при использовании лазеров с различной длительностью импульса. Чтобы восполнить этот пробел, в данной работе мы выполнили сравнение свойств наночастиц золота и серебра, полученных с применением фемто- и наносекундных лазеров. Режимы лазерной обработки мишеней в деионизированной воде представлены в табл. 1.

Исследование отдельных частиц, полученных с использованием режимов, указанных в табл. 1, с применением растровой электронной микроскопии, показало, что и золотые, и серебряные наночастицы характеризуются сферической формой и достаточно широким распределением по размерам. При этом диаметры частиц золота, получаемых лазерной абляцией при фемтосекундной длительности импульса, в основном, попадают в интервал 100–120 нм. Диаметры частиц, генерированных лазерной абляцией с наносекундной длительностью, распределены в интервале размеров 40–60 нм. Для дисперсий серебра частицы, получаемые при наносекундной обработке, имели размеры в интервале 100–150 нм, тогда как после фемтосекундной лазерной абляции значительная доля частиц характеризовалась размерами 100–140 нм, при небольшом количестве более крупных частиц с размерами до 350–400 нм.

Для исследования устойчивости полученных водных дисперсий, а также расчета и анализа таких характеристик дисперсий, как дзета-потенциал и размеры частиц, использовался прибор производства Malvern Instruments (Великобритания), модель ZS серии Zetasizer Nano. Согласно соображениям, высказанным в [115], и нашим данным по электронно-микроскопическому исследованию

**Таблица 1.** Параметры режимов генерации частиц золота и серебра в деионизированной воде

Параметр	Металл			
	золото	серебро	золото	серебро
Длительность импульса, нс	100	100	$0.26 \times 10^{-3}$	$0.26 \times 10^{-3}$
Скорость, мм/с	60	60	100	100
Плотность, линий/мм	100	100	100	100
Частота, кГц	20	20	20	20
Концентрация частиц, г/л	0.25	0.1	0.026	0.05

дованию полученных частиц, в бимодальном распределении интенсивности рассеяния света по гидродинамическим диаметрам наночастиц и серебра, и золота, может возникать ложный малый пик, соответствующий частицам малого размера. Поэтому в дальнейшем, для характеристики изменений в состоянии дисперсий, использовали характеристики пика с максимальной интенсивностью. Здесь следует отметить, что диаметры частиц, определяемые по пику с максимальной интенсивностью, хорошо коррелировали с характерными размерами, получаемыми на основе анализа электронно-микроскопических изображений.

Расчет дзета-потенциала проводился как для деионизированной воды, так и для слабых растворов, для которых выполнялось соотношение  $ka \ll 1$ , в рамках приближения Хюккеля (здесь  $k$  и  $a$  – обратная дебаевская длина и диаметр частиц соответственно). В более концентрированных растворах, для которых  $ka \gg 1$ , для расчета применялся подход Смолуховского. Перед характеристикой каждой дисперсии по светорассеянию из нее отбиралась проба объемом 1 мл, в которой проводились измерения текущего значения pH. Для измерения pH использовался микроэлектрод ЭСК 10614 (ООО “Измерительные технологии”, Россия) и pH-метр Jenco 6230, имеющий измерительный диапазон значений pH 1.5–13.

Дисперсии наночастиц серебра и золота, полученные при различных режимах абляции, имеют интенсивную окраску, розовато-фиолетовую для дисперсий с наночастицами золота и желто-серую для дисперсий с наночастицами серебра, что согласуется с литературными данными [103, 112, 115–119]. Для дальнейшего применения наночастиц, полученных в результате различных режимов лазерной абляции, представляло интерес определение зависимостей потенциала и размера частиц от pH дисперсионной среды. В данной работе для исследования такой зависимости на первом этапе получали нанодисперсии абляцией в нейтральной среде, на втором этапе добавлением растворов соляной кислоты или гидроксида натрия регулировали pH дисперсионной среды до требуемого значения и после получасовой выдержки

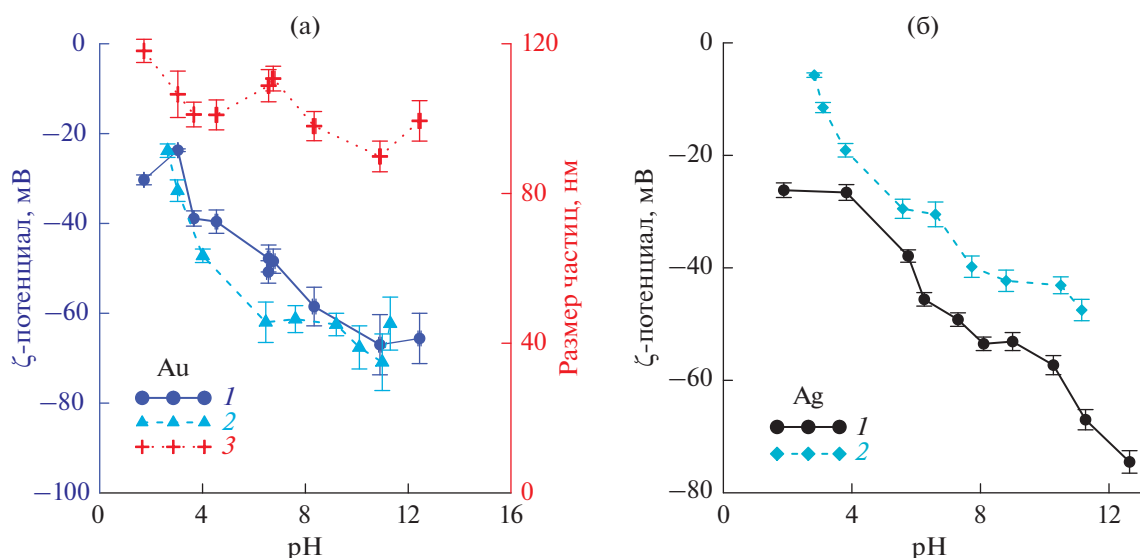
измеряли потенциал и размер частиц. Зависимости дзета-потенциалов наночастиц для дисперсий золота и серебра от величины водородного показателя представлены на рис. 6а и 6б для дисперсий, полученных как наносекундной, так и фемтосекундной обработкой мишени.

Для исследованного интервала значений pH 1.5–13 наночастицы обоих металлов, полученные лазерной обработкой с различной длительностью, сохраняют отрицательный потенциал, и снижение величин потенциалов при уменьшении pH указывает на существование изоэлектрической точки для наночастиц как золота, так и серебра при  $pH < 1.5$ . В то же время, для золотых наночастиц при  $pH > 8$  (см. рис. 6а) достаточно большой разброс для величины каждого измеренного потенциала не позволяет говорить о какой-либо тенденции в изменении абсолютной величины дзета-потенциала при дальнейшем увеличении водородного показателя. Полученные данные можно интерпретировать как постоянство величины потенциала золота на уровне, несколько превышающем –60 мВ, в широком интервале значений  $pH > 8$ .

Для наночастиц серебра при высоких значениях pH зависимость более явная, указывая на возрастание дзета-потенциала по модулю при сохранении отрицательного значения.

Большой отрицательный заряд на поверхности инертного металлического золота широко обсуждался в литературе в последние годы [120–122]. Очевидным механизмом отрицательного заряжения таких поверхностей в водных средах является физическая адсорбция гидроксильных групп, присутствующих в дисперсионной среде благодаря диссоциации молекул воды. Такая адсорбция обеспечивается вандерваальсовыми взаимодействиями между поляризуемым ионом  $OH^-$  и металлической частицей. Ряд авторов связывает отрицательный дзета-потенциал водных дисперсий золота с частичным окислением поверхностных атомов золотой наночастицы до  $Au^+$  и  $Au^{3+}$  [104, 123, 124]. Однако в недавних подробных обзорах [122, 125] было показано, что во многих случаях при наличии отрицательного потенциала поверх-





**Рис. 6.** Зависимость дзета-потенциала (1, 2) и размера (3) наночастиц золота (а) и серебра (б), полученных при фемтосекундной (1, 3) и наносекундной (2) лазерной абляции, от водородного показателя (рН) дисперсии. Концентрация наночастиц для каждой из дисперсий указана в табл. 1.

ности наночастиц и золота, и серебра в водных дисперсиях, присутствие оксидов на поверхности не обнаруживается. Другой недавно предложенный механизм отрицательного заряжения наночастиц золота и серебра, полученных лазерной абляцией, в литературе связывают с наличием избыточных электронов, образовавшихся в плазме при абляции и “захваченных” поверхностью наночастицы [120, 122, 126].

Для нанодисперсий, полученных фемтосекундной обработкой по указанным выше режимам, определенное динамическим рассеянием света распределение получающихся частиц по размерам является достаточно узким, с максимумом интенсивности рассеяния в интервале размеров от 80 до 120 нм (рис. 6а). Величины дзета-потенциалов для частиц золота, генерированных нами в нейтральных средах описанными выше методами, хорошо согласуются с данными, полученными в литературе ранее в нейтральной среде для частиц с меньшими размерами, произведенными также с применением лазерных методов [117–119]. Кроме того, потенциалы дисперсий наночастиц золота, полученных в данной работе при разной длительности и мощности лазерного излучения (рис. 6), хорошо согласуются между собой, отличаясь в пределах ошибки измерений. Для дисперсий серебра отличие потенциалов более значительное, при этом большие значения модуля потенциала соответствуют наночастицам, генерированным фемтосекундным лазером.

Остановимся теперь более детально на устойчивости дисперсий золота и серебра при их длительном хранении при комнатных условиях ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

В общем случае изменением размеров наночастиц в дисперсии во времени может определяться четырьмя механизмами. Это, во-первых, растворение частиц, приводящее к уменьшению размеров. Во-вторых, для частиц, диспергированных в средах с высокой концентрацией ионной или молекулярной формы вещества частиц, это оствальдовское созревание или переоконденсация. Этот процесс связан с зависимостью растворимости частиц от их размера и вызывает рост больших частиц, за счет растворения малых. Для запуска такого процесса необходимо, чтобы концентрация растворенной формы вещества частиц была выше концентрации насыщения для больших и ниже для меньших частиц. Третий механизм, связанный с агрегацией наночастиц при их сближении, очевидно, приводит к росту среднего размера агрегата. Здесь следует напомнить, что вандерваальсовы силы, вызывающие такую агрегацию, возрастают с ростом размеров агрегата [127]. И, наконец, седиментация частиц под действием гравитации будет приводить к снижению доли больших агрегатов, находящихся в броуновском движении в дисперсионной среде. Конечно, при диспергировании частиц в реакционно-активных многокомпонентных средах также возможно изменение размера частиц за счет химических превращений на поверхности частиц. Однако для наночастиц благородных металлов, диспергированных в деионизированной воде, этот последний механизм не играет роли. Анализ литературы указывает на небольшую растворимость наночастиц серебра и оксидов серебра в водных средах, возрастающую с уменьшением размера наночастиц [128–130]. Наночастицы золота часто используются в качестве инерт-

ных металлических индикаторов для отслеживания специфического поведения наночастиц в водной среде [131], в то же время, в биологически-активных средах была показана возможность частичного растворения таких наночастиц и их высокой миграционной активности [131–133]. В связи с вышесказанным, необходимо учитывать возможную растворимость получаемых нами наночастиц в деионизированной воде.

Анализ эволюции среднего размера наночастиц от времени старения дисперсий в деионизированной воде в течение 70 дней хранения, представленной на рис. 7а для золотых и на рис. 7б для серебряных частиц, указывает на похожий характер изменения данного параметра на начальном этапе хранения. Так, до 10–14 дней хранения наблюдается снижение диаметра частиц, несколько большее для серебряных частиц. Такое поведение для обеих дисперсий можно отнести как к постепенной седиментации более крупных частиц после их генерации, поскольку исследуемые дисперсии не подвергались центрифугированию до начала экспериментов, так и к частичному растворению самых мелких частиц. Заметим здесь, что из-за вдвое большей плотности золота, интенсивной седиментации будут подвергаться меньшие размеры агрегатов, а меньшая растворимость золота должна снижать влияние растворимости на снижение среднего диаметра частиц. Далее устанавливается достаточно протяженный (хотя и различный по времени для золота и серебра) период стабильности среднего значения диаметра частиц. Однако, при достаточно больших временах выдержки,  $t > 30–35$  дней, для нанодисперсий серебра наблюдается небольшой, но монотонный рост диаметра частиц с возрастанием среднего диаметра от 110 до 192 нм к 70 дням хранения. В то же время, средние диаметры частиц для золота остаются порядка 120 нм вплоть до 70 дней хранения. Значительно большая растворимость серебряных частиц в воде позволяет предположить более весомую роль перекомденсации в укрупнении наночастиц серебра, чем для золота. Ниже мы остановимся на анализе вклада поверхностных сил различной природы в агрегационное укрупнение частиц обоих типов.

На рис. 7а, 7б представлены эволюции среднего значения дзета-потенциала, определяемые средней электрофоретической подвижностью частиц. Разброс значений данных на рис. 7а, 7б дает представление об изменении среднего значения по распределению (для гауссовского типа распределения это положение максимума на кривой распределения) при различных временах состаривания дисперсий. Распределения дзета-потенциала, определяемые вкладом частиц с различным зарядом в каждом цикле измерений, даны на рис. 7в, 7г. Анализ полученных данных указывает на постоянство средних значений дзета-потенциалов как для золо-

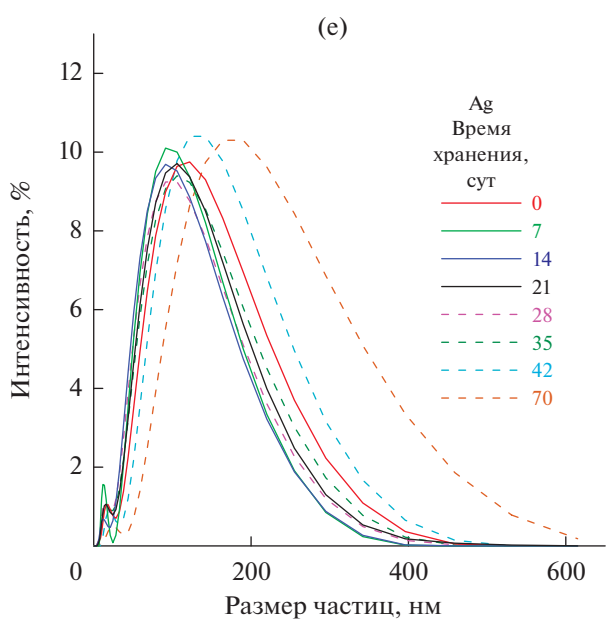
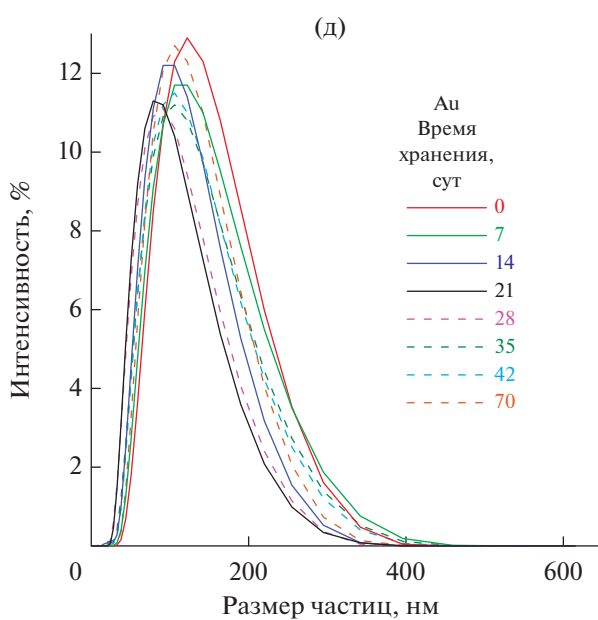
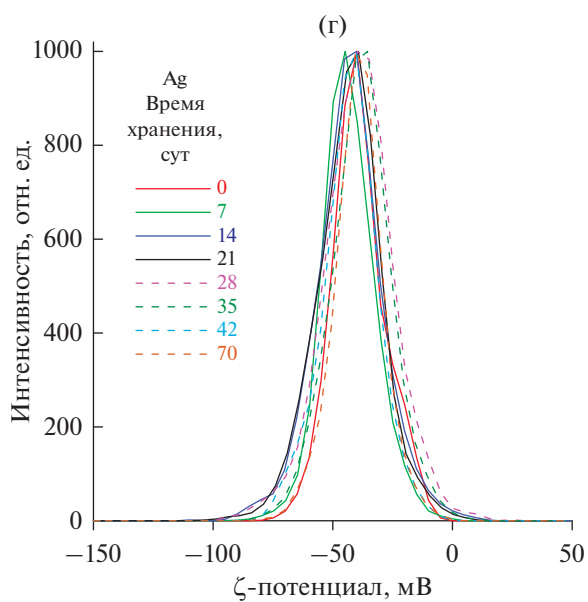
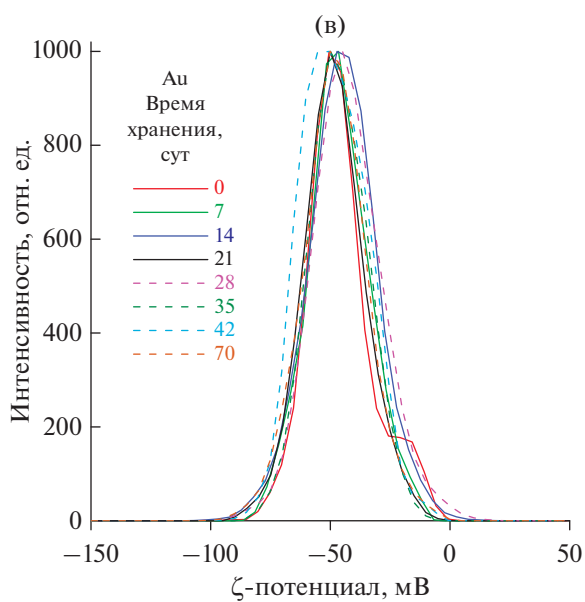
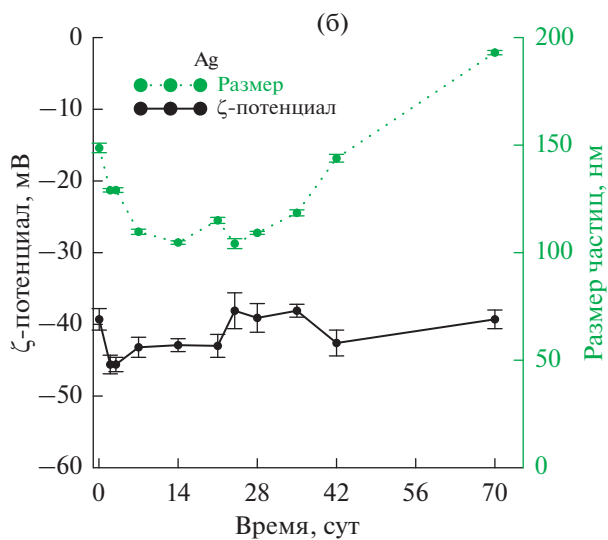
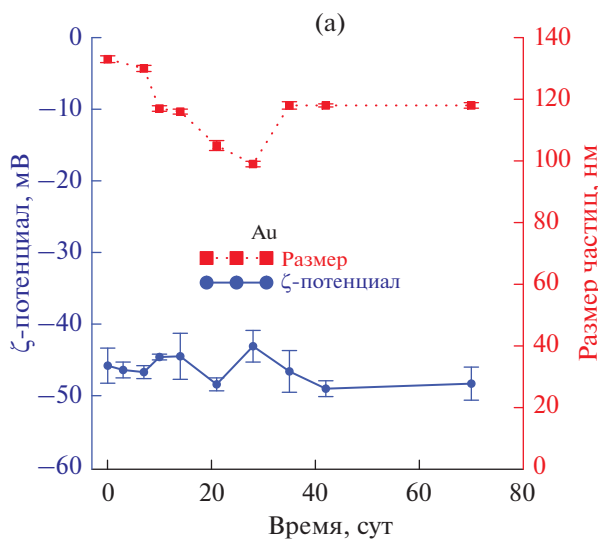
тых, так и для серебряных нанодисперсий на протяжении всего периода наблюдений. При этом полуширины распределений по размерам, определенные при различных временах хранения дисперсий (рис. 7д), для золотых наночастиц практически не меняются, указывая на стабильность распределения частиц в дисперсии и, следовательно, незначительный вклад растворимости в содержание частиц малого размера. Напротив, для наночастиц серебра наблюдается постепенное несимметричное уширение распределения по размерам (рис. 7е), что свидетельствует об агрегации частиц, вызываемой их взаимодействием при столкновениях. Детальный анализ распределения в области малых размеров показывает некоторое снижение меньших размеров на начальном этапе старения. Однако после 35 дней выдержки серебряных дисперсий оба крыла распределения – со стороны и малых, и больших размеров частиц – сдвигаются в область больших размеров.

Однако в целом представленные здесь результаты указывают на не очень значительный рост размеров частиц, что можно рассматривать, как удовлетворительную кинетическую стойкость обеих исследованных нанодисперсий в течение 70 дней наблюдения.

Выше отмечалось, что для рассматриваемых нами в данной работе наночастиц золота и серебра, полученных лазерной абляцией в жидкости без использования поверхностно-активных веществ, стабилизация дисперсий может обеспечиваться как отталкиванием двойных электрических слоев, так и структурными силами. Анализ литературы [112, 134, 135] показывает, что роль ионно-электростатической компоненты можно выявить, добавляя в дисперсионную среду диссоциирующие соли. Увеличение концентрации ионов в дисперсионной среде ведет к сжатию диффузной части двойного слоя и к снижению сил ионно-электростатического отталкивания [112, 134, 135]. Поэтому резкое снижение устойчивости дисперсии при добавлении соли может рассматриваться как указание на ключевую роль ионно-электростатических сил в стабилизации рассматриваемой дисперсии. Определение вклада структурных сил опирается на сильную температурную зависимость этих сил [112, 134] и, следовательно, изучение эволюции устойчивости дисперсии с ростом температуры позволяет оценить роль структурных сил.

Для оценки вклада описанных механизмов поверхностных сил было исследовано влияние температуры и концентрации растворенных солей на потенциал частиц и их средние размеры в диспергированном состоянии.

Согласно литературным данным [112, 114, 134], температура выше 50°C должна способствовать разрушению и статической, и динамической структуры жидкости в состоянии тонкой прослойки.



**Рис. 7.** Эволюция параметров дисперсий золотых (а, в, д) и серебряных (б, г, е) наночастиц в деионизированной воде в течение 70 дней хранения. (а, б) Зависимости среднего размера и ζ-потенциала наночастиц от времени хранения дисперсий; (в, г) эволюции во времени определяемых вкладом частиц с различным зарядом распределений дзета-потенциала; (д, е) эволюции во времени распределений наночастиц по размерам. Дисперсии получали абляцией фемтосекундным лазером. Концентрация дисперсий 0.026 и 0.05 г/л для золотых и серебряных наночастиц соответственно.

Поэтому, если структурные силы вносят весомый вклад в устойчивость исследуемых нами дисперсий, нагрев должен приводить к агрегации частиц и потере устойчивости дисперсии. В этом исследовании мы сравнивали параметры дисперсий при трех температурах – 25, 50 и 70°С.

Данные по состаренным в течение 14 дней дисперсиям золота и серебра до и после выдержки при повышенной температуре в течение 30 мин представлены в табл. 2. Исследуемые дисперсии получали абляцией мишени фемтосекундным лазером в воде.

Хотя небольшие изменения в средних диаметрах частиц наблюдаются при нагреве, процессы для золота и серебра носят разнонаправленный характер, приводя к падению среднего диаметра золотых наночастиц на 5 нм и к росту диаметра серебряных частиц на 10 нм. В целом, обнаруженные изменения не указывают на заметное влияние температуры на коллоидные характеристики дисперсий, что позволяет сделать вывод о незначительном влиянии структурных сил на их устойчивость.

Для оценки роли отталкивания двойных электрических слоев в устойчивости исследованных нами дисперсий было изучено влияние концентрации добавляемого в дисперсию KCl на дзета-потенциал частиц и их агрегацию в дисперсии. Как отмечалось выше, высокая концентрация ионов в дисперсионной среде приводит к обогащению приповерхностного слоя наночастиц противоионами, которые, концентрируясь в плотной части двойного слоя, экранируют поле заряженной поверхности наночастиц и, соответственно, ведут к снижению толщины диффузной части двойного слоя. Последнее обстоятельство, в свою очередь, снижает величину ионно-электростатической компоненты расклинивающего давления [112, 134, 135]. Для дисперсных систем, в которых отталкивание двойных электрических слоев превышает вандерваальсовы силы притяжения наночастиц, устойчивость дисперсий, в значительной

степени, определяется именно ионно-электростатическими силами.

На рис. 8 представлены данные для нанодисперсий золота и серебра, полученные через 10 мин после добавления соли в дисперсии. Анализ полученных данных указывает на значительное влияние добавок соли на величину дзета-потенциала. Для золотых наночастиц потенциал снижается по абсолютной величине почти втрое при переходе от наночастиц в деионизированной воде, к наночастицам, диспергированным в 0.1 М растворе KCl. Для серебра дзета-потенциал снижается почти вдвое. Увеличение среднего диаметра наночастиц золота в растворах солей (рис. 8б) оказывается существенно больше, чем для наночастиц серебра. Обращает на себя внимание тот факт, что небольшие добавки ионов инициируют лишь частичную агрегацию наночастиц, что отражается как на уширении распределений частиц по размерам в концентрированных растворах (вставка на рис. 8б), так и на обесцвечивании дисперсий.

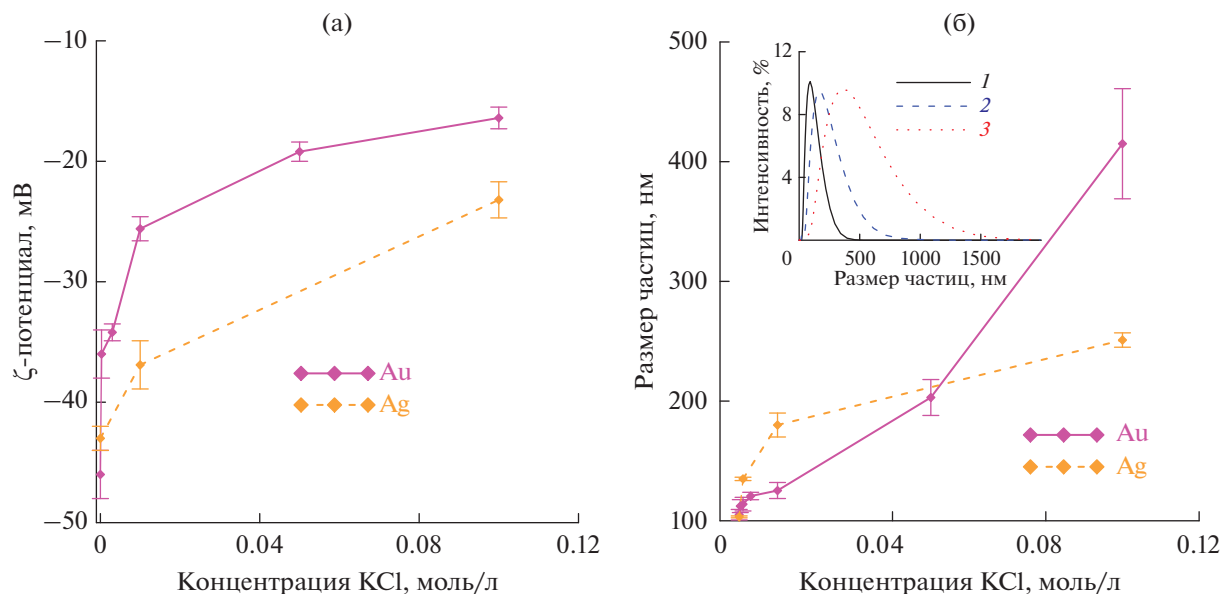
Представленные данные по снижению дзета-потенциала с увеличением ионной силы раствора находятся в хорошем согласии с литературными данными, полученными для поверхностей различной природы [136, 137]. При этом величины дзета-потенциалов при концентрации 10<sup>-1</sup> М KCl оказываются уже слишком низкими, чтобы обеспечивать устойчивость нанодисперсий за счет ионно-электростатической компоненты расклинивающего давления. Таким образом, совокупность данных, полученных в дисперсиях с растворенной солью, указывает на ключевую роль именно ионно-электростатических взаимодействий между наночастицами обоих металлов в долговременной устойчивости нанодисперсий в деионизированной воде.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для анализа эффективности лазерной генерации золотых наночастиц при сопоставимых пара-

**Таблица 2.** Изменение параметров нанодисперсий при повышении температуры

Условия	Au		Ag	
	средний диаметр частиц, нм	средний потенциал, мВ	средний диаметр частиц, нм	средний потенциал, мВ
Без нагрева	121 ± 3	-51 ± 4	105 ± 2	-43 ± 1
50°С, 30 мин	117 ± 2	-54 ± 2	116 ± 3	-44 ± 2
70°С, 30 мин	116 ± 1	-50 ± 2	116 ± 3	-45 ± 2



**Рис. 8.** Изменение  $\zeta$ -потенциала (а) и размера (б) наночастиц золота и серебра, полученных фемтосекундной лазерной абляцией в деионизированной воде, при добавлении в дисперсии хлорида калия, в зависимости от концентрации последнего. Вставка на панели (б) показывает распределение наночастиц золота по размерам в дисперсии без добавок соли (1) и при концентрациях 0.05 (2), 0.1 М (3) KCl.

метрах 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.

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 экранирующей субкритической абляционной 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.

Исследованы устойчивость, размерные и электрохимические параметры золотых и серебряных наночастиц, генерируемых в деионизированной воде с использованием фемто- и наносекундных лазеров. Установленные зависимости зета-потенциалов частиц от pH дисперсионной среды близки для дисперсий, получаемых абляцией одинаковых материалов при использовании лазеров с различной длительностью импульса. В то же время, размер генерируемых наночастиц золота оказался несколько зависимым от длительности импульса. Все полученные дисперсии характеризуются удо-

влетворительной стойкостью при длительном хранении, однако проявляют тенденцию к агрегации при увеличении ионной силы дисперсионной среды. Анализ механизмов агрегативной устойчивости дисперсий показал доминирование вклада ионно-электростатических взаимодействий между частицами над вандерваальсовым. Исследование температурной зависимости устойчивости дисперсий позволило установить незначительную роль структурных сил взаимодействия между наночастицами в исследованных дисперсиях.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа по характеристике дисперсий наночастиц выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-13-00293, <https://rscf.ru/project/21-13-00293/>.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohanraj V.J., Chen Y. Nanoparticles – A review // Trop. J. Pharm. Res. 2007. V. 5. № 1. P. 561–573. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v5i1.14634>
2. Alsaba M.T., Al Dushaishi M.F., Abbas A.K. A comprehensive review of nanoparticles applications in the oil and gas industry // J. Pet. Explor. Prod. Technol. 2020. V. 10. № 4. P. 1389–1399. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00825-z>

3. Tribelsky M.I., Geffrin J.-M., Litman A., Eyraud Ch., Moreno F. Small dielectric spheres with high refractive index as new multifunctional elements for optical devices // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. № 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep12288>
4. Suvarna S., Ramesan M.T. Optical and electrical properties of copper alumina nanoparticles reinforced chlorinated polyethylene composites for optoelectronic devices // *J. Indian Chem. Soc.* 2022. V. 99. № 11. P. 100772. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100772>
5. Sharifianjazi F., Moradi M., Parvin N., Nemati A., Rad A.J., Sheysi N., Abouchenari A., Mohammadi A., Karbasi S., Ahmadi Z., Esmaeilkhanian A., Irani M., Pakseresht A., Sahmani S., Asl M. S. Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles doped with metal ions: a review // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 11. P. 18391–18412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
6. 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. V. 82. № 14. P. 144305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.144305>
7. Doering W.E., Nie S. Spectroscopic tags using dye-embedded nanoparticles and surface-enhanced raman scattering // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 22. P. 6171–6176. <https://doi.org/10.1021/ac034672u>
8. Lee C., Zhang P. Facile synthesis of gelatin-protected silver nanoparticles for SERS applications // *J. Raman Spectrosc.* 2013. V. 44. № 6. P. 823–826. <https://doi.org/10.1002/jrs.4304>
9. Jun B.-H., Noh M.S., Kim J., Kang H., Kim M.-S., Seo Y.-T., Baek J.-H., Kim J., Park J., Kim S., Hyeon T., Cho M.-H., Jeong D.H., Lee Y.-S. Multifunctional silver-embedded magnetic nanoparticles as SERS nanoprobes and their applications // *Small.* 2010. V. 6. № 1. P. 119–125. <https://doi.org/10.1002/smll.200901459>
10. Balachandran Y.L., Panarin A.Y., Khodasevich I.A., Terekhov S.N., Gutleb A.C., Girijaa S. Environmentally friendly preparation of gold and silver nanoparticles for sers applications using biopolymer pectin // *J. Appl. Spectrosc.* 2015. V. 81. № 6. P. 962–968. <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0036-9>
11. Du Z., Qi Y., He J., Zhong D., Zhou M. Recent advances in applications of nanoparticles in SERS *in vivo* imaging // *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobio-technol.* 2021. V. 13. № 2. P. e1672. <https://doi.org/10.1002/wnan.1672>
12. Sharma P., Bengtsson N.E., Walter G.A., Sohn H.-B., Zhou G., Iwakuma N., Zeng H., Grobmyer S.R., Scott E.W., Moudgil B.M. Gadolinium-doped silica nanoparticles encapsulating indocyanine green for near infrared and magnetic resonance imaging // *Small.* 2012. V. 8. № 18. P. 2856–2868. <https://doi.org/10.1002/smll.201200258>
13. Gu L., Hall D.J., Qin Zh., Anglin E., Joo J., Mooney D.J., Howell S.B., Sailor M.J. *In vivo* time-gated fluorescence imaging with biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. № 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms3326>
14. Nesterov V.Y., Sokolovskaya O.I., Golovan L.A., Shuleiko D.V., Kolchin A.V., Presnov D.E., Kashkarov P.K., Khilov A.V., Kurakina D.A., Kirillin M.Yu., Sergeeva E.A., Zaboltnov S.V. Laser fragmentation of silicon micro-particles in liquids for solution of biophotonics problems // *Quantum Electron.* 2022. V. 52. № 2. P. 160–170. <https://doi.org/10.1070/QEL17984>
15. Meng Y., Zou Ch., Madiyalakan R., Woo T., Huang M., Yang X., Swanson E., Chen J., Xing J.Z. Water-soluble and biocompatible sono/photosensitizer nanoparticles for enhanced cancer therapy // *Nanomedicine.* 2010. V. 5. № 10. P. 1559–1569. <https://doi.org/10.2217/nnm.10.91>
16. Rosenholm J.M., Mamaeva V., Sahlgren C., Linden M. Nanoparticles in targeted cancer therapy: mesoporous silica nanoparticles entering preclinical development stage // *Nanomedicine.* 2012. V. 7. № 1. P. 111–120. <https://doi.org/10.2217/nnm.11.166>
17. Ohulchanskyy T.Y., Roy I., Goswami L.N., Chen Y., Bergey E.J., Pandey R.K., Oseroff A.R., Prasad P.N. Organically modified silica nanoparticles with covalently incorporated photosensitizer for photodynamic therapy of cancer // *Nano Lett.* 2007. V. 7. № 9. P. 2835–2842. <https://doi.org/10.1021/nl0714637>
18. Zhang K., Yang P.-P., Zhang J.-P., Wang L., Wang H. Recent advances of transformable nanoparticles for theranostics // *Chinese Chemical Letters.* 2017. V. 28. № 9. P. 1808–1816. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.07.001>
19. Yang J., Zhang X., Liu C., Wang Z., Deng L., Feng C., Tao W., Xu X., Cui W. Biologically modified nanoparticles as theranostic bionanomaterials // *Prog. Mater. Sci.* 2021. V. 118. P. 100768. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100768>
20. Behzad F.F., Naghib S.M., Jadidi kouhbanani M.A., Tabatabaei S.N., Zare Y., Rhee K.Y. An overview of the plant-mediated green synthesis of noble metal nanoparticles for antibacterial applications // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 94. P. 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.12.005>
21. Yuan Y., Ding J., Xu J., Deng J., Guo J. TiO<sub>2</sub> nanoparticles co-doped with silver and nitrogen for antibacterial application // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. V. 10. № 8. P. 4868–4874. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2225>
22. Nastulyavichus A., Kudryashov S., Smirnov N., Sar-aeva I., Rudenko A., Tolordava E., Ionin A., Romanova Yu., Zayarny D. Antibacterial coatings of Se and Si nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 469. P. 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.011>
23. Bruna T., Maldonado-Bravo F., Jara P., Caro N. Silver nanoparticles and their antibacterial applications // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 13. P. 7202. <https://doi.org/10.3390/ijms22137202>
24. Navarro-López D.E., Sánchez-Huerta T.M., Flores-Jimenez M.S., Tiwari N., Sanchez-Martinez A., Ceballos-Sanchez O., Garcia-Gonzalez A., Fuentes-Aguilar R.Q., Sanchez-Ante G., Corona-Romero K., Rincon-Enriquez G., López-Mena E.R. Nanocomposites based on doped ZnO nanoparticles for antibacterial applications // *Colloids and Surfaces A: Physicochemi-*

- cal and Engineering Aspects. 2022. V. 652. P. 129871. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129871>
25. Roy A., Singh V., Sharma S., Ali D., Azad A.K., Kumar G., Emran T.B. Antibacterial and dye degradation activity of green synthesized iron nanoparticles // *J. Nanomater.* 2022. V. 2022. P. 1–6. <https://doi.org/10.1155/2022/3636481>
  26. Bato0 K.M., Kumar G., Yang Y., Al-Douri Y., Singh M., Jotania R.B., Imran A. Structural, morphological and electrical properties of Cd<sup>2+</sup> doped MgFe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds.* 2017. V. 726. P. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.237>
  27. Wang H., Qiao X., Chen J., Ding, S. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2005. V. 256. № 2–3. P. 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.058>
  28. De Souza C.D., Nogueira B.R., Rostelato M.E.C. De Souza C.D., Nogueira B.R., Rostelato M.E.C. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction // *Journal of Alloys and Compounds.* 2019. V. 798. P. 714–740. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.153>
  29. Daka M., Ferrara M., Bevilacqua M., Pengo P., Rajak P., Ciancio R., Montini T., Pasquato L., Fornasiero P. Wet-chemical synthesis of porous multifaceted platinum nanoparticles for oxygen reduction and methanol oxidation reactions // *ACS Applied Nano Materials.* 2022. V. 5. № 4. P. 4710–4720. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c04149>
  30. Al-Douri A.T., Gdoura R., Al-Douri Y., Bouhemadou A., Abd El-Rehim A.F. Green synthesis, analysis and characterization of XZnFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = Mg, Co, Ni) quaternary alloys nanoparticles and their potential application for optoelectronics and antibacterial // *Journal of Materials Research and Technology.* 2021. V. 15. P. 1487–1495. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.120>
  31. Zonarsaghar A., Mousavi-Kamazani M., Zinatloo-Ajabshir S. Co-precipitation synthesis of CeVO<sub>4</sub> nanoparticles for electrochemical hydrogen storage // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022. V. 33. № 9. P. 6549–6554. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07829-2>
  32. Mahmood N.B., Saeed F.R., Gbashi K.R., Mahmood U.S. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles via oxalate co – precipitation method // *Materials Letters: X.* 2022. V. 13. P. 100126. <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2022.100126>
  33. Jiang Z.-H., Li W.-D., Yang X., Chen X., Wang C., Chen M.-Y., Zhang G.-J. Low dielectric loss and high breakdown strength photosensitive high-*k* composites containing perfluoroalkylsilane treated BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles // *Composites Part B: Engineering.* 2020. V. 192. P. 108013. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108013>
  34. Shahrusvand M., Hajikhani M., Nazari L., Aghelinejad A., Shahrusvand M., Irani M., Rostami A. Preparation of colloidal nanoparticles PVA – PHEMA from hydrolysis of copolymers of PVAc–PHEMA as anti-cancer drug carriers // *Nanotechnology.* 2022. V. 33. № 27. P. 275603. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac6089>
  35. Bato0 K.M., Raslan E.H., Yang Y., Adil S.F., Khan M., Imran A., Al-Douri Y. Structural, dielectric and low temperature magnetic response of Zn doped cobalt ferrite nanoparticles // *AIP Advances.* 2019. V. 9. № 5. P. 055202. <https://doi.org/10.1063/1.5078411>
  36. Gherab K., Al-Douri Y., Voon C.H., Hashim U., Ameri M., Bouhemadou A. Aluminium nanoparticles size effect on the optical and structural properties of ZnO nanostructures synthesized by spin-coating technique // *Results in Physics.* 2017. V. 7. P. 1190–1197. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.03.013>
  37. Al-Douri Y., Gherab K., Bato0 K.M., Raslan E.H. Detecting the DNA of dengue serotype 2 using aluminium nanoparticle doped zinc oxide nanostructure: synthesis, analysis and characterization // *Journal of Materials Research and Technology.* 2020. V. 9. № 3. P. 5515–5523. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.076>
  38. Gherab K., Al-Douri Y., Hashim U., Ameri M., Bouhemadou A., Bato0 K.M., Adil S.F., Khan M., Raslan E.H. Fabrication and characterizations of Al nanoparticles doped ZnO nanostructures-based integrated electrochemical biosensor // *Journal of Materials Research and Technology.* 2020. V. 9. № 1. P. 857–867. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.025>
  39. Patel M., Mishra S., Verma R., Shikha D. Synthesis of ZnO and CuO nanoparticles via sol gel method and its characterization by using various technique // *Discover Materials.* 2022. V. 2. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s43939-022-00022-6>
  40. Nachit W., Ahsaine H.A., Ramzi Z., Touhtouh S., Goncharova I., Benkhouja K. Photocatalytic activity of anatase-brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol gel method at low temperature // *Opt. Mater.* 2022. V. 129. P. 112256. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112256>
  41. Mohamed W.S., Hadia N.M.A., Al bakheet B., Alzaid M., Abu-Dief A.M. Impact of Cu<sup>2+</sup> cations substitution on structural, morphological, optical and magnetic properties of Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by a facile hydrothermal approach // *Solid State Sciences.* 2022. V. 125. P. 106841. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106841>
  42. Tajik S., Beitollahi H. Hydrothermal synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for highly sensitive electrochemical detection of sunset yellow // *Food Chem. Toxicol.* 2022. V. 165. P. 113048. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.113048>
  43. Yang C., Li T., Yang Q., Guo Y., Tao T. One-step hydrothermal synthesis of fluorescent silicon nanoparticles for sensing sulfide ions and cell imaging // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2022. V. 273. P. 121048. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121048>
  44. Al-Douri Y. 3-Nanosecond pulsed laser ablation to synthesize ternary alloy colloidal nanoparticles, in: S. Thomas, A. Tresa Sunny, P. Velayudhan (Eds.), *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles, Metal Oxides.* 2020. P. 25–38. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813357-6.00003-6>

45. Дыкман Л.А., Богатырев В.А. Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунохимии // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 2. С. 199–213.
46. Nasrollahzadeh M., Shafiei N., Eslamipناه M., Fakhri P., Jaleh B., Orooji Y., Varma R.S. Preparation of Au nanoparticles by Q switched laser ablation and their application in 4-nitrophenol reduction // Clean Technologies and Environmental Policy. 2020. V. 22. № 8. P. 1715–1724.  
<https://doi.org/10.1007/s10098-020-01899-8>
47. Liu Z., Yuan Y., Khan S., Abdolvand A., Whitehead D., Schmidt M., Li L. Generation of metal-oxide nanoparticles using continuous-wave fibre laser ablation in liquid // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2009. V. 19. № 5. P. 054008.  
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/5/054008>
48. Schinca D.C., Scaffardi L.B., Videla F.A., Torchia G.A., Moreno P., Roso L. Silver–silver oxide core–shell nanoparticles by femtosecond laser ablation: core and shell sizing by extinction spectroscopy // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. V. 42. № 21. P. 215102.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/21/215102>
49. Seifikar F., Azizian S., Eslamipناه M., Jaleh B. Efficient photo-thermal conversion using Pt nanofluid prepared by laser ablation in liquid // Sol. Energy Mater. Cells. 2022. V. 238. P. 111581.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111581>
50. Aman A.W., Omar M.F., Samavati A., Krishnan G. A simple green synthesis of pure and sterling silver nanoparticles via pulsed laser ablation in deionized water: characterization and comparison // Phys Scr. 2022. V. 97. № 10. P. 105801.  
<https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac8b44>
51. Karsakova M., Shchedrina N., Karamyants A., Ponkratova E., Odintsova G., Zuev D. Eco-friendly approach for creation of resonant silicon nanoparticle colloids // Langmuir. 2023. V. 39. № 1. P. 204–210.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02382>
52. Sajti C.L., Sattari R., Chichkov B.N., Barsikowski S. Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 6. P. 2421–2427.  
<https://doi.org/10.1021/jp906960g>
53. Bärsch N., Jakobi J., Barsikows S. Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone // Nanotechnology. 2009. V. 20. № 44. P. 445603.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/44/445603>
54. Gökce B., Streubel R., Barcikowski S. Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids // Opt. Lett. 2016. V. 41. № 7. P. 1486–1489.  
<https://doi.org/10.1364/OL.41.001486>
55. Nastulyavichus A., Smirnov N., Kudryashov S. Quantitative evaluation of LAL productivity of colloidal nanomaterials: which laser pulsewidth is more productive, ergonomic and economic? // Chinese Physics B. 2022. V. 31. P. 077803.  
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/ac5602>
56. Nastulyavichus A.A., Kudryashov S.I., Smirnov N.A., Rudenko A.A., Kharin A.Y., Zayarny D.A., Ionin A.A. Nanosecond-laser plasma-mediated generation of colloidal solutions from silver films of variable thickness: colloidal optical density versus pre-determined ablated mass // Optics & Laser Technology. 2019. V. 111. P. 75–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.09.038>
57. Krokhin O.N. High-temperature and plasma phenomena induced by laser radiation // Phys. High Energy Density. 1971. P. 278.
58. Kudryashov S.I., Samokhvalov A.A., Ageev E.I., Petrov A.A., Veiko V.P. Ultrasonic characterization of dry and wet nanosecond laser ablation of solids // Int. J. Heat Mass Transf. 2018. V. 127. P. 1095–1100.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.104>
59. Nastulyavichus A., Kudryashov S., Ionin A., Yushina Y., Semenova A., Gonchukov S. Focusing effects during ultrashort-pulse laser ablative generation of colloidal nanoparticles for antibacterial applications // Laser Phys Lett. 2022. V. 19. № 6. P. 065601.  
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ac642e>
60. Saraeva I.N., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Zhilnikova M.I., Ivanov D.S., Zayarny D.A., Simakin A.V., Ionin A.A., Garcia M.E. 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. V. 470. P. 1018–1034.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.199>
61. Amendola V., Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 20. P. 3805–3821.  
<https://doi.org/10.1039/B900654K>
62. Иногамов Н.А., Петров Ю.В., Хохлов В.А., Жаховский В.В. Лазерная абляция: физические представления и приложения (обзор) // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58. № 4. С. 689–706.  
<https://doi.org/10.31857/S0040364420040043>
63. Royon A., Petit Y., Richardson M., Canioni L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1 № 5. P. 866–882.
64. Kudryashov S.I., Samokhvalov A.A., Nastulyavichus A.A., Saraeva I.N., Mikhailovskii V.Y., Ionin A.A., Veiko V.P. Nanosecond-laser generation of nanoparticles in liquids: From ablation through bubble dynamics to nanoparticle yield // Materials. 2019. V. 12. № 4. P. 562.  
<https://doi.org/10.3390/ma12040562>
65. Paul S., Kudryashov S.I., Lyon K., Allen S.D. Nanosecond-laser plasma-assisted ultradeep microdrilling of optically opaque and transparent solids // Journal of Applied Physics. 2007. V. 101. № 4. P. 043106.  
<https://doi.org/10.1063/1.2434829>
66. Bulgakova N.M., Evtushenko A.B., Shukhov Y.G., Kudryashov S.I., Bulgakov A.V. Role of laser-induced plasma in ultradeep drilling of materials by nanosecond laser pulses // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 24. P. 10876–10882.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.126>
67. Kudryashov S.I., Paul S., Lyon K., Allen S.D. Dynamics of laser-induced surface phase explosion in silicon // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 25. P. 254102.  
<https://doi.org/10.1063/1.3595328>



68. *Lam J., Lombard J., Dujardin C., Ledoux G., Merabia S., Amans D.* Dynamical study of bubble expansion following laser ablation in liquids // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. № 7. P. 074104. <https://doi.org/10.1063/1.4942389>
69. *Ibrahimkutty S., Wagener P., Menzel A., Plech A., Barcikowski S.* 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. V. 101. № 10. P. 103104. <https://doi.org/10.1063/1.4750250>
70. *Yan Z., Chrisey D.B.* Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanoparticle generation // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2012. V. 13. P. 204–223. <https://doi.org/10.1063/1.4750250>
71. *Letzel A., Santoro M., Frohleiks J., Ziefuß A.R., Reich S., Plech A., Gökce B.* How the re-irradiation of a single ablation spot affects cavitation bubble dynamics and nanoparticles properties in laser ablation in liquids // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 473. P. 828–837. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.025>
72. *Maciulevičius M., Vinčiūnas A., Brikas M., Butsen A., Tarasenko N., Račiukaitis G.* Pulsed-laser generation of gold nanoparticles with on-line surface plasmon resonance detection // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2013. V. 111. № 1. P. 289–295. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7535-9>
73. *Hamad A., Li L., Liu Z.* A comparison of the characteristics of nanosecond, picosecond and femtosecond lasers generated Ag, TiO<sub>2</sub> and Au nanoparticles in deionised water // *Appl. Phys. A.* 2015. V. 120. № 4. P. 1247–1260. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9326-6>
74. *Dittrich S., Streubel R., McDonnell C., Huber H.P., Barsikowski S., Gökce B.* Comparison of the productivity and ablation efficiency of different laser classes for laser ablation of gold in water and air // *Appl. Phys. A.* 2019. V. 125. № 6. P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2704-8>
75. *Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G.* On the measurement of gold nanoparticle sizes by the dynamic light scattering method // *Colloid Journal.* 2011. V. 73. № 1. P. 118–127. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11010078>
76. *Ramos A.P.* Dynamic light scattering applied to nanoparticle characterization // *Nanocharacterization Techniques.* William Andrew Publishing, 2017. P. 99–110. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00004-7>
77. *Quik J.T., Stuart M.C., Wouterse M., Peijnenburg W., Hendriks A.J., van de Meent D.* Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles // *Environmental Toxicology and Chemistry.* 2012. V. 31. № 5. P. 1019–1022. <https://doi.org/10.1002/etc.1783>
78. *Vesarachanon S., Nikolov A., Wasan D.T.* Sedimentation in nano-colloidal dispersions: effects of collective interactions and particle charge // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2007. V. 134. P. 268–278. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.04.026>
79. *Kabashin A.V., Meunier M.* Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 12. P. 7941. <https://doi.org/10.1063/1.1626793>
80. *Mahdieh 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. V. 329. P. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.069>
81. *Elsayed K.A., Imam H., Ahmed M.A., Ramadan R.* Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid // *Opt. Laser Technol.* 2013. V. 45. № 1. P. 495–502. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.06.004>
82. *Zhang D., Gökce B., Barcikowski S.* Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 5. P. 3990–4103. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00468>
83. *Nastulyavichus A., Kudryashov S., Ionin A., Gonchukov S.* Optimization of nanoparticle yield for biomedical applications at femto-, pico- and nanosecond laser ablation of thin gold films in water // *Laser Phys Lett.* 2022. V. 19. № 4. P. 045603. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ac581a>
84. *Couairon A., Mysyrowicz A.* Femtosecond filamentation in transparent media // *Phys. Rep.* 2007. V. 441. № 2–4. P. 47–189. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.12.005>
85. *Ionin A.A., Kudryashov S.I., Seleznev L.V.* Near-critical phase explosion promoting breakdown plasma ignition during laser ablation of graphite // *Physical Review E.* 2010. V. 82. № 1. P. 016404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.016404>
86. *Zheng C., Shen H.* Understanding nonlinear optical phenomenon for underwater material ablation by ultrafast laser with high pulse energy // *Journal of Manufacturing Processes.* 2021. V. 70. P. 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.08.037>
87. *Fan C.H., Longtin J.P.* Modeling optical breakdown in dielectrics during ultrafast laser processing // *Applied optics.* 2001. V. 40. № 18. P. 3124–3131. <https://doi.org/10.1364/AO.40.003124>
88. *Riabinina D., Chaker M., Margot J.* Dependence of gold nanoparticle production on pulse duration by laser ablation in liquid media // *Nanotechnology.* 2012. V. 23. № 13. P. 135603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/13/135603>
89. *Barcikowski S., Menendez-Manjon A., Chichkov B.* Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. № 8. P. 083113. <https://doi.org/10.1063/1.2773937>
90. *Ionin A.A., Kudryashov S.I., Samokhin A.A.* Material surface ablation produced by ultrashort laser pulses // *Physics—Uspekhi.* 2017. V. 60. № 2. P. 149. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.09.037974>
91. *Струлёва Е.В., Комаров П.С., Ашутков С.И.* Особенности абляции тантала при фемтосекундном лазерном воздействии // *Теплофизика высоких температур.* 2018. Т. 56. № 5. С. 672–676. <https://doi.org/10.31857/S004036440003357-6>
92. *Mazhukin V.I., Samokhin A.A., Demin M.M., Shapranov A.V.* Explosive boiling of metals upon irradiation by a nanosecond laser pulse // *Quantum Electronics.*

2014. V. 44. № 4. P. 283.  
<https://doi.org/10.1070/QE2014v044n04ABEH015388>
93. *Boyd R.W., Shi Z., De Leon I.* The third-order nonlinear optical susceptibility of gold // *Optics Communications*. 2014. V. 326. P. 74–79.  
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2014.03.005>
94. *Smirnov N.A., Kudryashov S.I., Danilov P.A., Rudenko A.A., Gakovic B., Milovanović D., Ionin A.A., Nastulyavichus A.A., Umanskaya S.F.* Microprocessing of a steel surface by single pulses of variable width // *Laser Phys. Lett.* 2019. V. 16. № 5. P. 056002.  
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab0c85>
95. *Danilov P.A., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Smirnov N.A., Porfirev A.P., Kuchmizhak A.A., Vitrik O.B., Kovalev M.S., Krasin G.K.* Femtosecond laser ablation of thin silver films in air and water under tight focusing // *Optical Materials Express*. 2020. V. 10. № 10. P. 2717–2722.  
<https://doi.org/10.1364/OME.406054>
96. *Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Rudenko A.A., Saltuganov P.N., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Sunchugasheva E.S.* Femtosecond laser fabrication of sub-diffraction nanoripples on wet Al surface in multi-filamentation regime: high optical harmonics effects? // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 292. P. 678–681.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.032>
97. *Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Petrov Y.V., Ashitkov S.I., Nishihara K.* Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. № 24. P. 9592–9596.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.082>
98. *Anisimov S.I., Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Nishihara K., Petrov Y.V.* Simulation of the expansion of a crystal heated by an ultrashort laser pulse // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. № 15. P. 6390–6393.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.031>
99. *Fipps C.R., Turner T.P., Harrison R.F., York G.W., Osborne W.Z., Anderson G.K., Corlis X.F., Haynes L.C., Steele H.S., Spicochi K.C.* Impulse coupling to targets in vacuum by KrF, HF, and CO<sub>2</sub> single-pulse lasers // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 64. № 3. P. 1083.  
<https://doi.org/10.1063/1.341867>
100. *Kudryashov S.I., Zvorykin V.D.* Microscale nanosecond laser – induced optical breakdown in water // *Phys. Rev. E – Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 2008. V. 78. № 3. P. 036404.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.036404>
101. *Palik E.D.* Handbook of Optical Constants of Solids. V. 1 N.Y.: Academic Press, 2012.
102. *Nastulyavichus A., Kudryashov S., Tolordava E., Rudenko A., Kirilenko D., Gonchukov S., Ionin A.A., Yushina Y.* Generation of silver nanoparticles from thin films and their antibacterial properties // *Laser Phys Lett.* 2022. V. 19. № 7. P. 075603.  
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ac7137>
103. *Chen Q., Ye Y., Liu J., Wu S., Li P., Liang C.* Stability evolution of ultrafine Ag nanoparticles prepared by laser ablation in liquids // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 585. P. 444–451.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.025>
104. *Zhang J., Claverie J., Chaker M., Ma D.* Colloidal metal nanoparticles prepared by laser ablation and their applications // *ChemPhysChem*. 2017. V. 18. № 9. P. 986–1006.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201601220>
105. *Salavatov N.A., Bol'shakova A.V., Morozov V.N., Kolyvanova M.A., Isagulieva A.K., Dement'eva O.V.* Gold nanorods with functionalized organosilica shells: synthesis and prospects of application in tumor theranostics // *Colloid J.* 2022. V. 84. № 1. P. 93–99.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X22010100>
106. *Kruchinin N.Y., Kucherenko M.G.* Molecular dynamics simulation of conformational rearrangements in polyelectrolyte macromolecules on the surface of a charged or polarized prolate spheroidal metal nanoparticle // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 5. P. 591–604.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X21050070>
107. *Dement'eva O.V., Matsur V.A., Zaikin A.S., Salavatov N.A., Staltsov M.S., Rudoy V.M.* Octadecyltrimethylammonium bromide micelles as a template in the seedless synthesis of gold nanorods // *Colloid J.* 2022. V. 84. № 6. P. 689–695.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X22600312>
108. *Petersen S., Barcikowski S.* Conjugation efficiency of laser-based bioconjugation of gold nanoparticles with nucleic acids // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 46. P. 19830–19835.  
<https://doi.org/10.1021/jp905962f>
109. *Kumar A., Goia D.V.* Preparation of concentrated stabilizer-free dispersions of uniform silver nanoparticles // *Polyhedron*. 2022. V. 219. P. 115804.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115804>
110. *Hedberg J., Blomberg E., Odnevall Wallinder I.* In the search for nanospecific effects of dissolution of metallic nanoparticles at freshwater-like conditions: a critical review // *Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 53. № 8. P. 4030–4044.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05012>
111. *Labille J., Brant J.* Stability of nanoparticles in water // *Nanomedicine*. 2010. V. 5. № 6. P. 985–998.  
<https://doi.org/10.2217/nnm.10.62>
112. *Boinovich L.B.* Long – range surface forces and their role in the progress of nanotechnology // *Usp. Khim.* 2007. V. 76. P. 510–528.  
<https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003692>
113. *Boinovich L.B.* DLVO forces in thin liquid films beyond the conventional DLVO theory // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 15. P. 297–302.  
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.05.003>
114. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Forces due to dynamic structure in thin liquid films // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 96. P. 37–58.  
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00074-4)
115. *Kuznetsova E.V., Kuznetsov N.M., Kalinin K.T., Lebedev-Stepanov P.V., Novikov A.A., Chvalun S.N.* The role of integrated approach in the determination of nanoparticle sizes in dispersions // *Colloid J.* 2022. V. 84. P. 704–714.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X22600348>
116. *Fathima R., Mujeeb A.* Laser induced synthesis and concentration dependent thermo-optical properties of silver–gold alloy nanoparticles // *Materials Research*

- Express. 2018. V. 5. № 12. P. 125011.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae19c>
117. *Merk V., Rehbock C., Becker F., Hagemann U., Nienhaus H., Barcikowski S.* In situ non-DLVO stabilization of surfactant-free, plasmonic gold nanoparticles: Effect of Hofmeister's anions // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 15. P. 4213–4222.  
<https://doi.org/10.1021/la404556a>
  118. *Zhang J., Riabinina D., Chaker M., Ma D.* Significant stability enhancement of gold colloids via nanosecond laser irradiation // *Adv. Sci. Lett.* 2011. V. 4. P. 59–64.  
<https://doi.org/10.1166/asl.2011.1199>
  119. *Lapenna A., Dell'Aglio M., Palazzo G., Mallardi A.* "Naked" gold nanoparticles as colorimetric reporters for biogenic amine detection // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2020. V. 600. P. 124903.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124903>
  120. *Dell'Aglio M., De Giacomo A.* Plasma charging effect on the nanoparticles releasing from the cavitation bubble to the solution during nanosecond pulsed laser ablation in liquid // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 515. P. 146031.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146031>
  121. *Palazzo G., Valenza G., Dell'Aglio M., De Giacomo A.* On the stability of gold nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 489. P. 47–56.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.017>
  122. *Mateos H., Picca R.A., Mallardi A., Dell'Aglio M., De Giacomo A., Cioffi N., Palazzo G.* Effect of the surface chemical composition and of added metal cation concentration on the stability of metal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water // *Appl. Sci.* 2020. V. 10. № 12. P. 4169.  
<https://doi.org/10.3390/app10124169>
  123. *Muto H., Yamada K., Miyajima K., Mafune F.* Estimation of surface oxide on surfactant-free gold nanoparticles laser-ablated in water // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. № 46. P. 17221–17226.  
<https://doi.org/10.1021/jp075582m>
  124. *Sylvestre J.P., Poulin S., Kabashin A.V., Sacher E., Meunier M., Luong J.H.T.* Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 43. P. 16864–16869.  
<https://doi.org/10.1021/jp047134+>
  125. *De Anda Villa M., Gaudin J., Amans D., Boudjada F., Bozek J., Evaristo Grisenti R., Lamour E., Laurens G., Macé S., Nicolas C., Papagiannouli I., Patanen M., Prigent C., Robert E., Steydl S., Trassinelli M., Vernhet D., Lévy A.* Assessing the surface oxidation state of free-standing gold nanoparticles produced by laser ablation // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 11859–11871.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02159>
  126. *Dell'Aglio M., Motto-Ros V., Pelascini F., Gornushkin I.B., De Giacomo A.* Investigation on the material in the plasma phase by high temporally and spectrally resolved emission imaging during pulsed laser ablation in liquid (PLAL) for NPs production and consequent considerations on NPs formation // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2019. V. 28. P. 085017.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab369b>
  127. *Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Van der Waals forces in free and wetting liquid films // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 269. P. 357–369.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.013>
  128. *Liu J., Hurt R.H.* Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 2169–2175.  
<https://doi.org/10.1021/es9035557>
  129. *Ma R., Levard C., Marinakos S.M., Cheng Y., Liu J., Michel F.M., Brown G.E., Lowry G.V.* Size-controlled dissolution of organic-coated silver nanoparticles // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 752–759.  
<https://doi.org/10.1021/es201686j>
  130. *Levard C., Hotze E.M., Lowry G.V., Brown G.E.* Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 6900–6914.  
<https://doi.org/10.1021/es2037405>
  131. *Khan I., Saeed K., Khan I.* Nanoparticles: properties, applications and toxicities // *Arab. J. Chem.* 2019. V. 12. № 7. P. 908–931.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
  132. *Khlebtsov N., Dykman L.* Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of *in vitro* and *in vivo* studies // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. № 3. P. 1647–1671.  
<https://doi.org/10.1039/c0cs00018c>
  133. *Avellan A., Simonin M., McGivney E., Bossa N., Spielman–Sun E., Rocca J.D., Bernhardt E.S., Geitner N.K., Unrine J.M., Wiesner M.R., Lowry G.V.* Gold nanoparticle biodissolution by a freshwater macrophyte and its associated microbiome // *Nature Nanotechnology*. 2018. V. 13. P. 1072–1077.  
<https://doi.org/10.1038/s41565-018-0231-y>
  134. *Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M.* *Surface Forces*. New York: Consultants Bureau, 1987.
  135. *Derjaguin B.V., Landau L.D.* Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes // *Acta Physicochim. URSS*. 1941. V. 14. P. 633–660.  
[https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
  136. *Churaev N.V., Sergeeva I.P., Sobolev V.D., Ulberg D.E.* Electrokinetic study of polymer surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 151. P. 490–497.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90496-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90496-9)
  137. *Brown M.A., Goel A., Abbas Z.* Effect of electrolyte concentration on the Stern layer thickness at a charged interface // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 3790–3794.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201512025>