

Получение наночастиц методом лазерной абляции и их функционализация

И.И.Раков, П.Г. Кузьмин, А.А. Серков

отдел волновых явлений НЦВИ ИОФ РАН

В цикле работ (2012–2014) коллективом авторов были описаны новые экспериментальные результаты по образованию наночастиц при воздействии лазерного излучения на твердые мишени в жидкостях. Особое внимание уделялось получению наночастиц, обладающих уникальными для данного метода свойствами. В частности, были получены пористые наночастицы алюминия, а также оболочечные (core-shell) наночастицы Al@Ti. Оба вида этих частиц представляют особый интерес с точки зрения хранения водорода, а также их использования в энергоконденсированных системах.

Использование лазерных источников пико- и наносекундного диапазона длительностей позволило исследовать зависимость свойств и морфологии наночастиц от таких экспериментальных параметров лазерного излучения, как его профиль интенсивности, длина волны, плотность энергии, пиковая мощность. В частности, были получены новые результаты по лазерной фрагментации и агломерации наночастиц золота. Было обнаружено, что воздействие лазерного излучения наносекундного диапазона длительности на коллоидный раствор наночастиц ведет к фрагментации частиц, в то время как, воздействие пикосекундных импульсов может приводит к их агрегации. Например, облучение 10 пс импульсами коллоидного раствора наночастиц золота высокой плотности (около 1 мг/мл) ведет к образованию цепочек, состоящих из этих частиц. Впоследствии, аналогичные результаты были получены для сплавных наночастиц из золота и серебра, а также для наночастиц алюминия. Предполагается, что в основе наблюдаемого явления лежит неравновесное распределение зарядов на частицах, возникающее при воздействии на них интенсивного лазерного излучения. Высокая плотность частиц в коллоидном растворе, в свою очередь, повышает вероятность столкновения частиц и их последующего слипания. Кубическая зависимость поляризуемости частицы от ее линейных размеров, в свою очередь, объясняет лавинообразный характер процесса.

Другим направлением работ была так называемая функционализация наночастиц, полученных методом лазерной абляции. Было исследовано взаимодействие наночастиц золота и серебра с циклическими олигомерами глюкозы и природными аминокислотами. В частности, было обнаружено, что при лазерной абляции металлических мишеней в водных растворах энантиомеров существует вероятность того, что лиганд адсорбируется на поверхность наночастицы металла вместо молекулы воды. В цикле работ, посвященных поиску подобных водорастворимых энантиомерных лигандов, совместно с коллегами из ИНЭОС РАН им. А.Н.Несмеянова был экспериментально исследован процесс образования наночастиц золота и серебра при лазерной абляции металлических мишеней в водных растворах природных аминокислот (L - и D - метионина и L – цистеина) и углеводов (β –циклодекстрина). Для β –циклодекстрина были обнаружены индуцированная оптическая активность (эффекты Коттона) в

спектрах кругового дихроизма на частотах плазмонного резонанса наночастиц вследствие взаимодействия O-лиганда с наночастицами.

Совместно с коллегами из института молекулярной биологии РАН им. В.А. Энгельхардта было изучено взаимодействие наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции, с молекулами ДНК. Выяснилось, что оно принципиально отличается от взаимодействия с частицами, полученными химическими методами. Из-за структуры двойного электрического слоя наночастиц, полученных при воздействии лазерного излучения на металлические мишени в жидкости.

Одним из направлений исследований было формирование биодоступных наночастиц. В цикле работ совместных с ФГБУ НИИ питания РАМН было показано, что наночастицы селена, полученные при лазерной абляции массивной мишени красного селена, являются биодоступными и могут использоваться в качестве биологических добавок.

Таким образом, лазерная абляция в жидкостях позволяет получать коллоидные растворы наночастиц высокой концентрации. В работе предложены и реализованы различные применения коллоидных растворов наночастиц: хранение водорода, медицинские и биологические. Найденные в работе существенные экспериментальные параметры, определяющие свойства наночастиц, позволяют реализовать наночастицы с заданными характеристиками.

Результаты исследований были доложены на международных конференциях, и опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Помимо этого, они легли основу диссертационных работ участников проекта.

Список работ участников по заявленной теме:

1. Характеристика биодоступности наночастиц нульвалентного селена у крыс, Р.В. Распопов, Е.А.Арианова, Э.Н.Трушина, Г.Ю.Мальцев, П.Г. Кузьмин, Г.А.Шафеев, А.В.Жердев, И.В.Гмошинский, С.А.Хотимченко., Вопросы питания, Том 80, № 4, 2011. стр. 36 – 41
2. Porous nanoparticles of Al and Ti generated by laser ablation in liquids; P.G. Kuzmin, G.A. Shafeev, G. Viau, B. Warot-Fonrose, M. Barberoglou, E. Stratakis, C. Fotakis; Applied Surface Science; 258 (2012) 9283– 9287
3. Наночастицы, полученные при лазерной абляции селеновой мишени в воде и их биодоступность; П.Г. Кузьмин, Г.А. Шафеев, В.В. Воронов, Р.В. Распопов, Е.А. Арианова, Э.Н. Трушина, И.В. Гмошинский, С.А. Хотимченко; Квантовая Электроника, 2012, Том 42, № 11, с. 1042-1044. DOI: 10.1070/QE2012v042n11ABEH014754
4. Изучение абсорбции и биораспределения наночастиц некоторых неорганических веществ, вводимых в желудочно-кишечный тракт крыс, с использованием метода радиоактивных индикаторов; Ю.П.Бузулуков, И.В.Гмошинский, Р.В.Распопов, В.Ф.Демин, В.Ю.Соловьев, П.Г. Кузьмин, Г.А.Шафеев, С.А.Хотимченко; Медицинская радиология; 2012.-N 3.-С.5-12

5. FEMTOSECOND LASERS NEW RESEARCH, Femtosecond Laser Ablation of Solids in Liquids, E. V. Barmina, P. G. Kuzmin, A. A. Serkov, G. A. Shafeev and E. Stratakis, Nova Science Publishers, Editors: Yuwen Zhang; TA1677.F46 2011, 621.36'6--dc23, 2013, ISBN: 978-1-62948-067-1
6. Study of some engineered nanoparticles influence on severity of systemic anaphylaxis in rats. R. Khanfeyan, I.V. Gmshinski, A.A. Shumakova, E.A. Arianova, P.G. Kuzmin, S.A. Khotimchenko, V.A. Tutelyan, Umwelt & Gesundheit, vol 3, pp 80-81, 2013
7. Laser-assisted fragmentation of Al particles suspended in liquid, P.G. Kuzmin, G.A. Shafeev, A.A. Serkov, N.A. Kirichenko, M.E. Shcherbina, Applied Surface Science, 10.1016/j.apsusc.2013.12.174, 2014
8. Barmina, E. V., Shafeev, G. A., Kuzmin, P. G., Serkov, A. A., Simakin, A. V., & Melnik, N. N. Laser-assisted generation of gold nanoparticles and nanostructures in liquid and their plasmonic luminescence. Applied Physics A, 1-6., 2014, 10.1007/s00339-014-8385-4
9. Laser-induced agglomeration of gold nanoparticles dispersed in a liquid, A.A. Serkov, M.E. Shcherbina, P.G. Kuzmin, and N.A. Kirichenko, Applied Surface Science, 10.1016/j.apsusc.2014.09.173

В печати:

10. Индуцированный круговой дихроизм на полосах плазмонных резонансов золота и серебра, полученных лазерной абляцией металлов в водных растворах природных веществ, И.И. Раков, П.Г. Кузьмин, Г.А.Шафеев, Н.А.Абрамова, К.К.Бабиевский, В.И.Соколов, physics of wave phenom 2014
11. Self-assembly of nanoparticles into nanowires under laser exposure in liquids; A.A. Serkov, E.V. Barmina, P.G. Kuzmin*, G.A. Shafeev, (Angel 2014) Apsus 2014
12. Generation of core-shell nanoparticles Al@Ti by laser ablation in liquid for hydrogen storage A.A. Serkov, E.V. Barmina, A.V. Simakin, P.G. Kuzmin, V.V. Voronov, and G.A. Shafeev, (Angel 2014) Apsus 2014