

УДК 621.373:539.2

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧАЕМЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕТАЛЛА В ЖИДКОСТИ

Г. А. ГУСАКОВ¹⁾, М. В. ПУЗЫРЕВ¹⁾,
И. В. ГОРУДКО²⁾, Е. В. ШАМОВА³⁾, Р. Н. ДОРОЖКИН²⁾

¹⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси,
ул. Академическая, 27, 220072, г. Минск, Беларусь

Исследован процесс абляции серебра в воде мощными лазерными импульсами ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 20$ нс) в диапазоне плотностей мощности от $2,6 \cdot 10^8$ до $5,5 \cdot 10^8$ Вт/см². Определены зависимости эффективности абляции и распределения наночастиц серебра по размерам от плотности мощности лазерного излучения и от длительности синтеза. Установлено, что образующиеся наночастицы имеют мультимодальное распределение, в котором можно выделить три фракции со средними размерами 5; 50 и более 100 нм. Частицы диаметром более 100 нм

Образец цитирования:

Гусаков ГА, Пузырев МВ, Горудко ИВ, Шамова ЕВ, Дорожкин РН. Синтез и оптические характеристики наночастиц серебра, получаемых лазерной абляцией металла в жидкости. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;2:39–49.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-39-49>

For citation:

Gusakov GA, Puzyrev MV, Gorudko IV, Shamova EV, Dorozhkin RN. Synthesis and optical characteristics of silver nanoparticles produced by laser ablation of metal in liquid. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;2:39–49. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-39-49>

Авторы:

Григорий Анатольевич Гусаков – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории лазерной плазмодинамики.

Михаил Валентинович Пузырев – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией лазерной плазмодинамики.

Ирина Владимировна Горудко – кандидат биологических наук, доцент; доцент кафедры биофизики физического факультета.

Екатерина Вячеславовна Шамова – кандидат биологических наук; заведующий лабораторией медицинской биофизики.

Радислав Николаевич Дорожкин – студент физического факультета. Научный руководитель – И. В. Горудко.

Authors:

Grigory A. Gusakov, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of laser plasma dynamics.
gga68@rambler.ru

Michail V. Puzyrev, PhD (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of laser plasma dynamics.
puzyrev@bsu.by

Irina V. Gorudko, PhD (biology), docent; associate professor at the department of biophysics, faculty of physics.
irinagorudko@gmail.com

Ekaterina V. Shamova, PhD (biology); head of the laboratory of medical biophysics.
lubakova@gmail.com

Radislav N. Dorozhkin, student at the faculty of physics.
dorozhkinr@yandex.by

формируются в результате удаления жидкокапельной фазы непосредственно с поверхности мишени за счет гидродинамического механизма, частицы размером 5 и 50 нм – в результате конденсации на разных стадиях охлаждения пароплазменного образования. Доля этих фракций в золе серебра определяется эффективной плотностью мощности лазера на поверхности мишени. Показано, что импульсное лазерное облучение золя наночастиц серебра после завершения процесса синтеза позволяет существенно сузить гранулометрический состав и повысить стабильность получаемой суспензии. Установлено, что синтезированные наночастицы серебра, нанесенные на кремниевую подложку, способны эффективно усиливать сигнал комбинационного рассеяния сывороточного альбумина человека.

Ключевые слова: наночастицы серебра; лазерная абляция в жидкостях; плазмонный резонанс; гигантское комбинационное рассеяние света.

SYNTHESIS AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF SILVER NANOPARTICLES PRODUCED BY LASER ABLATION OF METAL IN LIQUID

G. A. GUSAKOV^a, M. V. PUZYREV^a,
I. V. GORUDKO^b, E. V. SHAMOVA^c, R. N. DOROZHKIN^b

^aA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^cInstitute of Biophysics and Cell Engineering, National Academy of Sciences of Belarus,
27 Akademičnaja Street, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: G. A. Gusakov (gga68@rambler.ru)

The process of silver ablation in water by high-power laser pulses ($\lambda = 1064$ nm, $\tau = 20$ ns) in the power density range from $2.6 \cdot 10^8$ to $5.5 \cdot 10^8$ W/cm² has been investigated. The dependences of the ablation efficiency and the size distribution of silver nanoparticles on the power density of laser radiation and on the duration of synthesis have been determined. It was found that the resulting nanoparticles have a multimodal size distribution, in which three fractions with average sizes of 5; 50 and more than 100 nm can be distinguished. Particles with a diameter of more than 100 nm are formed as a result of the removal of the liquid-droplet phase directly from the target surface due to the hydrodynamic mechanism, particles 5 and 50 nm in size are formed due to condensation at different stages of cooling of the vapor-plasma formation. The proportion of these fractions in the silver sol is determined by the effective density of the laser power on the target surface. It is shown that pulsed laser irradiation of a sol of silver nanoparticles after the completion of the synthesis process makes it possible to significantly narrow the particle size distribution and increase the stability of the resulting suspension. It was found that the synthesised silver nanoparticles deposited on a silicon substrate can effectively enhance the Raman signal of human serum albumin.

Keywords: silver nanoparticles; laser ablation in liquids; plasmon resonance; surface-enhanced Raman scattering.

Введение

Среди множества современных наноматериалов особое место занимают наночастицы (НЧ) благородных металлов из-за их специфических физических и химических свойств [1–11]. Во-первых, НЧ благородных металлов отличаются наличием оптически активных плазмонных мод, которые вызывают интенсивное поглощение света в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях. Данный эффект получил название поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Сечение экстинкции в полосе ППР НЧ благородных металлов может быть в 10^6 раз больше, чем у лучших органических хромофоров. Усиление локального поля из-за ППР лежит в основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). В последнее время интерес к использованию спектроскопии ГКР для надежного обнаружения, идентификации и структурного исследования различных биоорганических молекул в сверхнизких концентрациях стремительно возрастает [3–6]. Во-вторых, высокая химическая и физическая стабильность НЧ благородных металлов в совокупности с отсутствием цитотоксичности и возможностью относительно несложной функционализации поверхности широким рядом органических молекул делает их перспективным материалом для создания различных биомаркеров, систем адресной доставки лекарств, антибактериальных препаратов и т. д. [7–11].

В настоящее время НЧ благородных металлов нашли применение в разнообразных технологических областях, таких как биологическое и медицинское зондирование, катализ, электроника и плазмоника [3–11], и перечень этих областей постоянно расширяется. Все сказанное выше обуславливает интерес к совершенствованию методов синтеза металлических НЧ.

В последние годы лазерный абляционный синтез в жидкостях стал надежной альтернативой традиционным методам химического восстановления для получения НЧ благородных металлов [2; 10; 12–15]. Основное достоинство этого метода – его стерильность. При лазерном синтезе не нужно использовать стабилизирующие молекулы или другие химикаты. Синтезированные таким образом НЧ представляют интерес для тех приложений, где требуется высокая чистота материала. В ряде случаев НЧ, полученные лазерной абляцией, демонстрируют лучшие характеристики по сравнению с частицами, полученными химическими методами [15; 16]. Тем не менее, несмотря на довольно большое количество публикаций, посвященных исследованию синтеза НЧ металлов в жидкостях лазерным методом, механизм абляции полностью не изучен. Нет четкой связи между размерами синтезируемых НЧ и параметрами лазерного излучения [2; 12–14], что затрудняет получение металлических наноструктур с заданными характеристиками. Особенно большое значение это имеет для дальнейшего развития спектроскопии ГКР. Как известно, положение и интенсивность полосы ППР определяются размером и формой НЧ благородных металлов, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на усиление сигнала комбинационного рассеяния (КР) [3; 4; 17; 18]. Таким образом, изготовление новых эффективных плазмонных структур на основе НЧ благородных металлов с четко определенными размером и геометрией является важной современной проблемой, решение которой позволит расширить возможности метода ГКР.

Цель настоящей работы – исследование влияния параметров лазерного абляционного синтеза в жидкостях на эффективность образования и распределение по размерам НЧ серебра, а также оценка возможности применения полученных НЧ при реализации метода ГКР в медико-биологических исследованиях.

Оборудование и методика эксперимента

Для формирования коллоидных растворов НЧ серебра применялся Nd : YAG³⁺-лазер с длиной волны 1064 нм, генерирующий импульсы длительностью на полувысоте 20 нс со средней энергией 230 мДж. Частота следования импульсов составляла 5 Гц. В качестве мишени выступала массивная пластина из серебра (99,99 %), которая располагалась внутри стеклянной кюветы объемом 20 мл, заполненной деионизированной водой. Схема эксперимента приведена на рис. 1.

Толщина слоя жидкости перед мишенью составляла 15 мм. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени изменялась в диапазоне от $2,6 \cdot 10^8$ до $5,5 \cdot 10^8$ Вт/см² путем изменения фокусировки лазерного пучка. При этом диаметр лазерного пятна изменялся в диапазоне от 2,4 до 1,6 мм. Время синтеза варьировалось от 0,5 до 15,0 мин.

Основным методом исследования полученных НЧ являлась абсорбционная спектроскопия ППР. Измерения проводились в кварцевой кювете толщиной 2 мм на спектрофотометре PV 1251 (SOLAR, Беларусь). Реальные контуры полосы ППР сравнивались с модельными спектральными зависимостями фактора эффективности экстинкции, построенными согласно теории Ми с применением программного пакета *MiePlot v4618*.

В качестве модельного биологического объекта использовался сывороточный альбумин человека (САЧ) фирмы *Sigma-Aldrich* (США), нанесенный на кремниевые подложки. Для подготовки образцов подложки помещали в эппендорф, содержащий раствор белка в деионизированной воде (10^{-4} моль/л), и инкубировали в течение 1 ч при 4 °С, затем высушивали при комнатной температуре в закрытых емкостях (для защиты от пыли) и сразу использовали для экспериментов по регистрации спектров КР. Спектры КР регистрировались с помощью сканирующего конфокального микроскопа *Nanofinder High End (LOTIS III, Беларусь – Япония)* при возбуждении излучением полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 60 мВт. Для фокусировки лазерного излучения на поверхности образца применялся объектив с увеличением $\times 50$ ($NA = 0,8$). Расчетный диаметр лазерного пятна на поверхности образца был равен 0,81 мкм. Соответственно, средняя плотность мощности лазерного излучения на поверхности образца составляла $\sim 1,2 \cdot 10^4$ Вт/см².

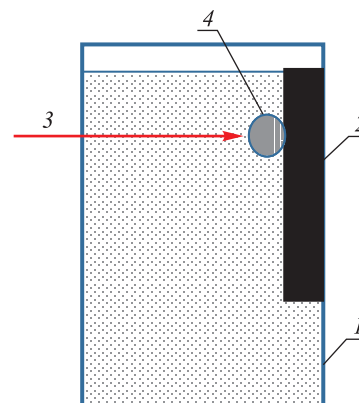


Рис. 1. Схема синтеза НЧ серебра:

1 – кювета с водой; 2 – серебряная мишень;
3 – лазерный луч; 4 – плазменный факел

Fig. 1. Scheme of silver nanoparticles synthesis:

1 – cuvette with water; 2 – silver target;
3 – laser beam; 4 – plasma plume

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены спектры полосы ППР НЧ серебра, синтезированных при различных плотностях мощности лазерного излучения. Длительность синтеза во всех экспериментах составляла 30 с. Видно, что увеличение плотности мощности приводит к немонокотным изменениям как интенсивности, так и формы полосы ППР.

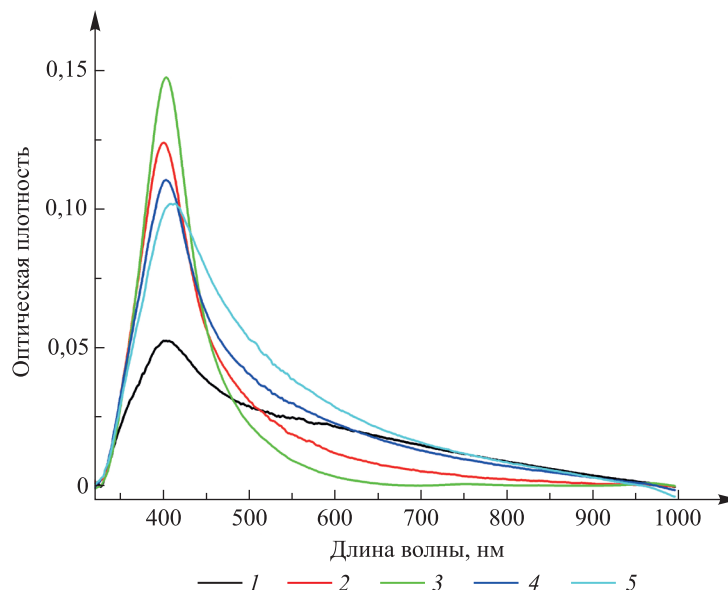


Рис. 2. Спектры экстинкции золь НЧ серебра, синтезированных при различной плотности мощности лазерного излучения:
1 – $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см²; 2 – $3,0 \cdot 10^8$ Вт/см²; 3 – $3,3 \cdot 10^8$ Вт/см²;
4 – $3,7 \cdot 10^8$ Вт/см²; 5 – $5,5 \cdot 10^8$ Вт/см²

Fig. 2. Extinction spectra of silver nanoparticles sols synthesised at different laser power densities:
1 – $2,6 \cdot 10^8$ W/cm²; 2 – $3,0 \cdot 10^8$ W/cm²; 3 – $3,3 \cdot 10^8$ W/cm²;
4 – $3,7 \cdot 10^8$ W/cm²; 5 – $5,5 \cdot 10^8$ W/cm²

Из рис. 3, а, следует, что полученные спектры могут быть аппроксимированы пятью функциями Гаусса с максимумами 357; 398; 440; ~500 и ~620 нм. Согласно расчетам по теории Ми полоса 398 нм соответствует НЧ серебра со средним диаметром 5 нм, полоса 440 нм – частицам диаметром 50 нм, полоса 500 нм – частицам диаметром ~110 нм. Полоса с максимумом 620 нм, по-видимому, связана с крупными агрегатами частиц. На рис. 3, б, представлена зависимость относительной интенсивности этих полос от плотности мощности лазерного излучения. Видно, что при плотности мощности $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см² в спектре доминируют полосы, принадлежащие частицам размером более 100 нм. С ростом плотности мощности вплоть до $3,3 \cdot 10^8$ Вт/см² доля крупных частиц снижается и резко увеличивается количество частиц размером 5 нм. Дальнейший рост плотности мощности лазерного излучения снова приводит к увеличению количества крупных частиц в золе.

Наблюдаемая картина хорошо согласуется с имеющимися данными по лазерной абляции серебра в атмосфере воздуха [19; 20]. При низкой плотности мощности лазерного излучения, когда эффективность плазмообразования невелика, эрозия металлической мишени под воздействием лазерного импульса происходит преимущественно за счет гидродинамического механизма. При этом имеет место вынос жидкокапельной фазы непосредственно с поверхности мишени. Эти капли образуют НЧ размером более 100 нм. С ростом плотности мощности лазерного излучения увеличивается доля пароплазменной фазы, и основную роль начинают играть процессы конденсации, приводящие к формированию частиц меньшего размера. Однако при достаточно высокой плотности пароплазменного образования вблизи поверхности мишени оно может экранировать часть лазерного импульса, что приводит к снижению эффективности лазерного воздействия. В рассматриваемом случае критическая плотность мощности, выше которой начинается экранирование поверхности мишени, составляет $\sim 3,5 \cdot 10^8$ Вт/см².

Стоит отметить, что распределение НЧ, образующихся при конденсации из пара, бимодально. Присутствуют фракции со средними размерами 5 и 50 нм. По данным работ [19; 20], образование НЧ размером 50 нм характерно для лазерной абляции серебра в атмосфере воздуха при нормальных условиях.

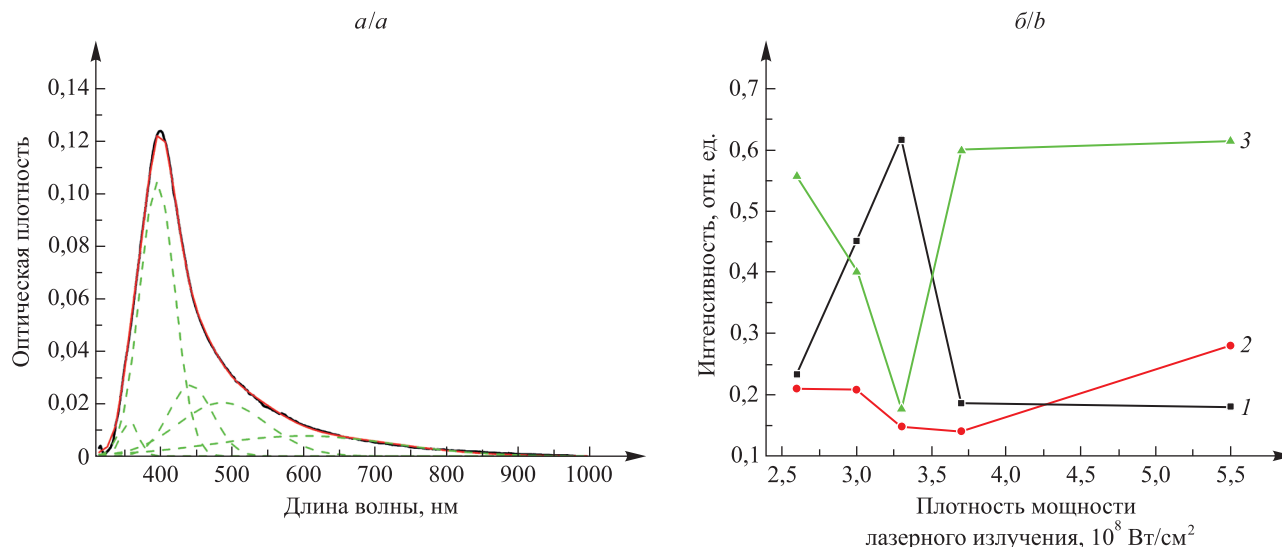


Рис. 3. Пример разложения экспериментального спектра с помощью пяти функций Гаусса (а), а также зависимость относительной интенсивности отдельных компонент спектра от плотности мощности лазерного излучения (б):

1 – полоса 398 нм; 2 – полоса 440 нм; 3 – сумма полос 500 и 620 нм

Fig. 3. An example of the expansion of the experimental spectrum using five Gaussian functions (a), as well as dependence of the relative intensity of individual components of the spectrum on the laser power density (b):

1 – 398 nm band; 2 – 440 nm band; 3 – the sum of the 500 and 620 nm bands

При этом частицы размером менее 20 нм не регистрируются. Плотность вещества в плазменном факеле в случае лазерной абляции металла в жидкости существенно выше, чем в случае абляции на воздухе, поэтому при резком остывании плазмы вероятно образование мелких частиц. Однако по мере остывания плазменного факела давление в нем падает, и условия конденсации могут приближаться к случаю абляции на воздухе. Таким образом, можно предположить, что частицы со средним диаметром 5 нм формируются при быстрой «закалке» переднего фронта плазменного факела, а частицы размером 50 нм – при относительно медленной релаксации образовавшегося на месте плазменного факела кавитационного пузыря.

На рис. 4 показаны изменения оптических характеристик золя НЧ серебра с течением времени синтеза. С учетом описанных выше результатов синтез проводился при плотности мощности $3,3 \cdot 10^8$ Вт/см², для которой эффект экранирования лазерного излучения плазменным факелом минимален. Видно, что скорость образования НЧ замедляется с ростом длительности синтеза. При этом зависимость имеет выраженный ступенчатый характер. В интервалах времени 60–90, 120–180, 240–300 и 360–600 с синтез практически останавливается, а затем вновь начинается рост концентрации НЧ в золе. Более детальный анализ спектров (см., например, рис. 4, а, кривые 2 и 3) позволяет сделать вывод, что с ростом оптической плотности золя начинается экранирование лазерного излучения за счет поглощения или рассеяния на НЧ. Основную роль играют крупные частицы размером более 100 нм, край полосы ППР которых затрагивает ближний ИК-диапазон. При снижении эффективной плотности мощности на поверхности мишени вероятность образования крупных частиц растет, что приводит к дальнейшему торможению процесса синтеза. Вместе с тем известно [12; 15; 21], что под воздействием лазерного излучения происходит фрагментация крупных НЧ, и оптическая прозрачность золя в ближнем ИК-диапазоне увеличивается (см., например, рис. 4, а, кривые 3 и 4). Конкурентное протекание этих двух процессов и обуславливает ступенчатую зависимость скорости абляции от длительности синтеза.

Для проверки этого предположения авторами был поставлен эксперимент, в котором проводилось дополнительное лазерное облучение золя НЧ серебра после окончания синтеза. При этом полностью сохранялась конфигурация оборудования, используемая при синтезе, только из кюветы извлекалась серебряная мишень. Результаты эксперимента приведены на рис. 5 (спектры 1 и 2). Видно, что после дополнительного облучения интенсивность поглощения в длинноволновом крыле спектра заметно уменьшается и происходит рост поглощения в полосе 400 нм. Это свидетельствует о дроблении НЧ серебра под воздействием лазерного излучения. Облучение золя НЧ серебра лазерными импульсами после окончания процесса синтеза позволяет существенно повысить стабильность полученной суспензии (см. рис. 5, спектры 3 и 4).

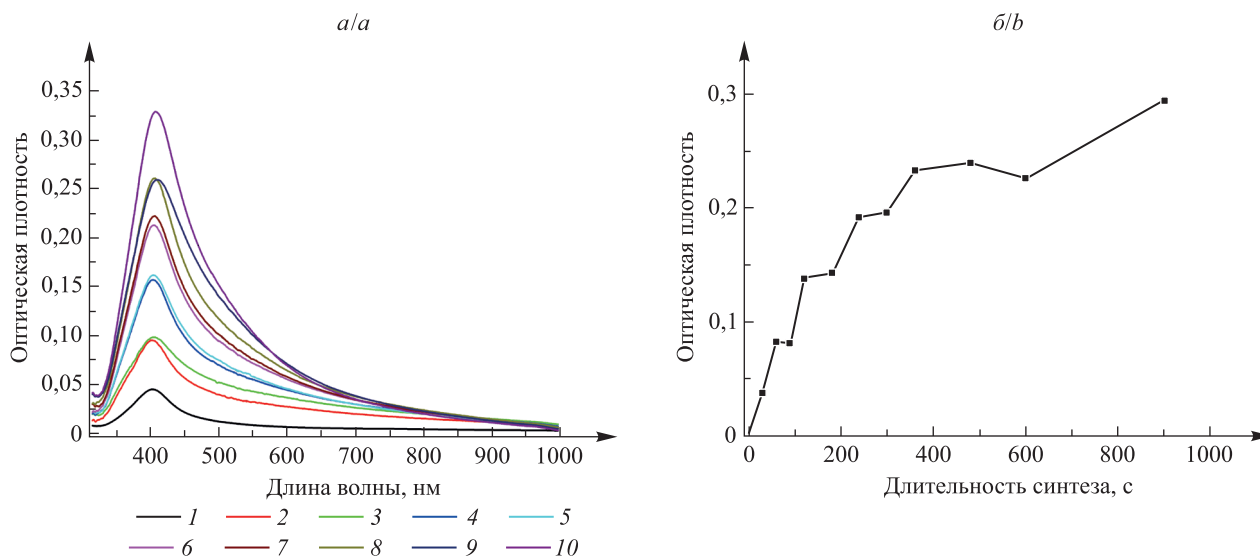


Рис. 4. Спектры экстинкции золей НЧ серебра (а), синтезированных при плотности мощности лазерного излучения $3,3 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ в течение 30 с (1), 60 с (2), 90 с (3), 120 с (4), 180 с (5), 240 с (6), 300 с (7), 360 с (8), 600 с (9), 900 с (10).
Зависимость интенсивности полосы ППР от длительности синтеза (б)

Fig. 4. Extinction spectra of silver nanoparticles sols (a) synthesised at an laser power density of $3.3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ during 30 s (1), 60 s (2), 90 s (3), 120 s (4), 180 s (5), 240 s (6), 300 s (7), 360 s (8), 600 s (9), 900 s (10).
Dependence of the surface plasmon resonance band intensity on the synthesis duration (b)

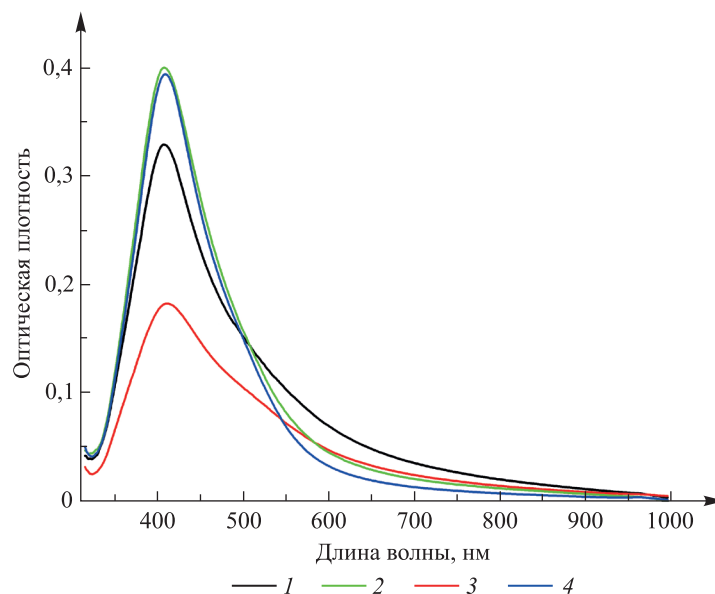


Рис. 5. Спектры экстинкции золей НЧ серебра, синтезированных при плотности мощности лазерного излучения $3,3 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ в течение 15 мин: 1 – исходный золь; 2 – золь после дополнительного лазерного облучения на протяжении 30 мин; 3 и 4 – золи 1 и 2 соответственно после 2 недель хранения

Fig. 5. Extinction spectra of silver nanoparticles sols synthesised at laser power density of $3.3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ during 15 min: 1 – initial sol; 2 – sol after additional laser irradiation for 30 min; 3 and 4 – sols 1 and 2, respectively, after 2 weeks of storage

Для оценки возможности применения полученных НЧ серебра при проведении исследований биологических объектов методом ГКР капля золя, соответствующего спектру 4 на рис. 5, была нанесена на кремниевую подложку. После высыхания капли золя подложку инкубировали в течение 1 ч при 4 °С в растворе САЧ в деионизированной воде (10^{-4} моль/л). Затем подложку высушивали при комнатной температуре. Таким же образом изготавливался контрольный образец на чистой кремниевой подложке без НЧ. Оба образца были исследованы методом КРС. При регистрации спектров использовался режим 2D-сканирования. Шаг сканирования был равен 1 мкм. Площадь исследуемого участка составляла 10×10 мкм. Результирующий спектр получался путем усреднения спектров в отдельных точках.

Полученные результаты приведены на рис. 6, а. Спектр образца на чистой кремниевой подложке содержит только широкую полосу низкой интенсивности с максимумом в диапазоне $940\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ на фоне слабой люминесценции с максимумом $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ ($\sim 585\text{ нм}$). Полоса $940\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ является сигналом второго порядка от кремниевой подложки [22]. Полоса люминесценции с максимумом $\sim 585\text{ нм}$, по-видимому, связана с кислородными вакансиями в естественном окисном слое на поверхности кремния [23]. Таким образом, можно констатировать, что в спектре КРС САЧ на чистой кремниевой подложке полосы, связанные с белковыми молекулами, полностью отсутствуют. Данный эффект, очевидно, обусловлен низкой концентрацией анализита. Напротив, в спектре образца на подложке с НЧ серебра присутствуют интенсивные линии, характерные для белковых молекул (см. рис. 6, б; таблицу). Отсюда следует, что синтезированные в настоящей работе НЧ способны эффективно усиливать сигнал КРС.

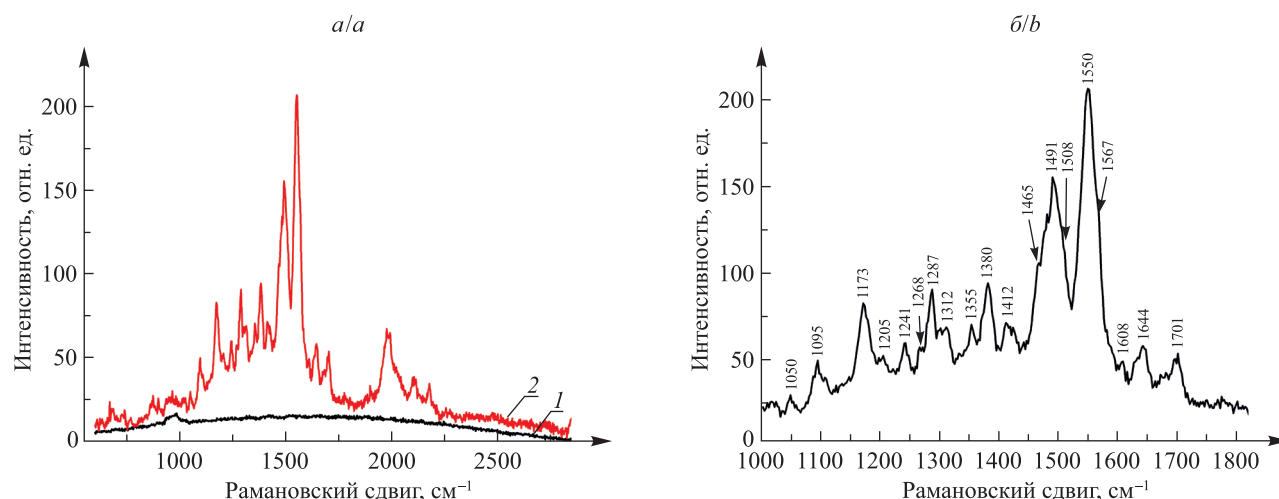


Рис. 6. Спектры КРС САЧ (а), полученные на кремниевых подложках без НЧ серебра (1) и в присутствии НЧ серебра (2). Декомпозиция спектра ГКР САЧ в диапазоне $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (б)

Fig. 6. Raman spectra of human serum albumin (a) obtained on silicon substrates without silver nanoparticles (1) and in the presence of silver nanoparticles (2). Decomposition of the surface-enhanced Raman scattering spectrum of human serum albumin in the range $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (b)

Сравнение полученного авторами спектра ГКР САЧ со спектром, полученным в работе [24]

Comparison of the surface-enhanced Raman scattering spectrum of human serum albumin obtained by the authors with the spectrum obtained in the work [24]

Полученные авторами данные		Данные работы [24]		Наиболее вероятное отнесение полос*
Положение максимума полосы, см^{-1}	Интенсивность, отн. ед.	Положение максимума полосы, см^{-1}	Интенсивность, отн. ед.	
1701	0,16	1739	0,02	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1644	0,14	—	—	Амид I
1608	0,02	—	—	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$, $\nu(\text{R})$
1567	0,12	—	—	$\nu_{\text{as}}(\text{—COO}^-)$, $\nu(\text{R})$

Окончание таблицы
Ending table

Полученные авторами данные		Данные работы [24]		Наиболее вероятное отнесение полос*
Положение максимума полосы, см ⁻¹	Интенсивность, отн. ед.	Положение максимума полосы, см ⁻¹	Интенсивность, отн. ед.	
1550	1,00	1550	1,00	Амид II, $\nu(R)$
1508	0,21	1512	0,19	$\delta_s(NH_3^+)$, $\nu(R)$
1491	0,63	1490	0,04	$\delta_s(NH_3^+)$
1465	0,17	1466	0,08	$\delta(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$
1412	0,11	1406	0,33	$\nu_s(-COO^-)$
1380	0,25	—	—	$\nu_s(-COO^-)$, $\delta_s(CH_3)$
—	—	1366	0,13	$\delta_s(CH_3)$, $\omega(CH_2)$
1355	0,07	—	—	
—	—	1345	0,14	
1312	0,11	1319	0,21	$\tau(CH_2)$
1287	0,19	1290	0,07	Амид III, $\tau(CH_2)$, $\rho(NH_3^+)$, $\tau(NH_2)$
1268	0,04	1271	0,18	
1241	0,07	1231	0,09	
1205	0,04	1217	0,08	$\tau(NH_2)$, $\rho(NH_2)$, $\nu(C-C)$, $\nu(C-N)$, $\nu(C-O)$, $\delta(R)$
1173	0,25	1170	0,86	
1095	0,10	1116	0,17	
—	—	1070	0,52	
1050	0,02	1058	0,39	

Примечание. * – согласно данным работ [24; 25]. Обозначение колебаний: ν – валентные, δ – деформационные, τ – торсионные, ρ – маятниковые, s – симметричные, as – асимметричные, $\nu(R)$ – плоскостные валентные колебания скелета $C=O$ в ароматическом кольце, $\delta(R)$ – внеплоскостные деформационные колебания $C-H$ в ароматическом кольце.

Полученный авторами спектр ГКР САЧ в целом согласуется с результатами исследования [24] (см. таблицу). Тем не менее при детальном сопоставлении спектров наблюдаются различия в соотношении интенсивностей основных полос КР. Следует отметить, что в работе [24] использовались полученные химическим методом НЧ, которые были стабилизированы цитратом натрия для предотвращения агрегации. Наличие на поверхности химически синтезированных НЧ цитрат-ионов может приводить к изменению механизма взаимодействия между НЧ и молекулами аналита по сравнению с «чистыми» НЧ, полученными лазерной абляцией. Взаимодействие НЧ с теми или иными боковыми цепями аминокислотных фрагментов белковых молекул может приводить к селективному усилению отдельных полос КР. Кроме того, в полученном авторами спектре ГКР САЧ наблюдается группа полос в диапазоне 1900–2200 см⁻¹ (см. рис. 6, а, спектр 2), которые отсутствуют в спектре, полученном в работе [24]. Данные полосы могут соответствовать колебаниям иминогруппы в молекуле аргинина [25] или являться составными колебаниями [26]. Как правило, эти полосы не проявляются в спектрах КР и ГКР. Их появление авторы работ [26; 27] связывают с эффектом наноплазмы. Согласно теории [27] наноплазменные агрегаты, образованные металлическими сферами разного радиуса с малым межчастичным расстоянием, представляют собой конечные детерминированные системы, которые могут эффективно концентрировать оптические поля. По данным работы [27], максимальное усиление сигнала КР достигается, когда диаметр близко расположенных металлических НЧ отличается на порядок. Это соотношение, по-видимому, реализуется в проведенном авторами эксперименте. Анализ полосы ППР НЧ серебра после синтеза и дополнительного лазерного облучения (см. рис. 5, спектры 2 и 4) показывает, что основную долю составляют фракции НЧ со средними диаметрами 5 и 50 нм. Таким образом, реализуются условия для дополнительного усиления сигнала КР за счет эффекта наноплазмы. Однако детальный анализ этих эффектов является темой отдельного исследования.

Заключение

Лазерная абляция в жидкостях является эффективным методом синтеза НЧ серебра. Однако образующиеся НЧ имеют мультимодальное распределение по размерам. Анализ спектров ППР позволил выделить три фракции со средними размерами 5; 50 и более 100 нм. Предполагается, что частицы диаметром более 100 нм образуются в результате удаления жидкокапельной фазы непосредственно с поверхности мишени за счет гидродинамического механизма, частицы размером 5 и 50 нм – в результате конденсации на разных стадиях охлаждения пароплазменного образования. Доля этих фракций в золе серебра определяется эффективной плотностью мощности лазерного излучения на поверхности мишени.

Установлено, что при плотности мощности лазерного излучения не более $3,5 \cdot 10^8$ Вт/см² существенное влияние на процесс абляции оказывает экранирование лазерного импульса пароплазменным образованием вблизи поверхности мишени. С увеличением продолжительности синтеза начинают сказываться процессы взаимодействия лазерного излучения с жидкой средой за счет увеличения оптической плотности образующегося золя НЧ серебра. В результате уменьшается энергия лазерных импульсов, что приводит к снижению эффективности абляции. С другой стороны, под действием лазерного излучения происходит фрагментация крупных НЧ, и оптическая прозрачность золя в ближнем ИК-диапазоне увеличивается. Конкурентное протекание этих двух процессов приводит к ступенчатой зависимости скорости абляции от продолжительности синтеза.

Показано, что импульсное лазерное облучение золя НЧ серебра после завершения процесса синтеза позволяет существенно сузить гранулометрический состав и повысить стабильность получаемой суспензии. Установлено, что синтезированные НЧ серебра, нанесенные на кремниевую подложку, способны эффективно усиливать сигнал КР САЧ.

Библиографические ссылки

1. Крутяков ЮА, Кудринский АА, Оленин АЮ, Лисичкин ГВ. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. *Успехи химии*. 2008;77(3):242–269. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.
2. Rao SV, Podagatlapalli GK, Hamad S. Ultrafast laser ablation in liquids for nanomaterials and applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2014;14(2):1364–1388. DOI: 10.1166/jnn.2014.9138.
3. Shenashen MA, El-Safty SA, Elshehy EA. Synthesis, morphological control, and properties of silver nanoparticles in potential applications. *Particle and Particle Systems Characterization*. 2014;31(3):293–316. DOI: 10.1002/ppsc.201300181.
4. Amendola V. Correlation of surface-enhanced Raman scattering (SERS) with the surface density of gold nanoparticles: evaluation of the critical number of SERS tags for a detectable signal. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10:1016–1023. DOI: 10.3762/bjnano.10.102.
5. Lee HK, Lee YH, Koh CSL, Phan-Quang GC, Han X, Lay CL, et al. Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials. *Chemical Society Reviews*. 2019;48(3):731–756. DOI: 10.1039/C7CS00786H.
6. Терентьева ЕА, Апяри ВВ, Кочук ЕВ, Дмитриенко СГ, Золотов ЮА. Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии. *Журнал аналитической химии*. 2017;72(11):978–999. DOI: 10.7868/S0044450217110020.
7. Baetke SC, Lammers T, Kiessling F. Applications of nanoparticles for diagnosis and therapy of cancer. *British Journal of Radiology*. 2015;88(1054):20150207. DOI: 10.1259/bjr.20150207.
8. Lee SH, Jun B-H. Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019;20(4):865. DOI: 10.3390/ijms20040865.
9. Aggarwal P, Hall JB, McLeland CB, Dobrovolskaia MA, McNeil SE. Nanoparticle interaction with plasma proteins as it relates to particle biodistribution, biocompatibility and therapeutic efficacy. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2009;61(6):428–437. DOI: 10.1016/j.addr.2009.03.009.
10. Naddeo JJ, Ratti M, O'Malley SM, Griepenburg JC, Bubbs DM, Klein EA. Antibacterial properties of nanoparticles: a comparative review of chemically synthesized and laser-generated particles. *Advanced Science, Engineering and Medicine*. 2015;7(12):1044–1057. DOI: 10.1166/asem.2015.1811.
11. Siripattanakul-Ratpukdi S, Furracker M. Review: issues of silver nanoparticles in engineered environmental treatment systems. *Water, Air and Soil Pollution*. 2014;225(4):1939. DOI: 10.1007/s11270-014-1939-4.
12. Amendola V, Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;11(20):3805–3821. DOI: 10.1039/b900654k.
13. Amendola V, Meneghetti M. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(9):3027–3046. DOI: 10.1039/C2CP42895D.
14. Tarasenko NV, Butsen AV, Nevar EA, Savastenko NA. Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water. *Applied Surface Science*. 2006;252(13):4439–4444. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.07.150.
15. Ratti M, Naddeo JJ, Griepenburg JC, O'Malley SM, Bubbs DM, Klein EA. Production of metal nanoparticles by pulsed laser-ablation in liquids: a tool for studying the antibacterial properties of nanoparticles. *Journal of Visualized Experiments*. 2017;124:55416. DOI: 10.3791/55416.
16. Matsukovich AS, Shabunya-Klyachkovskaya EV, Sawczak M, Grochowska K, Maskowicz D, Śliwinski G. Gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *International Journal of Nanoscience*. 2019;18(3–4):1940069. DOI: 10.1142/S0219581X19400696.

17. Stampilecoskie KG, Scaiano JC, Tiwari VS, Anis H. Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(5):1403–1409. DOI: 10.1021/jp106666t.
18. He RX, Liang R, Peng P, Zou YN. Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement. *Journal of Nanoparticle Research*. 2017;19(8):267. DOI: 10.1007/s11051-017-3953-0.
19. Goncharov VK, Kozadaev KV, Makarov VV, Shchegrikovich DV. Occurrence of erosion processes in the near-surface region of metals exposed to intense nanosecond laser pulses. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2013;86(4):798–804. DOI: 10.1007/s10891-013-0897-9.
20. Kozadaev KV. Condensation of ablation plumes in the irradiation of metals by high-intensity nanosecond laser pulses at atmospheric pressure. *Quantum Electronics*. 2016;46(1):16–22. DOI: 10.1070/QE2016v046n01ABEH015801.
21. Tarasenko NV, Butsen AV, Nevar EA. Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids. *Applied Surface Science*. 2005;247:418–422. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.093.
22. Zhu M, Han Y, Wehrspohn RB, Godet C, Etemadi R, Ballutaud D. The origin of visible photoluminescence from silicon oxide thin films prepared by dual-plasma chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 1998;83:5386–5393. DOI: 10.1063/1.367407.
23. Temple PA, Hathaway CE. Multiphonon Raman spectrum of silicon. *Physical Review B*. 1973;7:3685–3697. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.3685.
24. Szekeres PG, Kneipp J. Different binding sites of serum albumins in the protein corona of gold nanoparticles. *Analyst*. 2018;143(24):6061–6068. DOI: 10.1039/c8an01321g.
25. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons; 2004. 364 p.
26. Kneipp J, Kneipp H, Kneipp K. Two-photon vibrational spectroscopy for biosciences based on surface-enhanced hyper-Raman scattering. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006;103(46):17149–17153. DOI: 10.1073/pnas.0608262103.
27. Kneipp J, Li X, Sherwood M, Panne U, Kneipp H, Stockman MI, et al. Gold nanolenses generated by laser ablation-efficient enhancing structure for surface enhanced Raman scattering analytics and sensing. *Analytical Chemistry*. 2008;80(11):4247–4251. DOI: 10.1021/ac8002215.

References

1. Krutyakov YuA, Kudrinskiy AA, Olenin AYU, Lisichkin GV. Synthesis and properties of silver nanoparticles: achievements and prospects. *Uspekhi khimii*. 2008;77(3):242–269. Russian. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.
2. Rao SV, Podagatlapalli GK, Hamad S. Ultrafast laser ablation in liquids for nanomaterials and applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2014;14(2):1364–1388. DOI: 10.1166/jnn.2014.9138.
3. Shenashen MA, El-Safty SA, Elshehy EA. Synthesis, morphological control, and properties of silver nanoparticles in potential applications. *Particle and Particle Systems Characterization*. 2014;31(3):293–316. DOI: 10.1002/ppsc.201300181.
4. Amendola V. Correlation of surface-enhanced Raman scattering (SERS) with the surface density of gold nanoparticles: evaluation of the critical number of SERS tags for a detectable signal. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10:1016–1023. DOI: 10.3762/bjnano.10.102.
5. Lee HK, Lee YH, Koh CSL, Phan-Quang GC, Han X, Lay CL, et al. Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials. *Chemical Society Reviews*. 2019;48(3):731–756. DOI: 10.1039/C7CS00786H.
6. Terent'eva EA, Apyari VV, Kochuk EV, Dmitrienko SG, Zolotov YuA. [Application of silver nanoparticles in spectrophotometry]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2017;72(11):978–999. Russian. DOI: 10.7868/S0044450217110020.
7. Baetke SC, Lammers T, Kiessling F. Applications of nanoparticles for diagnosis and therapy of cancer. *British Journal of Radiology*. 2015;88(1054):20150207. DOI: 10.1259/bjr.20150207.
8. Lee SH, Jun B-H. Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019;20(4):865. DOI: 10.3390/ijms20040865.
9. Aggarwal P, Hall JB, McLeland CB, Dobrovolskaia MA, McNeil SE. Nanoparticle interaction with plasma proteins as it relates to particle biodistribution, biocompatibility and therapeutic efficacy. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2009;61(6):428–437. DOI: 10.1016/j.addr.2009.03.009.
10. Naddeo JJ, Ratti M, O'Malley SM, Griepenburg JC, Bubb DM, Klein EA. Antibacterial properties of nanoparticles: a comparative review of chemically synthesized and laser-generated particles. *Advanced Science, Engineering and Medicine*. 2015;7(12):1044–1057. DOI: 10.1166/asem.2015.1811.
11. Siripattanakul-Ratpukdi S, Furracker M. Review: issues of silver nanoparticles in engineered environmental treatment systems. *Water, Air and Soil Pollution*. 2014;225(4):1939. DOI: 10.1007/s11270-014-1939-4.
12. Amendola V, Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;11(20):3805–3821. DOI: 10.1039/b900654k.
13. Amendola V, Meneghetti M. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(9):3027–3046. DOI: 10.1039/C2CP42895D.
14. Tarasenko NV, Butsen AV, Nevar EA, Savastenko NA. Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water. *Applied Surface Science*. 2006;252(13):4439–4444. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.07.150.
15. Ratti M, Naddeo JJ, Griepenburg JC, O'Malley SM, Bubb DM, Klein EA. Production of metal nanoparticles by pulsed laser-ablation in liquids: a tool for studying the antibacterial properties of nanoparticles. *Journal of Visualized Experiments*. 2017;124:55416. DOI: 10.3791/55416.
16. Matsukovich AS, Shabunya-Klyachkovskaya EV, Sawczak M, Grochowska K, Maskowicz D, Śliwinski G. Gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *International Journal of Nanoscience*. 2019;18(3–4):1940069. DOI: 10.1142/S0219581X19400696.
17. Stampilecoskie KG, Scaiano JC, Tiwari VS, Anis H. Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(5):1403–1409. DOI: 10.1021/jp106666t.
18. He RX, Liang R, Peng P, Zou YN. Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement. *Journal of Nanoparticle Research*. 2017;19(8):267. DOI: 10.1007/s11051-017-3953-0.

19. Goncharov VK, Kozadaev KV, Makarov VV, Shchegrikovich DV. Occurrence of erosion processes in the near-surface region of metals exposed to intense nanosecond laser pulses. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2013;86(4):798–804. DOI: 10.1007/s10891-013-0897-9.
20. Kozadaev KV. Condensation of ablation plumes in the irradiation of metals by high-intensity nanosecond laser pulses at atmospheric pressure. *Quantum Electronics*. 2016;46(1):16–22. DOI: 10.1070/QE2016v046n01ABEH015801.
21. Tarasenko NV, Butsen AV, Nevar EA. Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids. *Applied Surface Science*. 2005;247:418–422. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.093.
22. Zhu M, Han Y, Wehrspohn RB, Godet C, Etemadi R, Ballutaud D. The origin of visible photoluminescence from silicon oxide thin films prepared by dual-plasma chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 1998;83:5386–5393. DOI: 10.1063/1.367407.
23. Temple PA, Hathaway CE. Multiphonon Raman spectrum of silicon. *Physical Review B*. 1973;7:3685–3697. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.3685.
24. Szekeres PG, Kneipp J. Different binding sites of serum albumins in the protein corona of gold nanoparticles. *Analyst*. 2018;143(24):6061–6068. DOI: 10.1039/c8an01321g.
25. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons; 2004. 364 p.
26. Kneipp J, Kneipp H, Kneipp K. Two-photon vibrational spectroscopy for biosciences based on surface-enhanced hyper-Raman scattering. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006;103(46):17149–17153. DOI: 10.1073/pnas.0608262103.
27. Kneipp J, Li X, Sherwood M, Panne U, Kneipp H, Stockman MI, et al. Gold nanolenses generated by laser ablation-efficient enhancing structure for surface enhanced Raman scattering analytics and sensing. *Analytical Chemistry*. 2008;80(11):4247–4251. DOI: 10.1021/ac8002215.

Получена 17.01.2022 / исправлена 24.01.2022 / принята 26.01.2022.
Received 17.01.2022 / revised 24.01.2022 / accepted 26.01.2022.