

УДК 535.621.373.826

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО ЗОЛОТА В РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКОСТЯХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕХНИКИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОМ АЗОТЕ

© 2012 В.С. Казакевич, П.В. Казакевич, П.С. Ярьско, И.Г. Нестеров

Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Поступила в редакцию 11.12.2012

В работе проведена адаптация методики лазерной абляции для получения наночастиц золота в среде жидкого азота. Разработанная методика позволяет получать коллоиды золотых наночастиц с ярко выраженным максимумом поглощения на 280 нм, связанным с межзонными переходами. Показано, что плотность энергии на поверхности образца при лазерной абляции в жидком азоте может оказывать последующее влияние на оптические свойства коллоидов золотых наночастиц в области 280 нм, перемещенных в этиловый спирт.

Ключевые слова: лазерная абляция в жидком азоте, наночастицы золота, плазмонный резонанс, микро и нано структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Получение разнообразных наносистем при криогенных температурах является одним из перспективно развивающихся направлений исследований, в том числе и процессов лазерной абляции [1]. Использование лазерной абляции и криотехники, а также возможность транспортировки коллоидных наночастиц между средами с различающимися на порядок температурами не нашло еще широкого экспериментального и теоретического освещения в литературе, хотя изменение температурного режима и типа среды может коренным образом влиять на оптические и геометрические свойства нанобъектов.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза наночастиц золота использовался метод лазерной абляции в жидких средах [2-5] с применением специально разработанной криогенной камеры, позволяющей получать продукты лазерной абляции в среде жидкого азота.

Излучение пикосекундного Nd:YAG лазера RL PQ 30\300 с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 250 пс и средней энергией в импульсе 15 мДж фокусировалось объективом на поверхность золотой мишени, закреплённой на дне чашки Петри внутри криогенной камеры. Частота следования импульсов составляла 5 Гц.

Казакевич Владимир Станиславович, кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора по научной работе. E-mail: Kazakevich@fian.smr.ru

Казакевич Павел Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. E-mail: Kazakevich_pv@fian.smr.ru

Ярьско Павел Сергеевич, инженер, аспирант СамГУ. E-mail: yarepav@gmail

Нестеров Игорь Геннадьевич, инженер-исследователь

Нестеров Игорь Геннадьевич, инженер-исследователь

Схема разработанной камеры, использовавшейся для получения золотых наночастиц в жидком азоте, представлена на рис. 1а. Фотография мишени, закреплённой на дне чашки Петри, представлена на рис. 1б.

В чашку Петри, закреплённую с помощью держателя на алюминиевом стакане, заливался жидкий азот (рисунок 1а, С). Весь объём камеры (рис. 1а, А), изготовленной из теплоизоляционного материала 5, и объём стакана 4 (рис. 1а, В) также заполнялись жидким азотом.

В камере (А) наблюдалось активное кипение жидкого азота, которое приводило к термостабилизации всей системы. Таким образом, объёмы В и С не подвергались кипению, что позволяло избежать дефокусировки лазерного излучения вследствие образования пузырьков газа над поверхностью мишени.

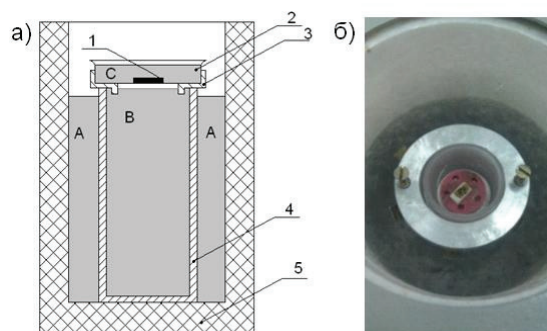


Рис. 1. а – схема камеры для получения наночастиц в криогенной жидкости методом лазерной абляции:

1 – образец; 2 – чашка Петри; 3 – алюминиевый держатель чашки Петри (ледяного стакана); 4 – алюминиевый стакан; 5 – теплоизоляционный материал,

б – фотография криогенной камеры для получения наночастиц золота методом лазерной абляции

При взаимодействии золотой мишени со сфокусированным лазерным излучением в течение 5 минут цвет жидкого азота в чашке Петри приобретал фиолетовый оттенок, что в соответствии с литературными данными [6] свидетельствует о формировании наночастиц.

После облучения Au мишени полученный коллоид золотых наночастиц заливался в кюветы, наполненные дистиллированной водой или этиловым спиртом (98%). При комнатной температуре наблюдался процесс испарения жидкого азота, приводящий к образованию капли, содержащей продукты лазерной абляции. Данная капля находилась на поверхности жидкости, что можно объяснить наличием вокруг неё парогазового облака.

Формирование капли коллоида в различных жидкостях происходило следующим образом. В этиловом спирте (рис. 2) наночастицы были распределены по всему объёму капли жидкого азота. Кроме того, из рисунков 2, 4 видно, что сформированная капля на конечных этапах испарения обладает сферической формой.

Процесс формирования капли в дистиллированной воде проходил иным образом. Частицы объединялись в своего рода агломераты, расположенные ближе к границам капли (рис. 3). При этом сама капля имеет неправильную форму на протяжении всего процесса испарения.

В ряде случаев полученные коллоиды Au наночастиц подвергались воздействию ультразвуковых устройств – Quick 218 US Cleaner (частота 40 кГц, мощность 60 Вт) и УЗГ 1-1 (частота 20 кГц, мощность 1 кВт).

Для анализа полученных коллоидов проводилась регистрация их спектров поглощения в

диапазоне 200 – 1100 нм с помощью спектрофотометра СФ-56. Особенности спектров поглощения можно объяснить на основе двух подходов: теории Ми и теории оптических свойств фрактальных кластеров (ОСФК) [3, 6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В геометрии эксперимента, описанной выше, наночастицы в коллоидах под действием внешних сил подвергались явной коагуляции (рис. 2, 3). Поскольку в теории Ми явление плазмонного резонанса рассматривается с точки зрения изолированных частиц, то в случае коагуляции при интерпретации спектров поглощения коллоидов наночастиц корректнее использовать теорию ОСФК, так как в этом случае учитывается взаимодействие между частицами, составляющими агрегаты.

На рис. 4 представлены оптические спектры поглощения золотых наночастиц, полученных методом лазерной абляции в среде жидкого азота и помещённых в этиловый спирт. Кривая 1 представляет спектр поглощения непосредственно после испарения жидкого азота. Данный спектр имеет широкую полосу поглощения в области от 530 до 1100 нм, обусловленную явлением плазмонного резонанса.

Протяженность длинноволнового крыла спектра поглощения возрастает в процессе формирования фрактальных агрегатов, что связано с увеличением разнообразия вариантов пространственного окружения каждой конкретной частицы. Также наблюдается ярко выраженный пик на 280 нм, связанный с межзонными переходами [2].

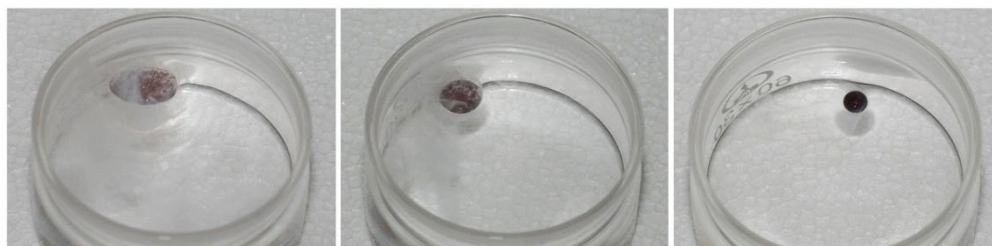


Рис. 2. Слева направо представлена динамика изменения формы и размера капли жидкого азота, содержащего продукты лазерной абляции золотой мишени, на поверхности этилового спирта.

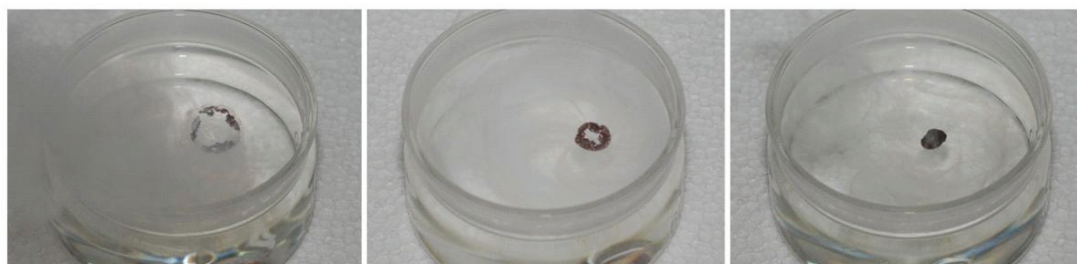


Рис. 3. Слева направо представлена динамика изменения формы и размера капли жидкого азота, содержащего продукты лазерной абляции золотой мишени, на поверхности дистиллированной воды

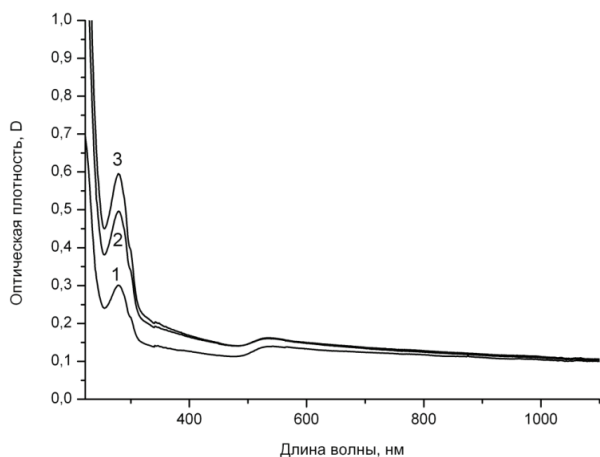


Рис. 4. Оптические спектры поглощения золотых наночастиц, полученных в среде жидкого азота и помещённых в этиловый спирт: 1 – вид кривой после испарения жидкого азота, 2 – вид кривой после облучения коллоида ультразвуком в течение 5 минут (частота 40 кГц, мощность 60 Вт), 3 – вид кривой после облучения в течении 5 минут с использованием УЗГ 1-1 (частота 20 кГц, мощность 1 кВт). Плотность энергии на поверхности мишени 40 Дж/см²

Полученный коллоид подвергался воздействию ультразвука в течение 5 минут (частота 40 кГц, мощность 60 Вт). Результирующий спектр поглощения представлен на рис. 4, кривая 2. Оптическая плотность возрастает, наблюдается ярко выраженный пик в области межзонных переходов, и менее значительный – в области плазмонного резонанса. Известно, что область поглощения, соответствующая межзонным переходам, зависит не от размера частиц, а от их количества [2], поэтому пик с максимумом на 280 нм можно связать с увеличением в коллоиде количества агрегатов в результате их диспергирования под действием ультразвукового излучения.

После облучения коллоида золотых наночастиц более мощным ультразвуковым устройством (частота 20 кГц, мощность 1 кВт) в течение 5 минут характер кривой не изменился (рис. 4, кривая 3). Оптическая плотность в области межзонных переходов возросла, что можно объяснить повышенной эффективностью дробления агрегатов наночастиц более мощным ультразвуковым устройством.

Параметры лазерного излучения также могут влиять на оптические свойства коллоидов наночастиц [8, 9]. На рис. 5 показана динамика изменения спектров поглощения коллоидов золотых наночастиц, полученных при различных плотностях энергии на поверхности мишени и обработанных ультразвуком в течение 5 минут. Видно, что кривые 3 и 4, соответствующие плотностям энергии 40 и 20 Дж/см², обладают ярко выраженными пиками поглощения в области

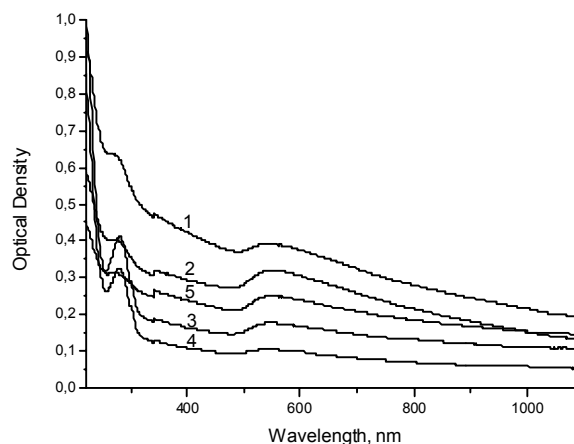


Рис. 5. Изменение оптических спектров поглощения наночастиц золота, помещенных в этиловый спирт, полученных в среде жидкого азота при различных плотностях энергии на поверхности образца: 1 – 190 Дж/см²; 2 – 60 Дж/см²; 3 – 40 Дж/см²; 4 – 20 Дж/см²; 5 – 10 Дж/см². Обработка каждого коллоида ультразвуком в течение 5 минут (частота 40кГц, мощность 60Вт)

межзонных переходов, в то время как на кривых 1, 2 и 5 (190, 60 и 10 Дж/см² соответственно) наблюдается его значительное уширение. Изменение плотности энергии на поверхности образца достигалось посредством вариации расстояния от линзы, фокусирующей лазерное излучение, до золотой мишени.

Для оценки влияния дистиллированной воды и этилового спирта на агрегацию наночастиц, полученных в криогенной среде, жидкий азот с продуктами лазерной абляции мишени разделялся на два равных объема, которые помещались в кюветы с соответствующими жидкостями. После полного испарения жидкого азота, приводящего к диспергированию наночастиц в кюветах, полученные коллоиды извлекались. Их результирующие спектры изображены на рис. 6.

Видно, что оптическая плотность коллоида, полученного помещением золотых наночастиц в дистиллированную воду, незначительна в диапазоне длин волн, соответствующих плазмонному резонансу, и отсутствует характерный пик в области межзонных переходов. Это можно объяснить, по всей видимости, необратимой коагуляцией наночастиц в процессе формирования капли, что делает её близкой по оптическим свойствам к массивному золоту и тем самым не позволяет наблюдать явление плазмонного резонанса.

При помещении наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в жидком азоте, в кювету с ацетоном процесс формирования капли и её последующего распада аналогичен таковому в этиловом спирте.

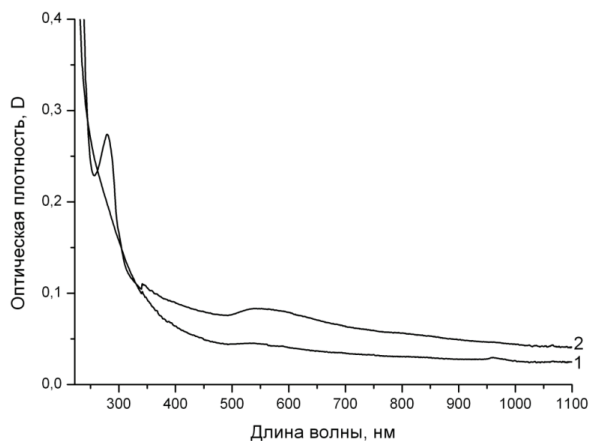


Рис. 6. Спектры поглощения наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в среде жидкого азота:

1 – помещённых в дистиллированную воду, 2 – в этиловый спирт. Плотность энергии на поверхности мишени 40 Дж/см²

Спектр поглощения результирующего коллоида представлен на рис. 7. В данном случае анализ оптических свойств золотых наночастиц в области межзонных переходов затруднен, так как в области 200 - 300 нм ацетон непрозрачен. Тем не менее, из рис. 7 видно наличие широкой полосы поглощения в области от 530 до 1100 нм, также присутствовавшей в аналогичных спектрах наночастиц золота, помещённых в этиловый спирт и дистиллированную воду.

Поглощение, вызванное межзонными переходами, заметно не изменяется в зависимости от размеров наночастиц, но чувствительно к количеству частиц. Поэтому поглощение коллоида на длине волны межзонных переходов может быть использовано, как мера общего количества наночастиц золота в коллоиде, включая наночастицы различного размера, кластеры и т.д. Высота пика плазмонного резонанса пропорциональна концентрации наночастиц в диапазоне 5 - 90 нм. Поглощение же в районе 280 нм может быть приписано образованием кластеров наночастиц золота, которые вносят вклад в общий спектр поглощения плазмонного резонанса [11]. В литературе область поглощения межзонных переходов как правило не рассматривается. Однако, как видно из рисунка 5 плотность энергии лазерного излучения может существенным образом оказывать влияние как на общее количество наночастиц в коллоидном растворе так и на количество образующихся кластеров наночастиц.

Таким образом, хорошо известная в литературе методика лазерной абляции адаптирована для получения наночастиц золота в среде жидкого азота. Зарегистрированы спектры поглощения наночастиц, полученных в среде жидкого азота и помещённых в дистиллированную воду, эти-

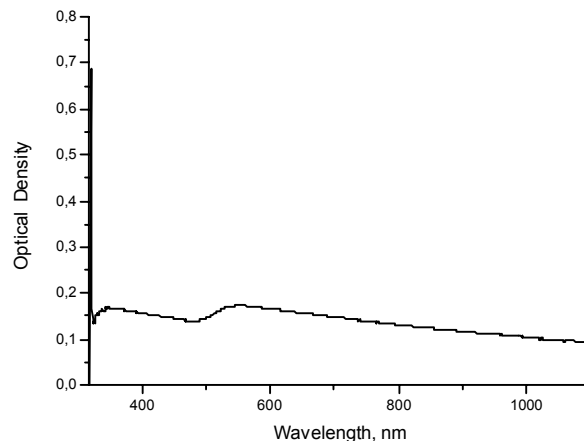


Рис. 7. Спектры поглощения наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в криогенной жидкости и впоследствии помещённых в ацетон. Плотность энергии на поверхности мишени 40 Дж/см²

ловый спирт и ацетон. Разработанная методика позволяет получать коллоиды золотых наночастиц с ярко выраженным максимумом поглощения на 280 нм, связанным с межзонными переходами. Показано, что плотность энергии на поверхности образца при лазерной абляции в жидком азоте может оказывать последующее влияние на оптические свойства коллоидов золотых наночастиц в области 280 нм, перемещённых в этиловый спирт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Darrah T., Campbell M.E., Tedesco D., Horton M., Hannigan R.* The Development and Application of Cryogenic Laser Ablation ICP-MS (CLA-ICP-MS) for Trace Elemental Analysis of Biological Tissues, Geophysical Research Abstracts, Vol. 13, EGU2011-13128, 2011.
2. *Tarasenko N.V., Butsen A.V., Nevar E.A., Savastenko N.A.* Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water // Applied Surface Science. 2006. 252. P.4439–4444.
3. *Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А.* Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // Труды Института общей физики им. А.М. Прохорова. 2004. Том 60.
4. *Ito S., Mizuno T., Yoshikawa H., and Masuhara H., Jpn. // J. Appl. Phys. 46, L241 (2007).*
5. *Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М., и др.* Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск.: Институт теплофизики СО РАН, 2009.
6. *Link S., El-Sayed M.A.* Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals // Int. Reviews in Physical Chemistry, 2000, Vol. 19, No. 3, 409 – 453.
7. *Карпов С.В.* Оптические и нелинейно – оптические свойства ансамблей металлических наночастиц и органических молекул с делокализованными электронами. Красноярск: Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, 2003.

8. *Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.* // Phys. Chem., 217, 1361 (2003).
9. *Лукияничук Б.С.* // Успехи физических наук, 172, 301 (2002).
10. *Zhang Y, Fuss W., Kompa K.L. and Rebentrost F.* // Laser Chem., 5, 257 (1985).
11. Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in Solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control / *F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow* // J. Phys. Chem. B 106 (2002) 8555.

PREPARATION OF COLLOIDAL GOLD IN DIFFERENT LIQUIDS USING LASER ABLATION TECHNIQUE IN LIQUID NITROGEN

© 2012 V.S. Kazakevich, P.V. Kazakevich, P.S. Yaresko, I.G. Nesterov

Samara Branch of P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

In the paper the adaptation of the laser ablation technique for gold nanoparticles in liquid nitrogen was conduct. The developed method allows to obtain colloidal gold nanoparticles with a strong absorption peak at 280 nm associated with the interband transitions. It is shown that the energy density at the sample surface by laser ablation in liquid nitrogen may have subsequent impact on the optical properties of colloidal gold nanoparticles at 280 nm placed in ethanol.

Key words: laser ablation in liquid nitrogen, gold nanoparticles, plasmon resonance, micro nano structures.

Vladimir Kazakevich, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Deputy Director for Science.

E-mail: Kazakevich@fian.smr.ru

Pavel Kazakevich, Candidate of Physics and Mathematics, Chief Research Fellow. E-mail: Kazakevich_pv@fian.smr.ru

Pavel Yaresko, Engineer, Graduate Student at the SamSU.

E-mail: yarepav@gmail.com

Igor Nesterov, Engineer-Researcher