

MOŽNOSTI INTERAKCE LASEROVÉHO ZÁŘENÍ S NANOČÁSTICEMI

ŘIHÁKOVÁ Lenka – CHMELÍČKOVÁ Hana, CZ

Resumé

Príspevok se zaměřuje na možnosti ovlivnění nanočástic laserovým zářením. Pomocí laserového záření lze nanočástice syntetizovat mechanismem laserové ablace. Také je možné laserem modifikovat jejich strukturální a morfologické vlastnosti. V praxi se využívá laserů s krátkými a ultrakrátkými pulsy o trvání v řádech nano, piko a převážně femtosekund.

Klíčová slova: laser, nanočástice, syntéza.

POSSIBILITIES OF LASER RADIATION INTERACTION WITH NANOPARTICLES

Abstract

This article is focused on the laser treatment of nanoparticles. Using laser radiation nanoparticles can be synthesized by mechanism of ablation. It is also possible to modify their structural and morphological properties. Lasers with short and ultrashort pulses with duration in nano, pico and mainly femtoseconds are widely used in praxis.

Key words: laser, nanoparticles, synthesis.

Úvod

V akademickém roce 2012/2013 bylo na PřF UP nově otevřeno bakalářské studium oboru Nanotechnologie. Pracoviště SLO UP a FZÚ AV ČR garantuje pro tento studijní obor několik předmětů, jedním z nich je praktikum z optiky pro experimentální fyziky. Pro zkvalitnění výuky je v rámci tohoto praktika možné realizovat experimenty využívající laserové záření.

Nanočástice (NP) představují významný materiál, který pronikl do všech odvětví lidské činnosti. NP vzácných kovů našly široké uplatnění v energetice, informatice, fotonice a jako nanostrukturované materiály v medicíně a biotechnologii. Křemíkové NP jsou důležité pro aplikace v optoelektronice a jako modelové systémy pro studium kvantových jevů. V neposlední řadě magnetické NP prokázaly velký potenciál v několika oblastech, např. jako magnetická záznamová média, senzory a katalyzátory. V biomedicínských aplikacích se uplatňují při magnetické rezonanci, cíleném podávání léčiv a léčbě rakoviny [1].

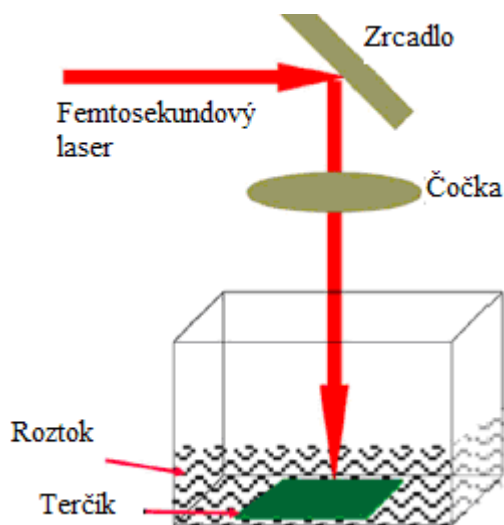
1 Syntéza NP laserovou ablací

NP různorodých materiálů získaly významné postavení v moderní vědě a technologiích. Jejich vlastnosti jsou díky kvantovým jevům a větší relativní ploše povrchu odlišné od vlastností objemového materiálu. Vysoká reaktivita, elektrické, magnetické a optické vlastnosti NP jsou důvodem pro jejich syntézu. Existuje několik technologií umožňujících přípravu NP s různou morfologií. Jedním ze způsobů je „bottom – up“ technologie využívající autoregulační procesy jako samo - shromažďování a samo - organizace atomů a molekul spolu s atomovým inženýrstvím. Nanostruktury tak vznikají z atomů a molekul jejich přesným umístěním na substrát. Nevýhodou této metody je nízká čistota výsledných produktů. V současné době se do popředí dostává „top – down“ technologie využívající laserové ablace, která přináší několik výhod na rozdíl od konvenčních chemických metod (např. sol – gel, řízená precipitace) [2].

Syntéza NP laserovou ablací objemového materiálu ve vakuu, plynné atmosféře, nebo kapalném prostředí je relativně nová fyzikální metoda, která umožňuje získat vysoce kvalitní NP. Ve vakuu mohou být NP naneseny na pevný substrát, vytvářejíc tak nanostrukturovaný film.

Nevýhodou této metody je obtížnost řízení produkce. Pokud probíhá ablace v kapalině, jsou do ní NP uvolňovány a vytvářejí tak koloidní roztok. V kapalině nejsou obsažena chemická činidla ani ionty, NP se tedy vyznačují vysokou čistotou a jsou vhodné pro aplikace v biomedicině. Tato metoda umožňuje získat široké spektrum NP, jelikož lze vytvářet z téměř všech pevných materiálů v různých roztocích s různými prekurzory. Několik výzkumných prací je zaměřeno na studium mechanismu tvorby NP laserovou ablací, která pravděpodobně zahrnuje odpaření atomů a kovových klastrů následované nukleací a růstem NP. Vzniklé NP mají zpravidla široké rozdělení velikostí od 10 nm až do 100 nm díky rychlé koalescenci a aglomeraci ablatovaných částic [3].

Pro syntézu NP ablací bylo navrženo několik systémů zahrnujících nano, piko a femtosekundové (ns, ps, fs) lasery emitující v UV, VIS i IR oblasti spektra. Příprava NP ablací fs lasery (obr. 1) se v posledních letech stává stále více populární, jelikož zajišťuje vysokou účinnost a efektivní kontrolu velikosti NP. Ve srovnání se syntézou pomocí laserů s ns a ps pulzy dochází také k redukci tepelně ovlivněné oblasti. Kontrolu velikosti NP spolu s chemickým složením a funkčními vlastnostmi lze zajistit optimalizací procesních parametrů (pulzní energie, frekvence pulzu, vlnové délky, způsobu fokusace) a výběrem výchozího materiálu. Vlastnosti prostředí, ve kterém ablace probíhá, ovlivňují např. růst NP [4]. V případě syntézy křemíkových NP se ablace převážně provádí pomocí ns pulzů s nízkou opakovací frekvencí a vlnovou délkou záření v UV nebo zelené oblasti spektra v kapalném nebo plynném prostředí. Experimenty dále prokázaly, že morfologie NP připravených laserovou ablací lze modifikovat jejich fragmentací vyvolanou dalším dopadem laserových pulzů [3].



Obr. 1: Schéma uspořádání laserové ablace objemového materiálu v kapalném prostředí [4]

2 Modifikace vlastností nanočástic

Rozdělení velikostí NP vzniklých laserovou ablací je obvykle vlivem obtížnosti kontroly agregace atomů a klastrů velmi široké. Proto byla navržena metoda tzv. laserem asistované redukce velikosti NP, která umožňuje fragmentaci kovových NP na menší, a to díky jejich selektivnímu ohřevu a tavení vyvolaných excitací laserovým zářením. Např. NP zlata a stříbra vykazují zřetelnou absorpci optického záření dosahující maxima v hodnotě 520 nm, a proto lze excitovat ns laserem emitujícím záření s vlnovou délkou 532 nm. Další studie prokázaly, že NP lze pomocí laserového záření také zvětšit nebo modifikovat jejich tvar. Např. nanotyčinky zlata je možné tepelně transformovat na sférické pomocí fs laseru [5].

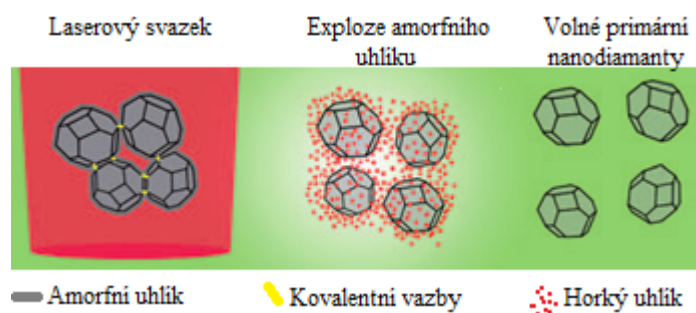
Mnoho experimentálních i teoretických studií prokázalo modifikaci NP laserem. Díky těmto poznatkům můžeme měnit uspořádání mřížky a typ vazby. Jednou z typických laserem vyvolaných

vazebných změn je grafitizace diamantu, kdy excitace nanodiamantu fs laserem vyústí ve formaci grafitové vrstvy. Dochází k zahřátí systému tak, že atomy získávají dostatek kinetické energie k překonání potenciální bariéry mezi diamantem a grafitem [6].

Významnou skupinou technologických materiálů jsou ferity, které se používají při výrobě magnetických a elektronických zařízení. Vyznačují se vlastnostmi, jako jsou super - paramagnetismus, spinové sklánění a metastabilní distribuce kationtů. Mane a kol. 2011 zkoumali vliv laserového záření na feritové NP. Po ozáření byly v mřížce vytvořeny defekty, které měly vliv na distribuci kationtů, strukturální a magnetické vlastnosti. Po ozáření bylo pozorováno zvětšení mřížkové konstanty, pokles magnetizace a velikosti nanočástic, dále změnu hustoty a porozity [7].

3 Návrh experimentu pro praktikum z optiky pro experimentální fyziky

Vhodným experimentem v rámci praktika z optiky pro experimentální fyziky by mohlo být ovlivnění NP diamantu laserem. Detonační nanodiamanty (DND), které byly poprvé v roce 1960 vytvořeny detonací výbušniny, se díky biokompatibilitě, netoxicitě, chemické a tepelné stabilitě značně využívají ve značení buněk a podávání léků. Bylo zjištěno, že primární nanodiamanty (ND) vytvářejí v kapalném prostředí agregáty spojené amorfním uhlíkem a kovalentními vazbami. Tyto agregáty je možné rozdělit laserovým zářením. Amorfni uhlík absorbuje laserové záření v IR oblasti a zahřívá se. Jeho následná exploze zničí kovalentní vazby mezi primárními ND (obr. 2). Důsledkem toho jsou primární ND rozptýleny v kapalině, ve které se nenachází žádné nečistoty. Jakmile jsou amorfni uhlík a kovalentní vazby odstraněny, je nový povrch ND vystaven kapalnému prostředí. ND se tak můžou snadno vázat s rozpouštědlem a vytvářet tak funkční nanomateriály. Pro tento experiment je v laboratoři SLO k dispozici pulzní Nd:YAG laser KLS 246-102 LASAG, emitující záření o vlnové délce 1064 nm s teoretickým průměrem svazku 0,2 mm. Tento návrh vznikl na základě experimentu, který provedl Niu a kol. 2011 pomocí Nd:YAG laseru, jehož parametry ($\lambda = 1064$ nm, $E = 1,8$ J, $f = 30$ Hz, $t = 1$ ms), se shodují s parametry laseru LASAG [8].



Obr. 2: Deagregace ND laserovým ozářením v kapalině [8]

Praktické provedení experimentu bude realizováno následovně. Nanodiamanty s velikostí částic 100 nm budou rozptýleny ve vodném roztoku s koncentrací 0,01 mg/ml. Při ozařování laserovým svazkem s vlnovou délkou 1064 nm bude malé množství roztoku (cca 0,025 ml) umístěno do prohlubně o rozměrech 5 mm x 5 mm x 1 mm ve skleněné podložce a bude přikryto krycím sklíčkem. Cílem experimentu je pomocí laserového záření NP rozbít tak, aby jejich rozměry odpovídaly hodnotám v řádu desítek nm. Takto transformované NP je možné použít jako fluorescenční značky pro biologické aplikace. Experiment bude vyhodnocován pomocí Transmisní elektronové mikroskopie (TEM) před a po ovlivnění nanodiamantu laserovým zářením.

Závěr

Příspěvek se zabývá syntézou nanočástic laserovou ablací a ovlivněním jejich vlastností laserovým zářením. Jsou zde diskutovány různé možnosti přípravy nanočástic a modifikace jejich vlastností s ohledem na druh nanočástic a použité laserové záření. V příspěvku je také uveden návrh experimentu pro praktickou výuku studentů fyzikálních oborů.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl za podpory projektu IGA Koherenční a nelineární optika – vybrané kapitoly V, č. IGA_PrF_2014005.

Literatura

1. AMBILASH, M. *Potential applications of Nanoparticles*. International Journal of Pharma and Bio Sciences 1 (2010) 1-12
2. YAMAMOTO, T. et al. *Intermetallic Magnetic Nanoparticle Precipitation by Femtosecond Laser Fragmentation in liquid*. Langmuir 27 (2011) 8359–8364
3. ALNASSAR, S. I. et al. *Study of the fragmentation phenomena of TiO₂ nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in aqueous media*. Optics & Laser Technology 51 (2013) 17–23
4. TAN, D. et al. *Preparation of functional nanomaterials with femtosecond laser ablation in solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 17 (2013) 50–68
5. PENG, Z. et al. *Photofragmentation of Phase-Transferred Gold Nanoparticles by Intense Pulsed Laser Light*. Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 15735-15740
6. ROMERO, A. H. et al. *Laser manipulation of nanodiamonds*. Computational Materials Science 35 (2006) 179–182
7. MANE, M. L. et al. *Effects of Nd:YAG laser irradiation on structural, morphological, cation distribution and magnetic properties of nanocrystalline CoFe₂O₄*. Applied Surface Science 257 (2011) 8511–8517
8. NIU, K. Y. et al. *Laser Dispersion of Detonation Nanodiamonds*. Angewandte Chemie International Edition 50 (2011) 4099–4102

Lektoroval: doc. Ing. Luděk Bartoněk, Ph.D., Mgr. Michal Biler

Kontaktní adresa:

Lenka Řiháková, Mgr.,
Společná laboratoř optiky UP a FZÚ AV ČR, Přírodovědecká fakulta UP, 17. listopadu 50A, 772 07 Olomouc, ČR, tel. 00420 585 631 677, e-mail: lenka.rihakova@upol.cz

Hana Chmelíčková, RNDr.,
Fyzikální ústav AV ČR, Společná laboratoř optiky UP a FZÚ AV ČR, 17. listopadu 50A, 772 07 Olomouc, ČR, tel. 00420 585 631 516, e-mail: hana.chmelickova@upol.cz