

На правах рукописи

Сухов Илья Андреевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОЙ
АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ**

01.04.21 – Лазерная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в лаборатории макрокинетики неравновесных процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте
общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук Научном центре
волновых исследований (филиал) (НЦВИ ИОФ РАН)

Научный руководитель:

Шáfеев Георгий Айратович,
доктор физико-математических наук
НЦВИ ИОФ РАН

Научный консультант:

Бармина Екатерина Владимировна,
кандидат физико-математических наук
НЦВИ ИОФ РАН

Официальные оппоненты:

Степанов Андрей Львович,
доктор физико-математических наук
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Казанский физико-технический
институт им. Е.К.Завойского Казанского научного
центра Российской академии наук

Торопов Никита Александрович,
кандидат физико-математических наук
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский национальный
исследовательский университет информационных
технологий, механики и оптики».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Физический институт им.
П.Н.Лебедева Российской академии наук

Защита диссертации состоится _____ в 15.00 ч. на заседании
диссертационного совета Д.002.063.01 при ИОФ РАН по адресу г. Москва
119991, ул. Вавилова, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОФ РАН.

Автореферат разослан _____

(дата)

Ученый секретарь

диссертационного совета _____/Кузькин В.М./

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Наночастицы различных материалов находят все больше применения в различных технологиях. Так, несколько лет назад была продемонстрирована возможность создания гибких проводящих контактов на основе наночастиц золота [1]. Тонкие линии, полученные методом струйной печати с использованием “наночернил”, обладали проводимостью 70% в сравнении с массивным золотом. Более дешевой альтернативой с похожими оптическими свойствами могли бы послужить коллоиды сплавов на основе меди.

Сочетание некоторых свойств наночастиц является причиной постоянно растущего интереса к этим объектам в области биомедицинских исследований. Благодаря большой поверхности и биосовместимости некоторых типов наночастиц становится возможным изготовление поверхностно-функциональных металлических кластеров [2], [3]. Подобные наноразмерные системы, влияющие на фармакологические и терапевтические свойства молекул, разрабатываются с целью преодоления некоторых ограничений традиционных лекарственных препаратов [4]. Низкая эффективность многих терапевтических агентов связана, с одной стороны, с их ограниченной способностью проникать в пораженные участки биологических тканей. С другой стороны, ограничения могут быть вызваны токсичностью некоторых лекарств. Например, в химиотерапии раковых опухолей, цитостатические препараты наносят одинаковый вред и злокачественным, и нормальным клеткам [5]. Таким образом, разработка метода целевой, селективной доставки лекарств в злокачественные ткани является очень важной задачей. Одним из перспективных инструментов решения данной проблемы являются биоразлагаемые наночастицы, разработка которых ведется в течение последних нескольких лет [6], [7], [8].

Доставка лекарственных препаратов с помощью наночастиц основана на использовании их малых размеров в сочетании с большой поверхностью: частицы, покрытые молекулами необходимых органических соединений, способны проникать через более мелкие капилляры и попадать в клетки, способствуя аккумуляции лекарств в местах назначения [9], [10], [11]. Особо эффективными в этом случае могут оказаться магнитные наночастицы, приводимые в движение с помощью неоднородного магнитного поля. Применение этих частиц открывает возможность активной доставки препаратов даже в ткани с низким уровнем обмена веществ. Способность наночастиц проникать в такие ткани хорошо продемонстрирована в

экспериментах с магнитными наночастицами оксида железа, которые были использованы для повышения эффективности лазерной инженерии хрящей [12], [13]. Магнитные наночастицы проникают в хрящевые ткани и служат поглощающей компонентой, увеличивая эффективность взаимодействия лазерного излучения с тканями и, тем самым, улучшая фототермальный эффект лазерного облучения [14]. Это позволяет уменьшить интенсивность излучения, воздействующего на биологический объект, с сохранением эффекта лазерной реконструкции и регенерации хряща [12], [13].

Совсем недавно было опубликовано исследование, в котором обнаружены терапевтические свойства наночастиц оксида железа: частицы способствуют замедлению роста злокачественных опухолей, стимулируя активность макрофагов в борьбе с клетками раковых тканей [15]. Эффект был обнаружен в процессе исследования феромукситола – препарата, одобренного управлением по контролю за качеством пищевых продуктов и лекарственных препаратов США для лечения анемии.

Элементарное железо сложным образом влияет на развитие злокачественных опухолей [16], [17]. С одной стороны, низкие дозы ионов железа являются важным условием для репликации и синтеза ДНК [18]. Однако, наличие большого количества железа может привести к росту вероятности раковых заболеваний из-за увеличения окислительного стресса и повреждения ДНК [16], [19]. Казалось бы, логично противодействовать этим процессам уменьшением содержания железа в организме. На самом деле, это приводит к росту опухолей у мышей [20]. С другой стороны, было показано, что высокие дозы железа оказывают прямые цитотоксические эффекты на злокачественные опухоли “in vitro” [21] и “in vivo” [22], [23]. Клинически одобренные наночастицы имеют синтетическое покрытие, которое уменьшает их токсичность. В частности, феромукситол имеет покрытие из карбоксиметилдекстрана и, как следствие, низкую токсичность [24]. Экспериментальные результаты, полученные при исследовании свойств феромукситола [15], свидетельствуют о замедлении роста опухолей в результате непрямого воздействия на микросреду. Авторы объясняют такой результат изменением свойств макрофагов в присутствии супермагнитных наночастиц [25].

Получение химически чистых и биосовместимых наноразмерных частиц является, таким образом, актуальной проблемой современной науки, что обусловлено увеличением областей применения наночастиц в медицине и биологии [26], [27]. Генерация таких частиц возможна с использованием лазерной абляции в жидкостях [28]. В полученных этим методом коллоидах

отсутствуют стабилизирующие ионы и активно-поверхностные вещества. Получаемые частицы состоят только из материала мишени и жидкости. Взаимодействие вещества наночастиц с жидкостью в процессе их лазерной генерации часто оказывается неизбежным, но данный эффект можно минимизировать подбором жидкости и экспериментальных параметров. Методика лазерной абляции универсальна, т. к. в качестве твердотельной мишени можно использовать различные материалы – металлы, диэлектрики или полупроводники. И если при получении наночастиц в вакууме или в газе процесс их сбора затруднен, поскольку они адсорбируются на подложке либо на стенках камеры, то в случае абляции в жидкости наночастицы остаются в получаемом коллоиде.

В начале 1990-х процесс лазерной абляции в жидкости стал активно исследоваться как методика получения суспензий и коллоидов твердых тел [29], [30], [31]. На сегодняшний день с помощью лазерной абляции в жидкости реализована генерация наночастиц различных материалов для широкого спектра прикладных задач. В качестве мишеней чаще всего используются благородные металлы (Au, Ag, Pt [32], [33], [34]), но также продемонстрирована возможность генерации химически активных металлов и их оксидов, диэлектриков и полупроводников (Al, Ti, W, Cu, Fe, Ni, Se, Si, ZnSe, CdS [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41]). Лазерная абляция в жидкости не только дополняет современные методы создания наноразмерных структур, но и делает возможным генерацию совершенно новых. Например, с помощью лазерной абляции в воде была реализована генерация фуллерен-подобных наночастиц дисульфида молибдена (MoS_2) [42], имеющих перспективы применения в катализе, энергетике и медицине [43], [44], [45]. Кроме того, с помощью лазерной абляции в жидкости возможна генерация наночастиц сплавов [46], оболочечных [47] и полых наночастиц [48].

Существует большое количество экспериментальных параметров, влияющих на результат экспериментов по лазерной абляции мишени в жидкости. Главный и очевидный – это материал мишени. Однако, из-за совокупности физико-химических процессов, происходящих при формировании наночастиц, их состав может отличаться от материала мишени. Кроме того, реакционная способность различных материалов отличается в одних и тех же условиях эксперимента. На данный момент наибольшее количество результатов по влиянию лазерных параметров на получаемые наноматериалы исследовано на золоте из-за его низкой реакционной способности.

Эффективность поглощения излучения массивной мишенью зависит от длины волны излучения [49]. Как правило, коэффициент поглощения в коротковолновой области длин волн больше. Например, излучение УФ-диапазона хорошо поглощается за счет межзонных переходов, модифицируя поверхность металлической мишени во всех местах воздействия излучения [50]. Также, при использовании коротковолнового излучения увеличивается вероятность многофотонного поглощения и фотоионизации, что влияет на температуру, давление и степень ионизации плазменного факела [51]. Длина волны лазерного излучения влияет также на реакционную способность системы; химические реакции материала мишени с окружающей средой, не наблюдаемые в области ближнего ИК-диапазона длин волн, могут происходить при переходе к УФ-излучению [52]. В целом, результаты применения источников ближнего ИК- и УФ-диапазона можно рассматривать как два противоположных предельных случая, в то время использование источников видимого диапазона длин волн демонстрирует промежуточные свойства [50].

Энергия в импульсе влияет преимущественно на количество диспергированного материала и механизм абляции [51]. Производительность процесса увеличивается практически пропорционально энергии в импульсе до тех пор, пока преобладающий механизм лазерной абляции остается одним и тем же [53]. Увеличение энергии характеризуется большей дисперсией на распределении частиц по размерам и большим средним размером в получаемых коллоидах [54]. Этот эффект является следствием увеличения количества распыляемого в жидкость материала, что увеличивает его концентрацию в плазменном факеле. Также имеет место процесс отделения твердых и расплавленных фрагментов, что более вероятно при высоких значениях плотности энергии [51].

Длительность лазерного импульса оказывает сильное влияние на распределение частиц по размерам, их морфологию и состав [49]. Увеличение длительности импульса при постоянной плотности энергии приводит к эффективной абляции за счет фотоионизации [51]. При использовании наносекундных импульсов диспергированный материал мишени и лазерный импульс сосуществуют относительно длительное время [55]. Этого времени оказывается достаточным для передачи части энергии лазерного излучения плазменному факелу, с последующим увеличением его температуры, давления и времени жизни. В таких условиях уже отделившиеся от мишени и попавшие в плазменный факел частицы материала могут продолжить фрагментироваться. Действительно, наночастицы с размером более 50 нм

гораздо чаще образуются при использовании фемто- и пикосекундных источников [56], [57], [58]. Повторное взаимодействие наночастиц с лазерным излучением хорошо исследовано на примере золота. В случае наносекундной длительности импульсов происходит существенное изменение размеров частиц. В работе [59] была исследована зависимость максимального наблюдаемого на ПЭМ-снимках размера частиц от плотности энергии при постоянном времени облучения. Оказалось, что при изменении интенсивности в пределах 10^6 Вт/см² максимальный размер наблюдаемых на снимках с электронного микроскопа частиц уменьшается от 45 до 10 нм и сопровождается соответствующим изменением в спектрах поглощения коллоидов. Это открывает перспективу управления размерами наночастиц с помощью лазерного излучения. Так, в работе [60] результаты аналогичных экспериментов были положены в основу теоретического моделирования эволюции функции распределения частиц по размерам. Определение формы кривой распределения частиц по размерам производилось, как и в предыдущей работе [59], по снимкам с электронного просвечивающего микроскопа. Однако, для сравнения с математической моделью, необходимо более точное измерение эволюции функции распределения по размерам. В настоящей работе подобные измерения были выполнены с помощью метода дифференциального седиментационного анализа и было показано, что изменения функции распределения происходят в пределах того же порядка интенсивности, однако в 2-3 раза быстрее, без существенных изменений на спектрах поглощения коллоидов. Недавно было также показано, что эффективная фрагментация наночастиц возможна и при более коротких длительностях импульса [61].

Таким образом, процесс лазерной абляции в жидкости исследуется уже более 20 лет. Несмотря на большое количество экспериментов, в которых реализована генерация наночастиц самых различных материалов, остается открытым вопрос о морфологии наночастиц получаемых в некоторых системах (например, железо или бериллий в воде), мало исследовались свойства наночастиц, получаемых методом абляции сплавов. До сих пор не уделялось много внимания определению критических параметров лазерного излучения, при которых меняется режим абляции. Например, при исследовании фрагментации золота [59] было показано, что, изменяя интенсивность в пределах одного порядка, можно сильно увеличить эффективность процесса. Это значение интенсивности может зависеть от материала или размеров частиц, по-разному воздействовать на дисперсную среду и, таким образом, определять выбор режима абляции. Определение

порогового значения интенсивности позволяет также делать выводы о механизме процессов, как, например, это делается для абляции мишеней в газовых средах [62]. Кроме того, всегда остается возможность создания новых наноматериалов, что объясняется универсальностью лазерной абляции в жидкости и обуславливает актуальность дальнейшего изучения этого процесса.

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование свойств коллоидов составных наночастиц, получаемых при лазерной абляции в жидкости массивных мишеней, сплавов и суспензий микропорошков.

Работа выполнена в Научном Центре Волновых Исследований ИОФ РАН, г. Москва, Россия. Часть экспериментальных результатов была получена в сотрудничестве с Institute National des Sciences Appliquées (INSA), г. Тулуза, Франция.

Научная новизна

Полученные в диссертационной работе результаты представляют собой подробное экспериментальное исследование новых процессов, не изучавшихся ранее. В частности, исследованы физико-химические свойства наночастиц, получаемых при лазерной абляции железа в воде; исследовано влияние параметров лазерного излучения (длительность импульса, интенсивность) на стехиометрический состав и оптические свойства наночастиц, получаемых при абляции латуни в этаноле; изучено влияние материала наночастиц на порог фрагментации и генерацию водорода при облучении коллоидов. Кроме того, впервые исследована фрагментация наночастиц золота с применением седиментационного анализа и реализована генерация новых наноструктур методом облучения смеси коллоидов алюминия и кобальта.

Защищаемые положения

1. При лазерной абляции в жидкости изменяются физико-химические свойства материала получаемых наночастиц по сравнению с исходным материалом мишени, и эти изменения зависят от длительности импульса.
2. В процессе лазерной абляции в жидкости среда, в которой происходит абляция, претерпевает химические изменения.

3. Лазерное облучение смеси растворов наночастиц с различной температурой плавления сопровождается образованием оболочечных наночастиц.

Основные результаты

1. При лазерной абляции массивной мишени железа в воде получаемые наночастицы имеют металлическое ядро и оболочку из оксида железа.
2. Увеличение интенсивности лазерного излучения от $2 \cdot 10^6$ Вт/см² до $4 \cdot 10^6$ Вт/см² сопровождается нелинейным увеличением на порядок скорости фрагментации наночастиц золота в воде.
3. Длительность импульса лазерного излучения влияет на стехиометрический состав наночастиц, получаемых при абляции латуни в этаноле.
4. Лазерное облучение массивных мишеней в этаноле сопровождается его разложением до наночастиц неупорядоченного углерода.
5. Наночастицы, получаемые при облучении смеси коллоидов сферических наночастиц алюминия и кобальтовых наностержней, имеют кобальтовое ядро и алюминиевую оболочку.
6. Скорость генерации водорода при лазерном облучении коллоидных растворов зависит от материала наночастиц.

Публикации

По материалам диссертации в ведущих рецензируемых журналах, определенных ВАК, опубликовано 6 работ.

Личный вклад автора

Цель работы и методы исследования были сформулированы руководителем диссертационной работы д.ф.-м.н. Г.А. Шафеевым. Личный вклад автора состоял в проведении экспериментов и анализе результатов. Ряд экспериментов был выполнен под руководством научного консультанта к.ф.-м.н. Е.В. Барминой. Все вошедшие в диссертацию научные результаты получены автором лично или при его непосредственном участии.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на международных и российских конференциях, в частности: Международная Конференция по Нелинейной Оптике “NLO-50” (г. Суздаль), 54-я Научная Конференция МФТИ (г. Долгопрудный), 55-я Научная Конференция МФТИ (г. Долгопрудный),

European Materials Research Society EMRS-2013 (г. Страсбург, Франция), 4th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL) (Эссен, Германия).

Практическая значимость работы

Лазерная абляция в жидкости является простым и эффективным методом генерации наночастиц. В работе исследованы способы увеличения производительности процесса и предложены новые методики генерации наночастиц, имеющих перспективы применения в технологии струйной печати проводящих контактов и медицине.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 112 страниц, включая 78 рисунков, 1 таблицу и библиографию из 138 наименований.

Краткое содержание работы

Техника эксперимента

Для реализации процесса лазерной абляции в жидкости необходимо сфокусировать излучение импульсного источника достаточной интенсивности на поверхности твердой мишени. В работе использовались различные импульсные лазерные источники фемтосекундного, наносекундного и пикосекундного диапазона. Параметры излучения приведены в Табл. 1.

Тип лазера	Длина волны	Энергия в импульсе	Длительность импульса	Частота повторения импульсов
Ti:Sapphire	722 нм	1 мДж	180 фс	1 кГц
Nd:YAG	1064 нм	185 мкДж	10 пс	200 кГц
Волоконный Yb	1060-1070 нм	1 мДж	100 нс	20 кГц
Nd:YAG	1064 нм	3 мДж	10 нс	20 кГц
Nd:YAG	1064 нм	0,6 мДж	3 нс	10 кГц
Лазер на парах меди	510,6 нм 578,2 нм	0,25 мДж	20 нс	15 кГц

Табл. 1 Параметры источников лазерного излучения, использованных в работе.

Для измерения функции распределения частиц по размерам методом дифференциального седиментационного анализа использовалась дисковая центрифуга CPS DC2400. Этот прибор позволяет достаточно хорошо определять размеры частиц и отслеживать даже незначительные изменения функции распределения. Результаты измерения одного и того же коллоида хорошо воспроизводятся с ошибкой не более 10 % в области размеров частиц более 100 нм, и с ошибкой не более 3 % в области размеров частиц менее 500 нм. Средний размер частиц при этом совпадает с результатами, полученными на электронном микроскопе. Спектры поглощения коллоидов в оптическом и ближнем УФ-диапазоне исследовались с помощью спектрометра Ocean Optics. Анализ кристаллической решетки наночастиц осуществлялся посредством дифракции рентгеновского излучения с использованием спектрометра “PANalytical Empyrean”. Анализ морфологии наночастиц выполнялся с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Для ряда образцов выполнялся анализ спектров комбинационного рассеяния порошка из наночастиц. Спектры были получены с использованием спектрометра “Nicolette” с длиной волны возбуждающего излучения 470 нм.

Во второй главе приведены результаты исследования свойств наночастиц, получаемых при лазерной абляции железной мишени в изопропанолe и воде. Показано, что как при абляции в органической жидкости, так и в воде получаемые наночастицы имеют металлическое ядро. Такой вывод делается на основе фотографий наночастиц с просвечивающего электронного микроскопа, на котором видны частицы, обладающие высоким контрастом (Рис. 1). Наличие металлического железа в наночастицах также подтверждается присутствием соответствующих пиков на дифрактограмме порошка из наночастиц.

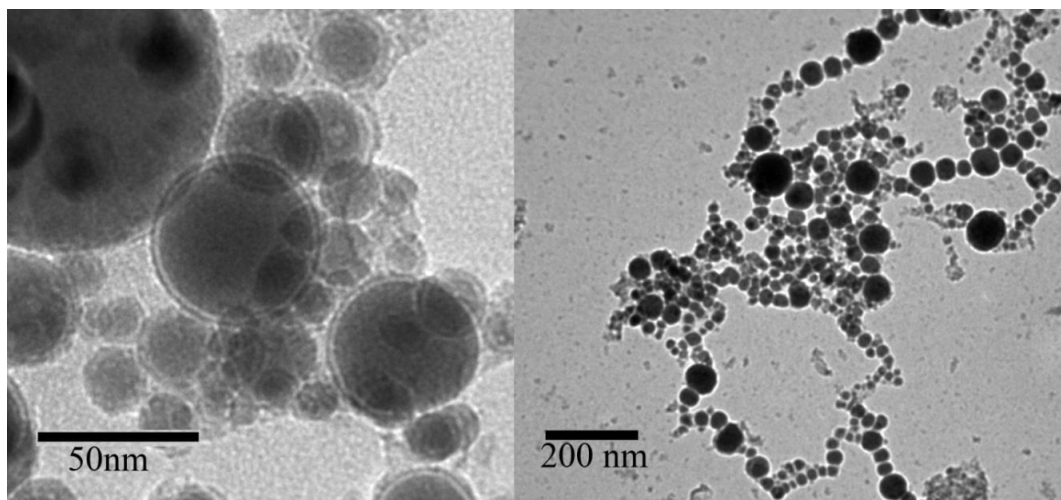


Рис. 1 ПЭМ-изображения наночастиц, полученных с помощью лазерной абляции железа в изопропанолe.

Кроме максимумов металлического железа на дифрактограммах имеются пики оксидов FeO и Fe₃O₄, что объясняется наличием вокруг частиц оболочки, имеющей меньший контраст на ПЭМ-снимках по сравнению с ядром, а значит меньшую электронную плотность. Факт присутствия в наночастицах металлического железа свидетельствует о восстановительных свойствах среды, в которой происходит формирование наночастиц. Такой результат может быть следствием диссоциации молекул используемой жидкости с выделением водорода [63]. Изменение химических свойств жидкости, в которой происходит абляция, видно также на спектре поглощения коллоидного раствора наночастиц железа в изопропанол. Спектр имеет характерный максимум вблизи 290 нм, который, как показано в последующих главах, наблюдается и при абляции других материалов в органических жидкостях. Появление максимума на 290 нм связывается с разложением спиртов. На распределении частиц по размерам как в изопропанол, так и в воде видно присутствие двух типов частиц: с размером около 10 нм, и с размером до 40 нм в воде и 95 нм в изопропанол. Высказывается предположение, что такая форма распределения по размерам связана с эффективным взаимодействием наночастиц с лазерным излучением, что приводит к изменению размеров частиц. Проверка этого предположения является одной из задач третьей главы.

В третьей главе представлены результаты двух серий модельных экспериментов, в которых исследуется динамика эволюции функции распределения наночастиц золота по размерам при воздействии на водный коллоид наночастиц излучением лазера на парах меди. В одной серии экспериментов при постоянной интенсивности 10^6 Вт/см² варьируется время облучения. Показано, что при заданной интенсивности в течение 10 минут происходит существенное изменение функции распределения наночастиц по размерам. Помимо исходного максимума вблизи 25 нм на распределении появляется пик, соответствующий размерам наночастиц менее 10 нм. Эти результаты были положены в основу теоретического моделирования эволюции функции распределения по размерам. Во второй серии экспериментов время экспозиции было постоянным и варьировалась интенсивность лазерного излучения. Было зафиксировано скачкообразное увеличение эффективности фрагментации наночастиц при изменении интенсивности от $1 \cdot 10^6$ Вт/см² до $4 \cdot 10^6$ Вт/см² (Рис. 2). Сделано предположение о том, что аналогичный эффект может наблюдаться при фрагментации микрочастиц. Гипотеза подразумевает два практически важных

результата: увеличение производительности процесса за счет увеличения площади облучаемого материала и менее агрессивное воздействие на дисперсную среду за счет уменьшения интенсивности (так как для эффективной абляции массивной мишени интенсивность нужна, как правило, выше). Возможность такой оптимизации продемонстрирована в четвертой главе.

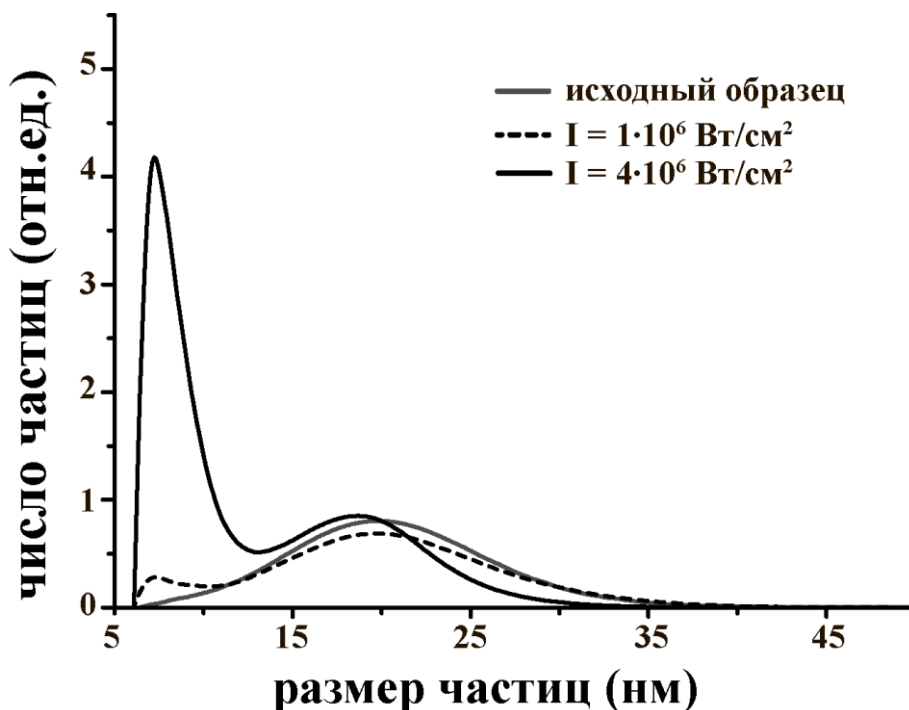


Рис. 2 Изменение функции распределения частиц по размерам после 5 минут экспозиции излучением лазера на парах меди различной интенсивности

Четвертая глава посвящена генерации наночастиц сплавов на основе меди методом лазерной абляции массивной мишени в этаноле и с помощью облучения взвеси микропорошка в этаноле. Показано, что при использовании пикосекундного излучения возможно уменьшение эффекта разложения этанола. Характерный максимум поглощения на 290 нм, наблюдаемый при абляции массивной мишени в этаноле, имеет интенсивность большую, чем пик плазмонного резонанса в наночастицах на 590 нм. При переходе от абляции массивной мишени к облучению микропорошка (с соответствующим уменьшением интенсивности лазерного излучения) поглощение в коллоиде в области 290 нм становится меньше, чем на длине волны плазмонного резонанса. На спектрах комбинационного рассеяния порошка из наночастиц имеются максимумы, соответствующие D- и G- пикам неупорядоченного углерода (Рис. 3).

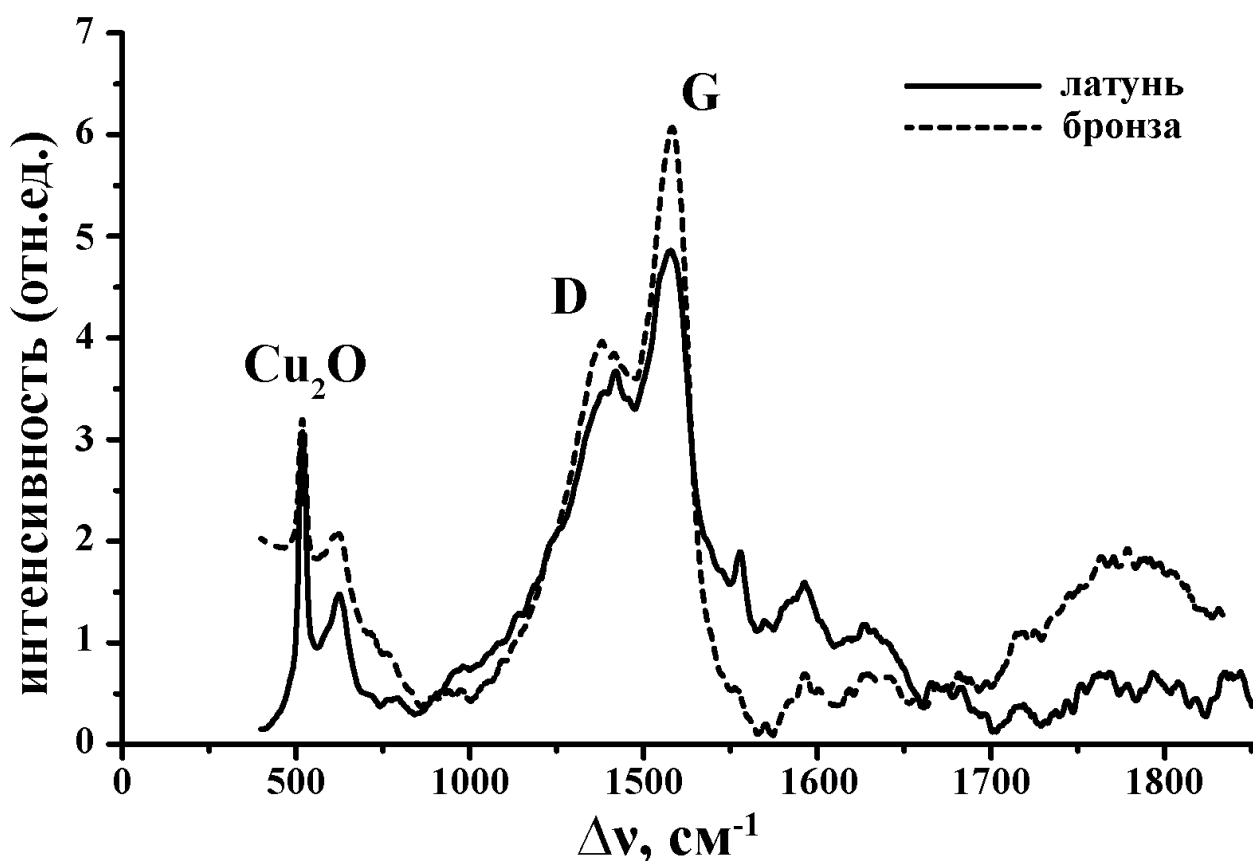


Рис. 3 Спектры комбинационного рассеяния порошка наночастиц

Аналогично фрагментации наночастиц золота, продемонстрировано скачкообразное увеличение эффективности фрагментации микрочастиц латуни излучением фемтосекундного лазера при увеличении интенсивности в пределах 10^{11} Вт/см². Скорость наработки наноматериала при частоте фемтосекундного излучения 1 кГц составляла не менее 200 мг/ч.

Обнаружен эффект зависимости стехиометрического состава наночастиц латуни от длительности лазерного импульса. На дифрактограмме исходного образца имеются только пики металлической латуни, соответствующие стехиометрическому составу Cu₃Zn (Рис. 4). В наночастицах, полученных с помощью пикосекундного лазера этот пик раздваивается, но основным остается максимум исходной латуни. При переходе к наносекундному излучению основным становится пик модифицированной латуни со стехиометрическим составом Cu_{0,951}Zn_{0,049}. Такой эффект объясняется различным временем пребывания материала наночастиц в расплавленном состоянии, когда может происходить изменение стехиометрического состава сплава.

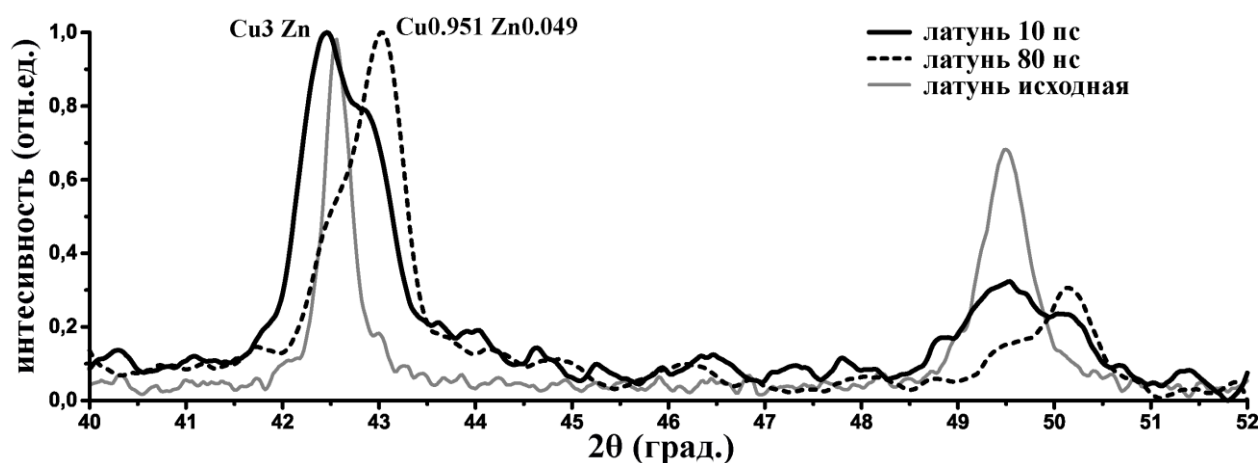


Рис. 4 Дифрактограммы образцов массивной латуни (исходная) и наночастиц, полученных при различной длительности лазерного импульса (10 нс, 80 нс).

В пятой главе представлены результаты экспериментального исследования генерации составных наночастиц методом облучения коллоидных растворов. Показано, что благодаря эффективному взаимодействию наночастиц с лазерным излучением, которое было продемонстрировано в третьей главе, возможна генерация частиц с морфологией ядро-оболочка. В частности, реализована генерация наночастиц с кобальтовым ядром и алюминиевой оболочкой (Рис. 5).

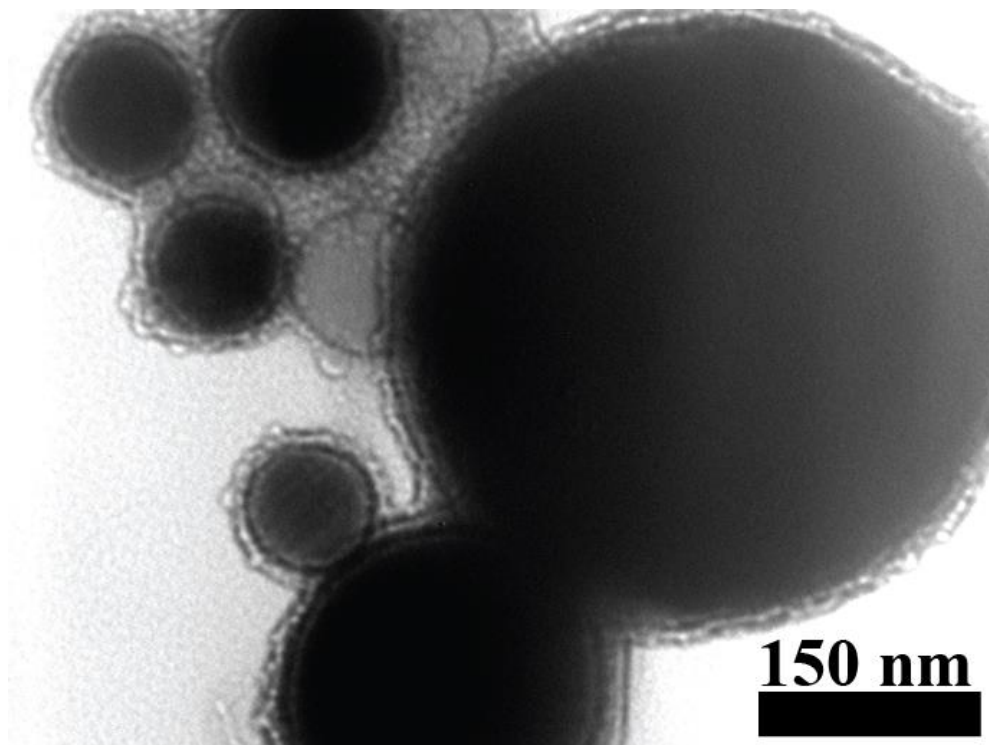


Рис. 5 ПЭМ-изображение наночастиц с кобальтовым ядром и алюминиевой оболочкой.

В качестве исходного материала в эксперименте была использована смесь коллоидов кобальтовых нанопалочек и сферических наночастиц алюминия. Обнаружено немонотонное поведение функции распределения по размерам. В течение первых пяти минут максимум функции смещается в сторону больших размеров, затем в сторону меньших размеров, что объясняется наличием одновременных процессов сплавления и фрагментации частиц. Представлены снимки с электронного микроскопа, на которых видны частицы с высоким контрастом, характерным для металла. На фотографиях видны ядра одинакового размера с различным контрастом. Это свидетельствует о том, что частицы состоят из различных металлов: менее контрастная алюминиевая оболочка и кобальтовое ядро.

Обсуждается схема формирования оболочечных частиц (Рис. 6). Важным условием для реализации такого процесса является разница в температуре плавления металлов. При лазерном нагреве вероятна ситуация, когда в пределах одной парогазовой оболочки находится твердая частица более тугоплавкого материала и расплавленная частица менее тугоплавкого. В процессе коллапса газового пузыря расплавленная частица смачивает твердую и формирует вокруг нее оболочку.

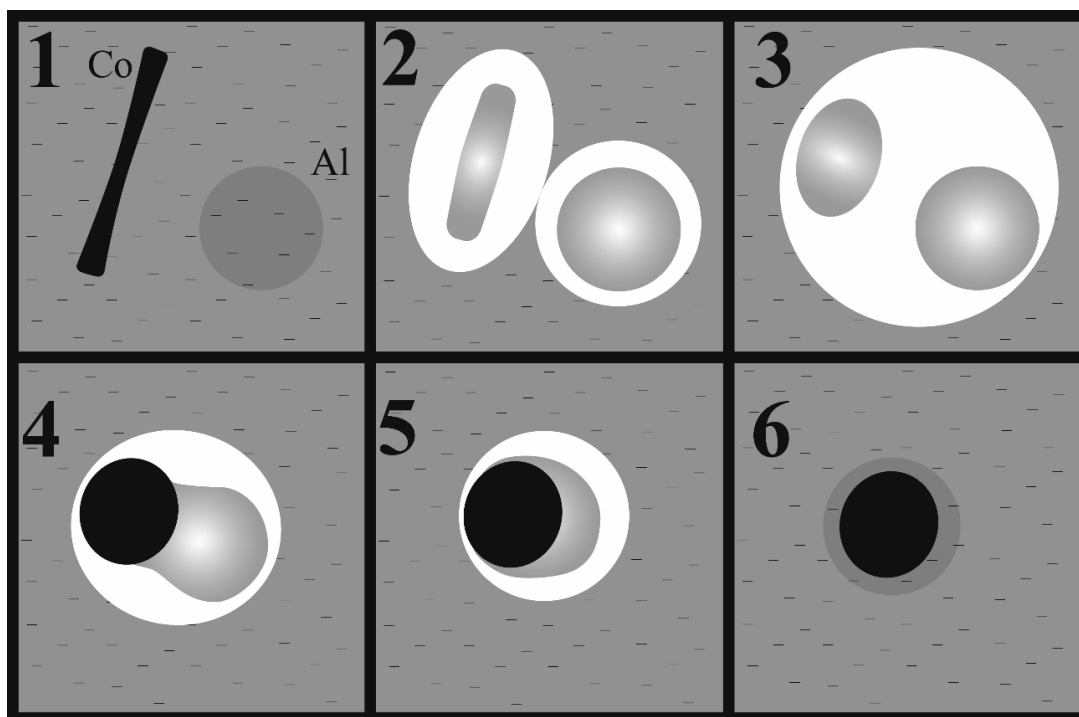


Рис. 6 Схема формирования оболочечных частиц, 1-6 – последовательность стадий формирования частицы.

В главе также приведены ПЭМ - фотографии наноструктур с уникальной морфологией, впервые наблюдаемые в этой работе (Рис. 7).

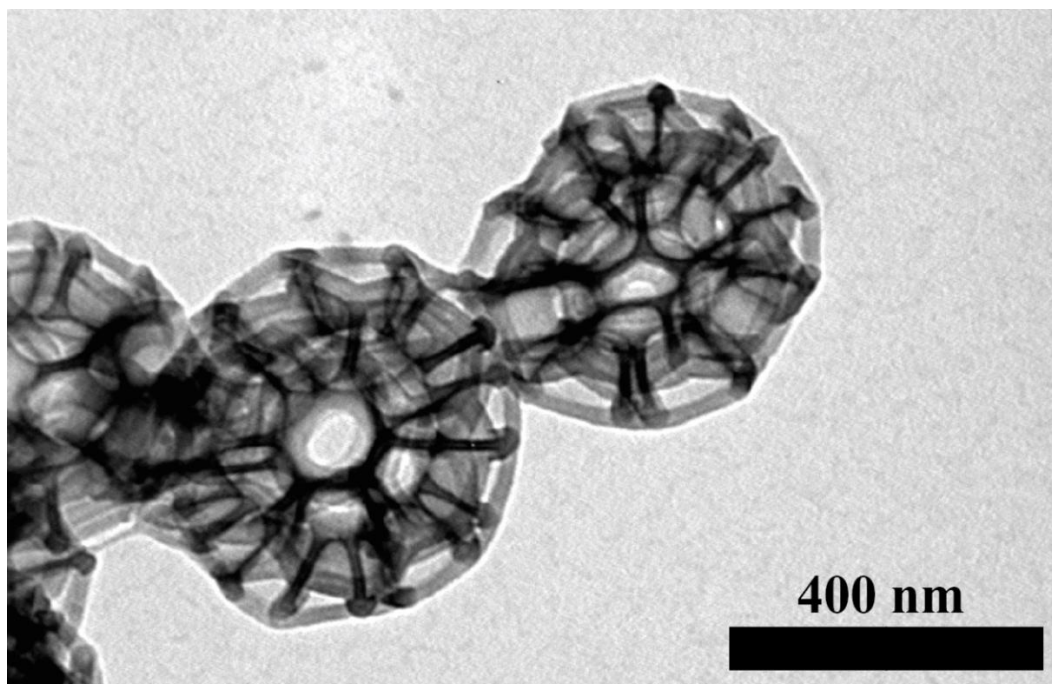


Рис. 7 ПЭМ-изображение наноструктур с уникальной морфологией.

Кластеры имеют форму многогранника и представляют собой “каркас” из нанопалочек кобальта, спаянных алюминием. Образование таких кластеров объясняется высокой точкой Кюри кобальта, которая выше температуры плавления алюминия. Будучи твердыми и магнитными, нанопалочки кобальта формируют на поверхности газовых пузырей каркас правильной формы и смоченные алюминием, остывают в виде наблюдаемых на фотографиях кластеров. Пузыри при этом обладают восстановительными свойствами, поскольку частицы получаются металлическими. Это может быть связано с эффектом генерации водорода при облучении коллоидов наночастиц, который исследуется в шестой главе.

Шестая глава посвящена исследованию скорости лазерной генерации водорода при облучении коллоидных растворов наночастиц бериллия и железа. Выбор материала обусловлен, во-первых, результатами второй главы: при лазерной абляции железа в воде происходит генерация наночастиц с металлическим ядром, что свидетельствует о восстановительных свойствах среды, в которой происходит формирование частиц. Во-вторых, до сих пор не исследовалось влияние материала частиц на эффективность генерации водорода. Для контраста был выбран бериллий, поскольку наночастицы этого материала имеют сравнительно небольшое сечение поглощения и его

коллоиды практически прозрачны [64]. Выбор материала частиц действительно оказывает влияние на эффективность генерации водорода. Этот факт подтверждается соответствующими графиками зависимости парциального давления водорода над поверхностью коллоида от концентрации частиц. Эффект объясняется с точки зрения диссоциации молекул воды прямым электронным ударом из плазмы оптического пробоя жидкости [63]. Выбор материала при этом влияет на сечение поглощения наночастиц в коротковолновой области и, как следствие, на эффективность взаимодействия с излучением плазмы вокруг наночастиц [65].

В заключении перечислены основные результаты работы и возможности их практического применения.

Список литературы

1. D. Huang, F. Liao, S. Molesa, D. Redinger, V. Subramanian, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, Vol. 150, No. 7, G412-G417.
2. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 801–802.
3. C. J. Ackerson, P. D. Jadzinsky, R. D. Kornberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6550–6551.
4. P. Chen, S. Mwakwari and A. Oyelere, *Nanotechnology*, 2008, 1, 45–66.
5. S. K. Sahoo, V. Labhasetwar, *Drug Discov. Today*, 2003, 8, 1112–20.
6. I. Brigger et al., *Adv. Drug Deliv.*, 2002, Rev. 54, 631–651.
7. J. Panyam et al., *Adv. Drug Deliv.*, 2003, Rev.55, 329–347.
8. A. Lamprecht et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 2001, 299, 775–781.
9. M. P. Desai, et al., *Pharm. Res.*, 1996, 13, 1838–1845.
10. M. P. Desai et al., *Pharm. Res.*, 1997, 14, 1568–1573.
11. J. Panyam et al., *Int. J. Pharm.*, 2003, 262, 1–11.
12. E. N. Sobol., T. E. Milner, A. B. Shekhter, O. Y. Baum, A. E. Guller, N. Y. Ignatieva, A. I. Omelchenko, O. L. Zakharkina, *Laser Phys. Lett.*, 2007, 4, 488–502.
13. Yu. M. Soshnikova, S. G. Roman, N. A. Chebotareva, O. I. Baum, M. V. Obrezkova, R. B. Gillis, S. E. Harding, E. N. Sobol, V. V. Lunin, *J. Nanopart. Res.*, 2013, 15, 1–10.
14. P. Yu. Gulyaev, M. K. Kotvanova, S. S. Pavlova, E. N. Sobol, A. I. Omelchenko, *Nanotechnol. Russ.*, 2012, 7, 127–31.
15. S. Zanganeh, G. Hutter, R. Spitler, O. Lenkov, M. Mahmoudi, A. Shaw, J. S. Pajarinen, H. Nejadnik, S. Goodman, M. Moseley, L. M. Coussens, H. E. Daldrup-Link, *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11, 986–994.
16. J.-Y. Choi, M. L. Neuhouser, M. J. Barnett, C.-C. Hong, A. R. Kristal, M. D. Thornquist, I. B. King, G. E. Goodman, C. B. Ambrosone, *Carcinogenesis*, 2008, 29(5),964-70.
17. M. Poljak-Blazi, M. Jaganjac, I. Sabol, B. Mihaljevic, M. Matovina, M. Grce, *Toxicol. In Vitro*, 2011, 25, 160-166.
18. W. E. Crowe, L. M. Maglova, P. Ponka, J. M. Russell, *Am. J. Physiol. Cell Physiol.*, 2004, 287, C1023–C1030.
19. D. R. Petersen, *Alcohol*, 2005, 35, 243–249.
20. G. Nie, G. Chen, A. D. Sheftel, K. Pantopoulos, P. Ponka, *Blood*, 2006, 108, 2428–2434.

21. Y. Knobel, M. Gleib, K. Osswald, B. L. Pool-Zobel, *Toxicol. In Vitro*, 2006, 20, 793–800.
22. M. T. Basel, S. Balivada, H. Wang, T. B. Shrestha, G. M. Seo, M. Pyle, G. Abayaweera, R. Dani, O. B. Koper, M. Tamura, V. Chikan, S. H. Bossmann, D. L. Troyer, *Int. J. Nanomedicine*, 2012, 7, 297–306.
23. S. P. Foy, V. Labhasetwar, *Biomaterials*, 2011, 32, 9155–9158.
24. W. Reinisch, M. Staun, S. Bhandari, M. Munoz, *J. Crohns Colitis*, 2013, 7, 429–440.
25. A. Laskar, J. Eilertsen, W. Li, X. M. Yuan, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2013, 441, 737–742.
26. С. В. Анисимов, Г. Б. Белостоцкая и др., *Нанотехнологии в биологии и медицине*, 2009, С.-Петербург: Любавич, г.
27. M. Chornya, I. Fishbeina, B.B. Yellenb et al., *Proc. Nat. Acad. Sci*, 2010, USA, 107 (18), 8346.
28. G. A. Shafeev, in *Lasers in Chemistry*, 2008, Wienheim: Wiley VCH Verlag GmbH&Co, vol. 2, pp. 713 – 741.
29. Y. Lida, A. Tsuge, Y. Uwanimo, H. Morikawa, T. Ishizuka, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, 6(7), 541–544.
30. A. Fojtik, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1993, 97, 252.
31. J. Neddersen , G. Chumanov , T. M. Cotton , *Appl. Spectrosc.*, 1993, 47, 1959-1964.
32. F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(46), 12589–12596.
33. F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(18), 4218–4223.
34. A. Simakin, V. Voronov, G. Shafeev, R. Brayner, F. Bozon-Verduraz, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 348(3-4), 182–186.
35. F. Stokker-Cheregi, T. Acsente, I. Enculescu, C. Grisolia, G. Dinescu, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, 2012, 7, 4, 1569-1576.
36. P. V. Kazakevich, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev, *App. Surf. Sci.*, 2006, 252, 4374.
37. V. Amendola, P. Riello, M. J. Meneghetti, *Phys. Chem. C*, 2011, 115, 5140.
38. M. Ganjali, M. Ganjali, P. Vahdatkhah, S. M. B. Marashi, *Procedia Mater. Sci.*, 2015, 11, 359-363.
39. P. G. Kuzmin, G. A. Shafeev, V. V. Bukin, S. V. Garnov, C. Farcau, R. Carles, B. Warot-Fontrose, V. Guieu, G. Viau, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 15266–15273.

40. П. Г. Кузьмин, Г. А. Шафеев, В. В. Воронов, Р. В. Распопов, Е. А. Арианова, Э. Н. Трушина, И. В. Гмошинский, С. А. Хотимченко, Квант. электроника, 2012, 42, 11, 1042-1044.
41. K. V. Anikin, N. N. Melnik, A. V. Simakin, G. A. Shafeev, V. V. Voronov, A. G. Vitukhnovsky, Chem. Phys. Let., 2002, 366, 357–360.
42. H. Wu, R. Yang, B. Song, Q. Han, J. Li, Y. Zhang, Y. Fang, R. Tenne, C. Wang, ACS Nano, 2011, 5, 1276–1281.
43. J. Chen, S. L. Li, Q. Xu, K. Tanaka, Chem. Commun., 2002, 16, 1722–1723.
44. J. Chen, N. Kuriyama, H. T. Yuan, H. T. Takeshita, T. Sakai, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 11813–11814.
45. M. Nath, C. N. R. Rao, Angew. Chem., 2002, 114, 3601–3604.
46. A. T. Izgaliev, A. V. Simakin, G. A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, Chem. Phys. Lett. 390, 2004, 467.
47. J.-P. Abid, H. H. Girault, P. F. Brevet, Chem. Commun., 2001, 829–830.
48. Z. Yan, R. Bao, Y. Huang, D. B. Chrisey, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 11370–11374.
49. V. Amendola, M. Meneghetti, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 3027-3046.
50. W. T. Nichols, T. Sasaki, N. Hoshizaki, J. Appl. Phys., 2006, 100, 114911.
51. L. V. Zhigilei, Z. Lin, D. S. Ivanov, J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 11892–11906.
52. C. He, T. Sasaki, Y. Zhou, Y. Shimizu, M. Masuda, N. Koshizaki, Adv. Funct. Mater., 2007, 17, 3554–3561.
53. A. V. Kabashin, M. Meunier, J. Appl. Phys., 2003, 94, 7941–7943.
54. F. Mafuné, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. J. Sawabe, Phys. Chem., 2001, B105, 5144.
55. C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tunnermann, H. Welling, B. Wellegehausen, Opt. Commun., 1996, 129, 134–142.
56. V. Amendola, M. Meneghetti, Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 3805–3821.
57. J. P. Sylvestre, S. Poulin, A. V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, J. H. T. Luong, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 16864–16869.
58. J. P. Sylvestre, A. V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 2005, 80, 753–758.
59. A. Takami, H. Kurita, S. Koda, J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 1226-1232.
60. Ф. Бозон-Вердюра, Р. Брайнер, В.В. Воронов, Н.А. Кириченко, А.В. Симакин, Г.А. Шафеев, Квант. электроника, 2003, 33 (8), 714–720.
61. П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, В. Н. Леднев, С. В. Макаров, С. М. Першин, А. А. Руденко, И. Н. Сараева, В. И. Юровских, Квантовая электроника, 2015, 472–476.

62. Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Кучмижак, О. Б. Витрик, Ю. Н. Кульчин, Письма в ЖЭТФ, 2016, 103(12), 846–850.
63. E. V. Varmina, A. V. Simakin, G. A. Shafeev, Chem. Phys. Lett., 2016, 655–656, 35–38.
64. Е.В. Бармина, И.А. Сухов, Н.М. Лепехин, Ю.С. Присеко, В.Г. Филиппов, А.В. Симакин, Г.А. Шафеев, Квант. электроника, 2013, 43 (6), 591–596.
65. P. Grua, J. P. Morreuw, H. Versegol, G. Jonusauskas, F. Vallee, Phys. Rev. B., 2003, 68, 035424.

Список публикаций автора по теме диссертации

1. Н. А. Кириченко, **И. А. Сухов**, Г. А. Шафеев, М. Е. Щербина, “Эволюция функции распределения наночастиц Au в жидкости под действием лазерного излучения”, Квант. электроника, 2012, 42(2), 175–180.
2. **И. А. Сухов**, А. В. Симакин, Г. А. Шафеев, Г. Вье, С. Гарсия, “Генерация наночастиц при лазерной абляции железной мишени в жидкости”, Квант. электроника, 2012, 42 (5), 453–456.
3. А. I. Omelchenko, E. N. Sobol, A. V. Simakin, A. A. Serkov, **I. A. Sukhov**, G. A. Shafeev, “Biofunctional magnetic ‘core–shell’ nanoparticles generated by laser ablation of iron in liquid”, Laser Phys., 2015, 25, 025607.
4. **I. A. Sukhov**, G. A. Shafeev, V. V. Voronov, M. Sygletou, E. Stratakis, C. Fotakis, “Generation of nanoparticles of bronze and brass by laser ablation in liquid”, Appl. Surf. Sci., 2014, 302, 79–82.
5. E. V. Barmina, **I. A. Sukhov**, G. Viau, G. A. Shafeev, “Laser Alloying of Co Nanorods and Al Nanoparticles in a Liquid”, ChemPhysChem., 2017, 18, 1069-1073.
6. **И. А. Сухов**, Г. А. Шафеев, Е. В. Бармина, А. В. Симакин, В. В. Воронов, О. В. Уваров, “Генерация водорода при лазерном облучении коллоидов железа и бериллия в воде”, Квант. электроника, 2017, 47 (6), 533-538.