

Формирование олигомеров серебряных наночастиц, полученных методом лазерной абляции в жидкости, путем последовательного центрифугирования и ультразвуфикации: управляемый длинноволновый сдвиг плазмонного резонанса в интересах биомедицинских применений

© Д.Р. Дададжанов¹, А.В. Палехова¹, Г. Алексан¹, М.А. Баранов¹, Н.А. Маслова²

¹Международный научно-образовательный центр Физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

²Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: daler.dadadzhanov@gmail.com

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

В окончательной редакции 12.05.2023 г.

Принята к публикации 26.05.2023 г.

Предложен относительно простой физический метод создания устойчивых олигомеров наночастиц серебра, предварительно полученных с помощью импульсной лазерной абляции металлической мишени в жидкости. Олигомеры серебряных наночастиц образуются в водном растворе после длительного центрифугирования при 18000 g и последующей ультразвуфикации исходного коллоидного раствора сферических наночастиц, полученного в результате лазерной абляции. Плазмонный резонанс в олигомерах смещен относительно плазмонного резонанса в сферических наночастицах в длинноволновую область на 140 nm.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, серебряные наночастицы, лазерная абляция, экстинкция.

DOI: 10.21883/OS.2023.07.56139.5120-23

Введение

Металлические наночастицы из серебра и золота широко используются в таких областях, как адресная доставка лекарств [1], фототермическая [2] и фотодинамическая [3] терапия онкологических заболеваний, оптическая когерентная томография, иммуноанализ [4,5] и биосенсинг [6–8]. Значительное внимание к наночастицам уделяется при изучении физиологических структур и клеточных функций *in vitro* и *in vivo*. Интерес к использованию металлических наночастиц объясняется их уникальными оптическими и каталитическими свойствами, которые зависят от размера и формы получаемых наночастиц [9]. Оптические свойства металлических наночастиц определяются возбуждением локализованного поверхностного плазмонного резонанса, который возникает в результате взаимодействия электромагнитного излучения и коллективных колебаний электронов проводимости в наночастице. Изучение влияния физико-химических свойств наночастиц, включая их форму, размер, поверхностный заряд, химию поверхности и цитотоксичность, на эффективность эндоцитоза — клеточного поглощения и выживаемость клеток, имеет решающее значение для диагностики и лечения различных нарушений в живых системах [10–13].

Стремительное развитие методов химического синтеза металлических наночастиц открыло возможности получения наночастиц в виде наносфер, наностержней, на-

нокубов, нанозвезд или нанорешеток. С другой стороны, различные наноструктуры с полностью контролируемыми пространственными параметрами могут быть сформированы с помощью электронно-лучевой и „наносферной“ литографии. Метод импульсной лазерной абляции (ЛА) в жидкостях позволяет получать наночастицы из объемной мишени или тонкопленочных материалов [14–16]. Данному методу свойственны высокая эффективность выхода наночастиц, а также простота, исключаящая многоступенчатые процедуры, необходимые при химических методах синтеза. С точки зрения биомедицинских приложений, ЛА отличается высокой степенью чистоты наночастиц, исключаящей цитотоксический эффект от химических прекурсоров. Проведено уже много исследований процесса формирования металлических наночастиц в ходе ЛА, начиная с влияния растворителя при синтезе [17,18] и характеристик лазерного импульса, а именно частоты следования и длительности [19,20], а также длины волны лазерного излучения [21–25] и заканчивая влиянием других условий эксперимента, как, например, примесей и стабилизаторов [26–32]. Сообщается, что при малых плотностях энергии лазерного излучения, как правило, формируются квазисферические наночастицы с узким распределением по размеру, стабильность которых достигается за счет электростатического отталкивания и силы Ван-дер-Ваальса, поскольку оба взаимодействия вносят вклад в общую свободную энергию системы [33,34]. Известно также, что повторное

воздействие лазерного излучения на сформированные наночастицы приводит к их фрагментации, делая при этом наночастицы еще более сферическими [21].

Стоит отметить, что генерация анизотропных частиц не характерна для ЛА. Сферическая форма наночастиц объясняется поверхностным натяжением расплава, потому что именно сфера имеет минимальную поверхностную энергию по сравнению с другими формами наночастиц. Тем не менее существует несколько работ [35–37], посвященных формированию анизотропных золотых наночастиц как в водной среде, так и при добавлении примесей CaCl_2 или MgSO_4 , а также в магнитном поле. Однако плазмонный резонанс в приведенных работах значительно уширен, что ограничивает применение полученных такими методами наночастиц в биосенсорике. Были попытки создания серебряных нанолент с помощью пикосекундной абляции и их применения в качестве SERS-подложки для детектирования взрывчатых веществ. Хотя НЧ по форме и напоминают наноленты, характерные спектральные особенности в длинноволновой области у них отсутствуют [38]. Приведенный выше обзор методов получения наночастиц сложной формы подтверждает необходимость разработки простых и доступных методов синтеза анизотропных металлических наночастиц с контролируемыми оптическими свойствами и свободных от нежелательных примесей.

В настоящей работе мы предлагаем новый метод формирования анизотропных серебряных наночастиц (НЧ). В то время как многие исследования по лазерной абляции направлены на предотвращение агрегирования НЧ, идея данной работы заключается в обратном, а именно в установлении условий формирования агрегатов, позволяющих получать простым способом анизотропные наноструктуры — олигомеры НЧ с плазмонными резонансами в длинноволновой области спектра. Основные этапы предложенного метода состоят в получении коллоидного раствора наночастиц преимущественно сферической формы путем лазерной абляции металлической мишени в жидкости, центрифугировании полученного коллоидного раствора, ведущем к выпадению осадка из крупных агрегатов и, наконец, образованию коллоидного раствора олигомеров в результате ультразвуковой абляции. Формирование олигомеров серебряных НЧ подтверждается анализом изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе, а также методами абсорбционной спектроскопии. Исследовано влияние параметров лазерного облучения, центрифугирования и ультразвуковой абляции на форму наночастиц. Обсуждается возможный механизм образования олигомеров НЧ, полученных в результате лазерной абляции.

Экспериментальная часть

Коллоидные серебряные НЧ были получены с помощью метода импульсной лазерной абляции в жидкости. В качестве источника излучения был использован

твердотельный Nd:YAG-лазер (SOLAR Laser Systems, Беларусь) с внутриврезонаторным генератором второй гармоники, излучающий в режиме модуляции добротности (Q-switch) импульсы длительностью 10 ns на длине волны 532 nm. Частота следования импульсов была 5 и 10 Hz. Энергия лазерных импульсов ослаблялась с помощью оптических нейтральных светофильтров марки HC-1. Диаметр лазерного пучка составлял 8 mm. Плотность энергии излучения варьировалась в диапазоне от 30 до 120 mJ/cm^2 . Серебряная мишень (99.99%) перед экспериментами была очищена ультразвуком в воде, промыта этанолом и деионизированной водой. Далее для синтеза НЧ серебряная мишень была помещена в стеклянную пробирку с деионизированной водой (18.2 М Ω ·см) объемом 5 ml. Высота уровня жидкости над мишенью составляла 20 mm. Для фокусировки лазерного излучения на серебряной мишени была использована собирающая линза с фокусным расстоянием $f = 90$ mm. После лазерной абляции мишени концентрация полученных НЧ определялась путем измерения массы удаленного с поверхности материала. Формирование олигомеров серебряных НЧ происходило при центрифугировании полученных коллоидных растворов НЧ при ускорении 18000 g в течение времени t_{CF} в диапазоне от 30 до 120 min. После седиментации пробирки с НЧ были погружены в ультразвуковую ванну. Время ультразвуковой абляции t_{US} варьировалось в диапазоне от 5 s до 5 min. Спектры экстинкции коллоидных наночастиц регистрировались с помощью спектрофотометра СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия).

Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлены спектры оптической плотности (экстинкции) коллоидных растворов серебряных НЧ, полученных методом лазерной абляции, в зависимости от длительности облучения (t_{LA}), а на рис. 1, *b* показано влияние дальнейшего центрифугирования при 18000 g и ультразвуковой абляции. Формирование коллоидных наночастиц серебра осуществлялось при плотности энергии 30 mJ/cm^2 и длительности лазерного воздействия 60 и 90 min (рис. 1, *a*). Выбранное время облучения обеспечивало достаточно высокую концентрацию раствора НЧ для получения большого числа агрегатов.

Большая ширина спектра экстинкции свидетельствует о его неоднородном уширении, связанном с распределением Ag НЧ по размерам (рис. 1, *a*). Увеличение длительности облучения приводит к увеличению концентрации Ag НЧ в растворе, но спектральное положение максимума плазмонного резонанса Ag НЧ на длине волны 404 nm остается неизменным, что хорошо согласуется с литературными данными [39]. В спектре экстинкции (рис. 1, *a*) также имеется длинноволновое плечо в области 530 nm.

Коллоидные растворы Ag НЧ, полученные в результате ЛА (рис. 1, *a*, красная кривая), были сперва осаждены

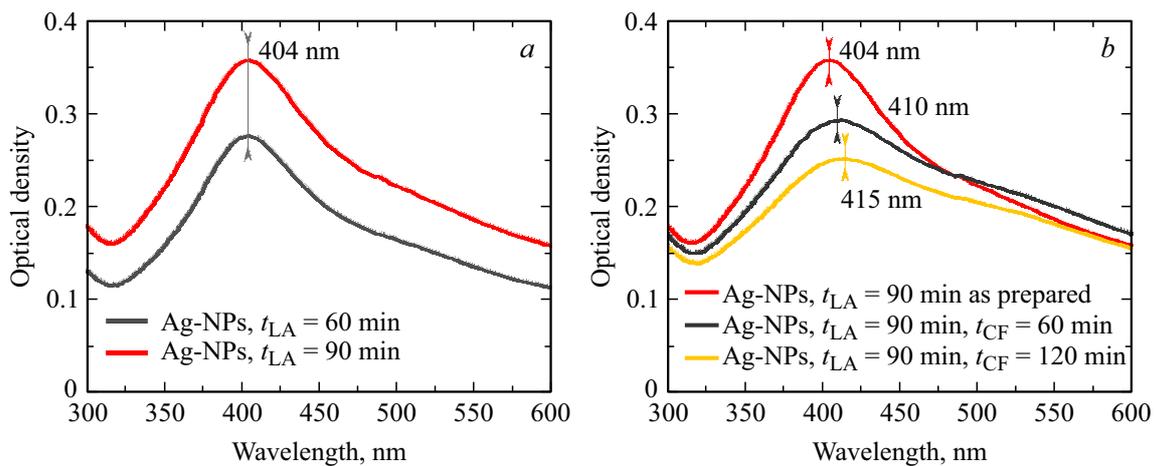


Рис. 1. Спектры экстинкции Ag НЧ в деионизированной воде при ЛА с плотностью энергии $E = 30 \text{ mJ/cm}^2$. (a) Коллоидный раствор Ag НЧ, полученный в результате лазерной абляции (частота следования импульсов 10 Hz) в течение $t_{LA} = 60 \text{ min}$ (черная кривая) и $t_{LA} = 90 \text{ min}$ (красная кривая). (b) Коллоидный раствор Ag НЧ при ЛА в течение $t_{LA} = 90 \text{ min}$ до (красная кривая) и после центрифугирования (центробежное ускорение $18000g$) в течение $t_{CF} = 60$ и 120 min (черная и желтая кривые соответственно) и последующей ультразвуфикации в течение $t_{US} = 5 \text{ s}$.

в пробирке с помощью центрифугирования, а затем центрифужная пробирка с Ag НЧ была погружена в ультразвуковую ванну и подвергнута ультразвуфикации в течение $t_{US} = 5 \text{ s}$. В результате выполненных действий оптическая плотность в области плазмонной полосы уменьшилась, а ее максимум сдвинулся на 6 nm в длинноволновую сторону (рис. 1, b, черная кривая). С другой стороны, рост оптической плотности в области 530 nm указывает на увеличение числа агрегированных форм Ag НЧ в результате нарушения стабильности раствора, поскольку в отличие от методов химического синтеза [40–42] метод ЛА приводит к получению растворов НЧ, которые не содержат стабилизирующих агентов. Увеличение длительности центрифужного осаждения до $t_{CF} = 120 \text{ min}$ приводит к дальнейшему уменьшению оптической плотности в области плазмонной полосы и возрастанию относительного вклада агрегированных форм Ag НЧ. Длинноволновое плечо, которое становится заметным при увеличении t_{CF} , вероятно, отражает взаимодействие между отдельными НЧ внутри агрегатов [43,44].

Спектры экстинкции на рис. 2 показывают влияния времени центрифугирования и ультразвуфикации на формирование агрегированных форм для двух коллоидных растворов НЧ, полученных при длительности лазерной абляции $t_{LA} = 60 \text{ min}$ и двух различных плотностях энергии лазерного излучения $E = 60 \text{ mJ/cm}^2$ (рис. 2, a) и $E = 120 \text{ mJ/cm}^2$ (рис. 2, b) соответственно.

Сравнивая черные кривые рис. 2, a и 2, b, можно заметить, что при увеличении плотности энергии лазерных импульсов при неизменном их общем числе оптическая плотность в области плазмонного резонанса растет, а сама полоса плазмонного поглощения становится менее симметричной. Влияние длительности центрифугирования (t_{CF} от 30 до 120 min) и длительности

воздействия ультразвука (t_{US}) на спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц можно проследить на рис. 2 на примере двух образцов, полученных при разных плотностях энергии лазерного излучения $E = 60 \text{ mJ/cm}^2$ (рис. 2, a) и $E = 120 \text{ mJ/cm}^2$ (рис. 2, b). Основные изменения наблюдаются в полосе поглощения в области $\lambda = 550 \text{ nm}$, причем наиболее существенным образом при максимальной плотности энергии лазерных импульсов $E = 120 \text{ mJ/cm}^2$ (рис. 2, b) и максимальной длительности воздействия ультразвука $t_{US} = 5 \text{ min}$. В этих условиях формируется новая полоса поглощения с максимумом на длине волны $\lambda = 550 \text{ nm}$. Увеличение длительности воздействия ультразвука во всех случаях приводит к увеличению оптической плотности коллоидного раствора за счет дополнительной дефрагментации осажденных НЧ. При плотности энергии лазерного излучения $E = 30 \text{ mJ/cm}^2$ изменения оптических характеристик после осаждения и ультразвуфикации были незначительны (данные не приведены).

На рис. 3 представлены нормированные спектры экстинкции коллоидных растворов Ag НЧ при воздействии лазерного излучения с меньшей частотой следования импульса (5 Hz). Уменьшение частоты следования лазерных импульсов в два раза привело к заметному сужению полосы плазмонного резонанса (рис. 3, черная кривая), несмотря на близкое значение плотностей энергии лазерных импульсов (рис. 1, a, черная кривая). С другой стороны, увеличение времени облучения в два раза привело к появлению полосы поглощения в длинноволновой спектральной области (рис. 3, красная кривая). Центрифугирование в течение $t_{CF} = 120 \text{ min}$ и ультразвуфикация в течение $t_{US} = 5 \text{ s}$ привели к значительному росту поглощения в длинноволновой полосе с максимумом на длине волны $\lambda = 543 \text{ nm}$ и небольшому (23 nm) коротковолновому сдвигу коротковолновой по-

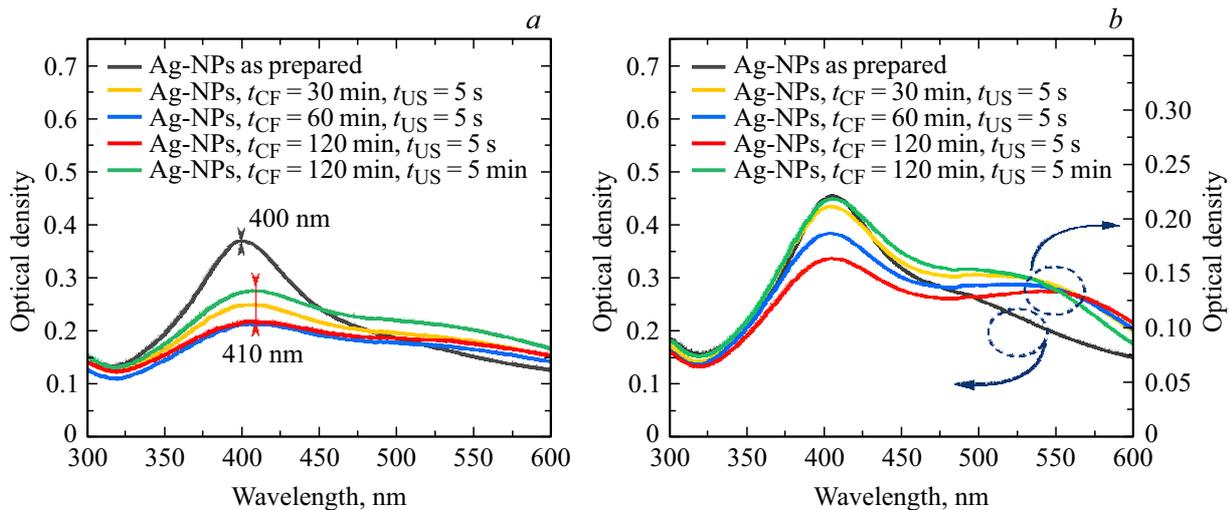


Рис. 2. Спектры экстинкции коллоидных растворов Ag НЧ, полученных методом ЛА в деионизированной воде при плотностях энергии лазерного излучения $E = 60 \text{ mJ/cm}^2$ (a) и $E = 120 \text{ mJ/cm}^2$ (b). Частота следования импульсов 10 Hz, время облучения $t_{LA} = 60 \text{ min}$. Оптическая плотность коллоидных растворов, полученных непосредственно в результате лазерной абляции, показана черными кривыми, а после центрифугирования и ультразвуфикации — цветными кривыми. Длительности центрифугирования и ультразвуфикации приведены в поле рисунков.

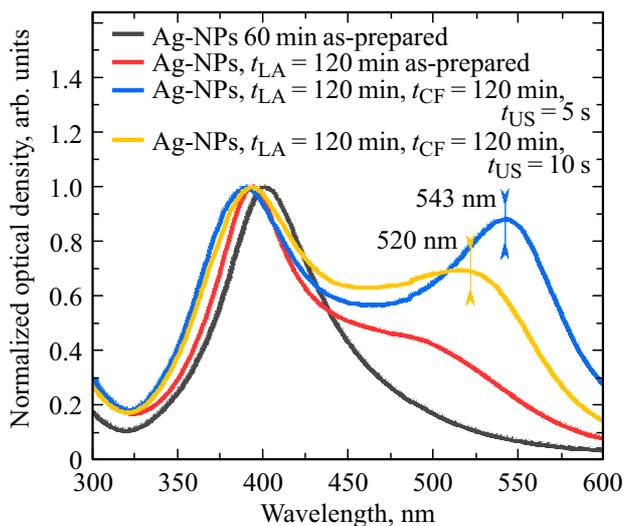


Рис. 3. Спектры экстинкции коллоидных растворов серебряных НЧ после центрифугирования и ультразвуфикации (цветные кривые), полученных в результате лазерной абляции металлической мишени в воде с частотой следования импульсов 5 Hz и плотностью энергии лазерного излучения $E = 40 \text{ mJ/cm}^2$ (черная кривая). Все спектры нормированы на максимум коротковолновой полосы поглощения.

лосы с максимумом в районе 400 nm. Дополнительная ультразвуфикация ($t_{US} = 10 \text{ s}$) вызывает ослабление длинноволновой полосы и ее коротковолновый сдвиг, связанный, по-видимому, с развалом агрегатов наночастиц.

Исходя из полученных спектров экстинкции коллоидных растворов серебряных наночастиц, коротковолно-

вую полосу поглощения в районе 400 nm естественно связать с локализованным плазмонным резонансом в наночастицах, близких к сферической форме, а длинноволновую полосу поглощения с максимумом в районе 543 nm — с формированием агрегатов в результате центрифугирования. Для непосредственного образования наностержней, которые имеют подобные же спектры поглощения, условия отсутствуют [40,45,46]. В то же время образование димеров отдельных наночастиц сферической формы в условиях описываемых экспериментов весьма вероятно и ведет к наблюдаемым изменениям спектров экстинкции [47].

Для непосредственного определения морфологии серебряных НЧ были получены их изображения при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (рис. 4). Коллоидные НЧ серебра перед измерениями предварительно были осаждены на кремниевую подложку. Два СЭМ-изображения НЧ до центрифугирования показаны на панелях 1 и 2 рис. 4. Соответствующий спектр экстинкции НЧ при длительности ЛА в течение $t_{LA} = 120 \text{ min}$ приведен на рис. 3 (красная кривая). Из изображений следует, что длительная лазерная абляция приводит к формированию как отдельных квазисферических НЧ (панель 1) с размером от 5 до 200 nm, так и агрегированных НЧ (панель 2) в виде ветвящихся структур, общий размер которых превышает длину волны падающего излучения. Присутствие неоднородных по размеру одиночных НЧ и сложных структур приводит к уширению плазмонного резонанса в спектре экстинкции до центрифугирования. В то же время появление сильно выраженного плеча на рис. 3 (красная кривая) объясняется морфологическими изменениями НЧ в результате

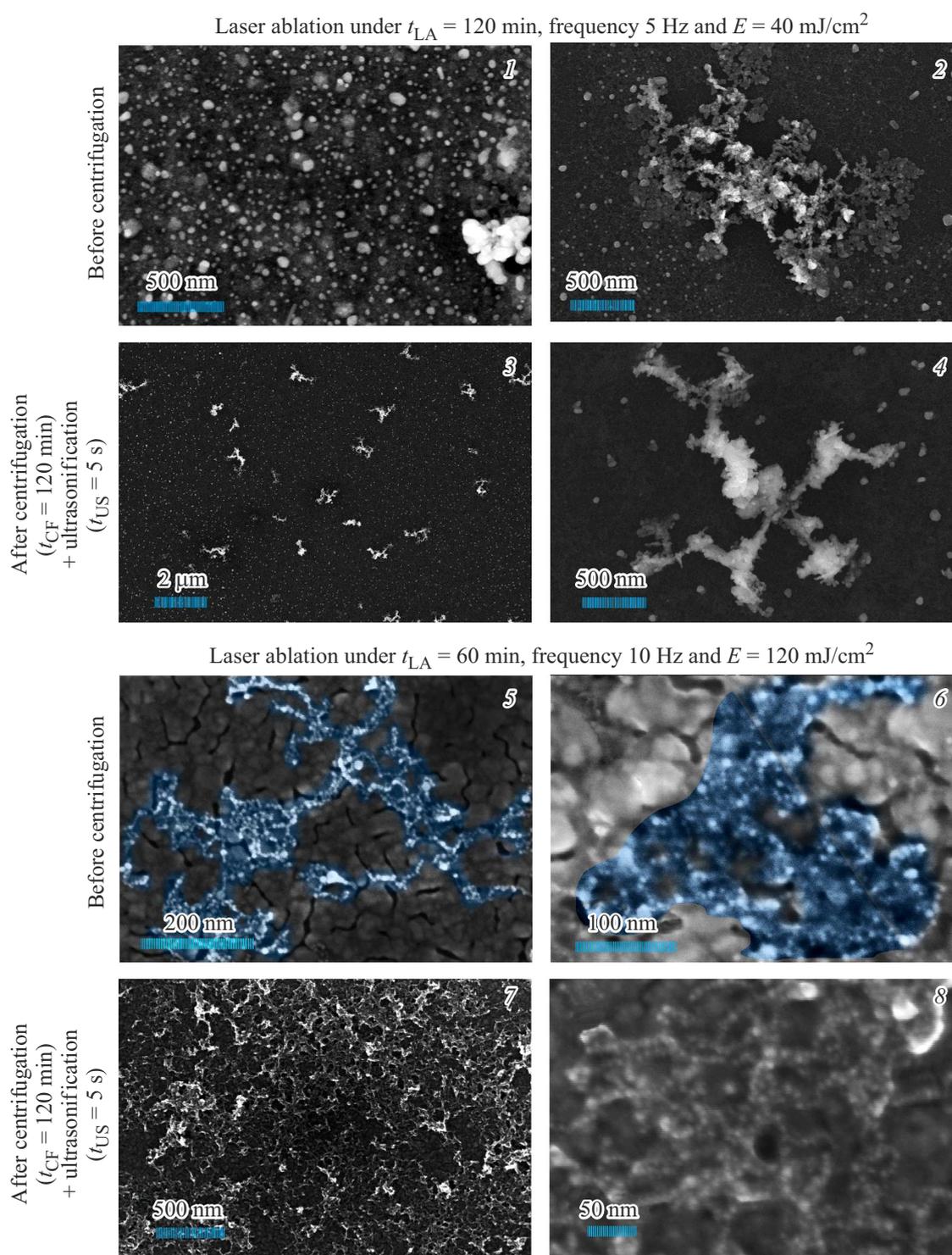


Рис. 4. СЭМ-изображения серебряных НЧ до и после центрифугирования с последующей ультразвуковой обработкой. Изображения на панелях 1 и 2 соответствуют на рис. 3 спектру поглощения серебряных НЧ до центрифугирования (черная кривая), а 3 и 4 — после центрифугирования (синяя кривая). Изображения на панелях 5 и 6 относятся к спектру экстинкции с черной кривой на рис. 2, *b*, а на 7 и 8 к красной кривой. Линейка демонстрирует масштаб изображений.

самосборки квазисферических НЧ разного размера в сложные структуры.

После центрифугирования и ультразвуковой обработки в два раза привело к появлению полосы

поглощения в длинноволновой спектральной области (рис. 3, красная кривая). Центрифугирование в течение $t_{CF} = 120$ min и ультразвуковая обработка в течение $t_{US} = 5$ s привели к значительному росту поглощения в длин-

новолновой полосе с максимумом на длине волны $\lambda = 543 \text{ nm}$ и небольшому (23 nm) коротковолновому сдвигу коротковолновой полосы с максимумом в районе 400 nm. Дополнительная ультрасонификация ($t_{US} = 10 \text{ s}$) вызывает ослабление длинноволновой полосы и ее коротковолновый сдвиг, связанный, по-видимому, с ации данного образца на СЭМ-изображениях, приведенных на рис. 4 (панели 3 и 4), наблюдается формирование олигомероподобных НЧ [48]. Этот факт хорошо соотносится с появлением длинноволновой полосы с максимумом в районе 543 nm в спектре экстинкции (рис. 3, синяя кривая).

На рис. 4 также представлены СЭМ-изображения серебряных НЧ (панели 5 и 6) до и после центрифугирования и ультрасонификации (панели 7 и 8). Спектр экстинкции на рис. 2, *b* для серебряных НЧ на панелях 5 и 6, представлен в виде черной кривой, а на панелях 7 и 8 отображается красной кривой. Важно отметить, что неоднородности подложки в виде лабиринтообразной структуры на панелях 5 и 6 не следует относить к серебряным НЧ. Непосредственно участки, относящиеся к самим НЧ, выделены синим цветом. Из изображений следует, что сразу после ЛА олигомеры формируются из относительно одинаковых НЧ по размеру и форме [48], а уже при последующем центрифугировании и ультрасонификации НЧ (панели 7 и 8) их плотность увеличивается.

Таким образом, установлено, что образование олигомероподобных НЧ происходит в условиях высокой концентрации НЧ (порядка 1 mM), которая достигается в результате длительной лазерной абляции серебряной мишени. После центрифугирования и ультразвукового воздействия (рис. 4, панели 4 и 8) олигомеры получают более эффективно, чем сразу после ЛА. Кроме того, более выраженный длинноволновый пик наблюдается только для олигомеров из НЧ большего размера, полученных при частоте следования лазерных импульсов 5 Hz. Существенное различие результатов, полученных при разных частотах следования лазерных импульсов, можно объяснить тем, что в ходе лазерной абляции наблюдаются три конкурирующих процесса, а именно: фрагментация ранее образовавшихся НЧ под действием лазерного излучения, агрегация НЧ с ростом их концентрации в воде и формирование кавитационных пузырьков. Первый процесс — фрагментация НЧ — возникает в результате повторного облучения сформированных НЧ в жидкости, так как длина волны излучения лазера (532 nm) попадает в область длинноволнового плеча в спектре поглощения НЧ серебра [49]. С другой стороны, несмотря на стабилизирующую роль электростатического отталкивания, при увеличении концентрации НЧ в растворе стабильность коллоидного раствора частично нарушается, и формируются олигомеры, как показано на рис. 4 (панели 2 и 6). Также известно, что при увеличении частоты следования импульсов из-за роста температуры жидкости образуются кавитационные микропузырьки [50,51], которые расфокусируют и экранируют

лазерное излучение. Поэтому при частоте следования лазерных импульсов 10 Hz экранирование падающего излучения было сильнее из-за относительно большего количества микропузырьков, чем при 5 Hz. Следовательно, при увеличении частоты следования импульса вероятность фрагментации крупных НЧ, резонансных падающему излучению, при ЛА возрастает. Это подтверждается морфологией НЧ на СЭМ-изображениях (рис. 4, панель 5 и 6) до центрифугирования.

Заключение

Разработан новый метод формирования олигомеров наночастиц в водном растворе, включающий следующие операции: создание коллоидного раствора металлических наночастиц, преимущественно сферической формы, путем абляции металлической мишени импульсным лазерным излучением, осаждение коллоидного раствора в результате центрифугирования и перевод образовавшихся в осадке олигомеров металлических наночастиц в коллоидный раствор путем ультрасонификации. Образование индивидуальных наночастиц и их олигомеров подтверждается согласованными между собой данными абсорбционной спектроскопии и электронной микроскопии. Установлено, что при малых временах облучения и центрифугирования вероятность формирования олигомерных наночастиц мала. Полученные в этих условиях коллоидные растворы стабильны в течение месяцев. Таким образом, благодаря возможности перестройки плазмонного резонанса в длинноволновую спектральную область без использования традиционных методик химического синтеза, олигомеры наночастиц серебра, свободные от поверхностно-активных веществ, могут найти широкое применение в биомедицинской визуализации, адресной доставке лекарств и фототермической терапии.

Благодарности

СЭМ-исследования проводились на оборудовании Междисциплинарного ресурсного центра „Нанотехнологии“ Научного парка СПбГУ.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-72-10057, <https://rscf.ru/project/22-72-10057/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Chandrakala, V. Aruna, G. Angajala. *Emergent Materials*, 5 (6), 1593–1615 (2022). DOI: 10.1007/S42247-021-00335-X

- [2] M. Kim, J.H. Lee, J.M. Nam. *Advanced Science*, **6** (17), 1900471 (2019). DOI: 10.1002/ADVS.201900471
- [3] T. Liu, Y. Song, Z. Huang, X. Pu, Y. Wang, G. Yin, L. Gou, J. Weng, X. Meng. *Colloids Surf B Biointerfaces*, **207**, 112023 (2021). DOI: 10.1016/J.COLSURFB.2021.112023
- [4] Y. Gao, Y. Zhou, R. Chandrawati. *ACS Appl Nano Mater.*, **3** (1), 1–21 (2020). DOI: 10.1021/ACSANM.9B02003
- [5] H. Yang, W. Xu, Y. Zhou. *Microchimica Acta*, **186** (12), 1–22 (2019). DOI: 10.1007/S00604-019-3904-9
- [6] H. Malekzad, P. Sahandi Zangabad, H. Mirshekari, M. Karimi, M.R. Hamblin. *Nanotechnol Rev.*, **6** (3), 301–329 (2017). DOI: 10.1515/NTREV-2016-0014
- [7] D.R. Dadadzhyanov, I.A. Gladskikh, M.A. Baranov, T.A. Vartanyan, A. Karabchevsky. *Sens. Actuators B Chem.*, **333**, 129453 (2021). DOI: 10.1016/J.SNB.2021.129453
- [8] G.A. Sotiriou. *Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol.*, **5** (1), 19–30 (2013). DOI: 10.1002/WNAN.1190
- [9] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz. *J. Phys. Chem. B.*, **107** (3), 668–677 (2003). DOI: 10.1021/JP026731Y
- [10] L. Ding, C. Yao, X. Yin, C. Li, Y. Huang, M. Wu, B. Wang, X. Guo, Y. Wang, M. Wu. *Small*, **14** (42), 1801451 (2018). DOI: 10.1002/SMLL.201801451
- [11] K. Kettler, K. Veltman, D. van de Meent, A. van Wezel, A.J. Hendriks. *Environ. Toxicol. Chem.*, **33** (3), 481–492 (2014). DOI: 10.1002/ETC.2470
- [12] P. Gurnani, C. Sanchez-Cano, H. Xandri-Monje, J. Zhang, S.H. Ellacott, E.D.H. Mansfield, M. Hartlieb, R. Dallmann, S. Perrier, Small, **18** (38), 2203070 (2022). DOI: 10.1002/SMLL.202203070
- [13] N.N. Zhang, H.R. Sun, S. Liu, Y.C. Xing, J. Lu, F. Peng, C.L. Han, Z. Wei, B. Yang, K. Liu. *CCS Chemistry*, **4** (2), 660–670 (2022). DOI: 10.31635/ccschem.021.202000637
- [14] A. Takami, H. Kurita, S. Koda. *J. Phys. Chem. B.*, **103** (8), 1226–1232 (1999). DOI: 10.1021/JP983503O
- [15] V. Amendola, M. Meneghetti. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15** (9), 3027–3046 (2013). DOI: 10.1039/C2CP42895D
- [16] F. Mafun, J.Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe. *J. Phys. Chem. B.*, **104** (39), 9111–9117 (2000). DOI: 10.1021/JP001336Y
- [17] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti. *Langmuir*, **23** (12), 6766–6770 (2007). DOI: 10.1021/LA0637061
- [18] S.M. Arakelyan, V.P. Veiko, S.V. Kutrovskaya, A.O. Kucherik, A.V. Osipov, T.A. Vartanyan, T.E. Itina. *J. Nanoparticle Research*, **18** (6), 1–12 (2016). DOI: 10.1007/S11051-016-3468-0
- [19] R. Zamiri, A. Zakaria, H.A. Ahangar, M. Darroudi, G. Zamiri, Z. Rizwan, G.P.C. Drummen. *Int J Nanomedicine*, **8** (1), 233–244 (2013). DOI: 10.2147/IJN.S36036
- [20] A. Hahn, S. Barcikowski, B.N. Chichkov. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, **3** (2), 73–77 (2009). DOI: 10.2961/JLMN.2008.02.0003
- [21] V. Piotto, L. Litti, M. Meneghetti. *Journal of Physical Chemistry C*, **124** (8), 4820–4826 (2020). DOI: 10.1021/ACS.JPCC.9B10793
- [22] J. Theerthagiri, K. Karuppasamy, S.J. Lee, R. Shwetharani, H.S. Kim, S.K.K. Pasha, M. Ashokkumar, M.Y. Choi. *Light: Science & Applications*, **11** (250), 1–47 (2022). DOI: 10.1038/s41377-022-00904-7
- [23] M. Ratti, J.J. Naddeo, J.C. Griepenburg, S.M. O'Malley, D.M. Bubb, E.A. Klein. *J. Vis. Exp.*, (124), 55416 (2017). DOI: 10.3791/55416
- [24] D. Diaz, A. Molina, D. Hahn. *Spectrochim. Acta. Part. B, At. Spectrosc.*, **145**, 86–95 (2018). DOI: 10.1016/J.SAB.2018.04.007
- [25] T. Mohamed, M.H. El-Motlak, S. Mamdouh, M. Ashour, H. Ahmed, H. Qayyum, A. Mahmoud. *Materials*, **15** (20), 7348 (2022). DOI: 10.3390/MA15207348
- [26] V. Scardaci, M. Condorelli, M. Barcellona, L. Salemi, M. Pulvirenti, M.E. Fragalá, G. Applied Sciences, **11** (19), 8949 (2021). DOI: 10.3390/APP11198949/S1
- [27] F.Y. Alzoubi, J.Y. Al-zou'by, S.K. Theban, M.K. Alqadi, H.M. Al-khateeb, E.S. AlSharo. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, **6** (3), 1–7 (2021). DOI: 10.1007/S41204-021-00165-6
- [28] T. Tsuji, M. Tsuji, S. Hashimoto. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **221** (2), 224–231 (2011). DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2011.02.020
- [29] V. Amendola, M. Meneghetti. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11** (2), 3805–3821 (2009). DOI: 10.1039/B900654K
- [30] G. Wang, C. Yan, S. Gao, Y. Liu. *Materials Science and Engineering: C*, **103**, 109856 (2019). DOI: 10.1016/J.MSEC.2019.109856
- [31] K. Bolaños, M.J. Kogan, E. Araya. *Int. J. Nanomedicine*, **14**, 6387–6406 (2019). DOI: 10.2147/IJN.S210992
- [32] J.P. Sylvestre, S. Poulin, A.V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, J.H.T. Luong. *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (43), 16864–6869 (2004). DOI: 10.1021/JP047134
- [33] K.K. Kim, H.J. Kwon, S.K. Shin, J.K. Song, S.M. Park. *Chem Phys Lett.*, **588**, 167–173 (2013). DOI: 10.1016/J.CPLETT.2013.10.011
- [34] E. Fazio, B. Gökce, A. De Giacomo, M. Meneghetti, G. Compagnini, M. Tommasini, F. Waag, A. Lucotti, C.G. Zanchi, P.M. Ossi, M. Dell'aglio, L. D'urso, M. Condorelli, V. Scardaci, F. Biscaglia, L. Litti, M. Gobbo, G. Gallo, M. Santoro, S. Trusso, F. Neri. *Nanomaterials*, **10** (11), 2317 (2020). DOI: 10.3390/NANO10112317
- [35] M.I. Zhilnikova, E.V. Barmina, G.A. Shafeev, S.M. Pridvorova, O.V. Uvarov. *Gold Bull.*, **53** (3), 129–134. DOI: 10.1007/S13404-020-00281-2
- [36] M.I. Zhil'nikova, E.V. Barmina, G.A. Shafeev. *Physics of Wave Phenomena*, **26** (2), 85–92 (2018). DOI: 10.3103/S1541308X18020024
- [37] A.V. Simakin, I.V. Baimler, V.V. Smirnova, O.V. Uvarov, V.A. Kozlov, S.V. Gudkov. *Physics of Wave Phenomena*, **29** (2), 102–107 (2021). DOI: 10.3103/S1541308X21020126
- [38] H. Marrapu, R. Avasarala, V.R. Soma, S.K. Balivada, G.K. Podagatlapalli. *RSC Adv.*, **10** (67), 41217–41228 (2020). DOI: 10.1039/D0RA05942K
- [39] H. Qayyum, W. Ahmed, S. Hussain, G.A. Khan, Z.U. Rehman, S. Ullah, T.U. Rahman, A.H. Dogar. *Opt. Laser Technol.*, **129**, 106313 (2020). DOI: 10.1016/J.OPTLASTEC.2020.106313
- [40] A. Heuer-Jungemann, N. Feliu, I. Bakaimi, M. Hamaly, A. Alkilany, I. Chakraborty, A. Masood, M.F. Casula, A. Kostopoulou, E. Oh, K. Susumu, M.H. Stewart, I.L. Medintz, E. Stratakis, W.J. Parak, A.G. Kanaras. *Chem. Rev.*, **119** (8), 4819–4880 (2019). DOI: 10.1021/ACS.CHEMREV.8B00733
- [41] Z.C. Xu, C.M. Shen, C.W. Xiao, T.Z. Yang, H.R. Zhang, J.Q. Li, H.L. Li, H.J. Gao. *Nanotechnology*, **18** (11), 115608 (2007). DOI: 10.1088/0957-4484/18/11/115608

- [42] D. Rioux, M. Meunier. *J. Phys. Chem. C*, **119** (23), 13160–13168 (2015). DOI: 10.1021/ACS.JPCC.5B02728
- [43] F. Dong, E. Valsami-Jones, J.U. Kreft. *J. Nanoparticle Research*, **18** (9), 1–12 (2016). DOI: 10.1007/S11051-016-3565-0
- [44] M.C. Sportelli, M. Clemente, M. Izzi, A. Volpe, A. Ancona, R.A. Picca, G. Palazzo, N. Cioffi. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **559**, 148–158 (2018). DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2018.09.046
- [45] A. Rao, H. Cölfen. *Comprehensive Supramolecular Chemistry II* (Elsevier, Waltham, MA, USA, 2017), p. 129–156. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12638-1
- [46] B. Khodashenas, H.R. Ghorbani. *Arabian J. Chemistry*, **12** (9), 1823–1838 (2019). DOI: 10.1016/J.ARABJC.2014.12.014
- [47] W. Li, P.H.C. Camargo, X. Lu, Y. Xia. *Nano Lett.*, **9** (1), 485–490 (2009). DOI: 10.1021/NL803621X
- [48] H.A. Alluhaybi, S.K. Ghoshal, W.N.W. Shamsuri, B.O. Alsobhi, A.A. Salim, G. Krishnan. *Nano-Structures & Nano-Objects*, **19**, 100355 (2019). DOI: 10.1016/J.NANOSO.2019.100355
- [49] A.R. Ziefuß, S. Reichenberger, C. Rehbock, I. Chakraborty, M. Gharib, W.J. Parak, S. Barcikowski. *J. Phys. Chem. C*, **122** (38), 22125–22136 (2018). DOI: 10.1021/ACS.JPCC.8B04374
- [50] M.A. Valverde-Alva, T. Garcia-Fernández, E. Esparza-Alegria, M. Villagrán-Muniz, C. Sánchez-Aké, R. Castañeda-Guzmán, M.B. De La Mora, C.E. Márquez-Herrera, J.L. Sánchez Llamazares. *Laser Phys. Lett.*, **13** (10), 106002 (2016). DOI: 10.1088/1612-2011/13/10/106002
- [51] A. Menéndez-Manjón, B.N. Chichkov, S. Barcikowski. *J. Phys. Chem. C*, **114** (6), 2499–2504 (2010). DOI: 10.1021/JP909897V