Стабильность и преобразование дисперсий наночастиц висмута, полученных методом лазерной абляции в дистиллированной воде

© *К.О. Фомин*[1,2], *А.А. Фроня*[1], *И.М. Тупицын*[1], *Е.И. Маврешко*[1], *А.П. Канавин*[1], *Н.Ю. Фролов*[1], *М.С. Григорьева*[1], *И.Н. Завестовская*[1,3]

[1] Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия
[2] Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия
[3] Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия
E-mail: fronyaaa@lebedev.ru

Поступило в Редакцию 1 мая 2026 г.
В окончательной редакции 20 июля 2026 г.
Принято к публикации 23 октября 2026 г.

Проведены исследования стабильности водных дисперсий металлических наночастиц висмута, синтезированных методом наносекундной лазерной абляции, и их химического состава при трансформации в послеабляционном периоде. Установлено, что металлическая фаза наночастиц висмута сохраняется в течение двух часов, а ключевым фактором, влияющим на трансформацию, является доступ кислорода и углекислого газа. Показана возможность стабилизации водной дисперсии наночастиц висмута при покрытии полоксамером 184 после лазерного синтеза.

Ключевые слова: наночастицы висмута, лазерная абляция в жидкости, постабляционное преобразование, стабилизация дисперсий.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.24.64019.9627k

В настоящее время активно развиваются методы диагностики и лечения социально значимых заболеваний с применением различных наноматериалов. В этих методах наноматериалы применяются в качестве сенсибилизаторов различных типов излучения, при этом обеспечиваются усиление воздействия и его локализация в необходимой области, в результате уменьшается общее количество процедур и снижается повреждение здоровых тканей. Большой интерес для применения и исследования представляют наноразмерные частицы висмута благодаря проявляемым антимикробным, контрастирующим, фототермическим и другим свойствам [1–4].

Помимо размера и формы наноматериалов крайне важна их химическая чистота, с этой точки зрения для биомедицинских приложений наиболее привлекательными выглядят наночастицы висмута, полученные методом лазерной абляции в дистиллированной воде. Однако в ряде работ [5,6] отмечается, что в ходе фемтосекундной лазерной абляции металлического висмута лазерным излучением в воде наблюдалось преобразование наночастиц металлического висмута в оксид и карбонат висмута в процессе синтеза. Так, в работе [5] наночастицы висмута в водной среде трансформируются в крупные ($400-500$ nm) чешуйчатые наноструктуры, состоящие из оксикарбонатов висмута, что ведет к потере фототермической активности и агрегации. При этом анализ образующихся в воде частиц висмута демонстрирует разнообразие его химических соединений. В работе [7] показано образование оксида и карбоната висмута, в [8] — образование комбинации как $(BiO)_2CO_3$, так и $(BiO)_4CO_3(OH)_2$.

В свою очередь наночастицы металлического висмута представляют интерес для применения в фотогипертермии, а хлопьевидная форма оксида и карбоната висмута потенциально применима в качестве контрастирующего вещества при проведении контрастной томографии и протонной терапии. Таким образом, в рамках одной процедуры лазерной абляции потенциально возможно получение как металлического висмута, так и его соединений. В связи с этим изучение факторов, влияющих на превращение металлического висмута в его оксиды и карбонаты при абляции в водной среде, является крайне актуальной задачей, решение которой позволит управлять производством тех или иных форм висмута, а также повысить производительность синтеза таких частиц.

В качестве мишени использован слиток висмута (чистота 4N 99.99 %). Абляция мишени и синтез наночастиц висмута выполнены в дистиллированной воде на лазерном комплексе „SharpMark Fiber PRO 100F VAR“ со следующими параметрами: длина волны излучения 1064 nm, длительность импульса 120 ns, размер пятна фокусировки 30 μm, частота следования импульсов 100 kHz, средняя мощность излучения 10 W. Область диаметром 6 mm на поверхности мишени сканировалась лазерным лучом по траектории параллельных прямых линий со скоростью 500 mm/s. Требуемая концентрация дисперсии достигалась при 30 повторах сканирования области абляции. В процессе экспериментов проводились контроль размеров частиц, регистрация спектров оптической плотности и комбинационного рассеяния дисперсий, визуальное наблюдение. Синтезирован-

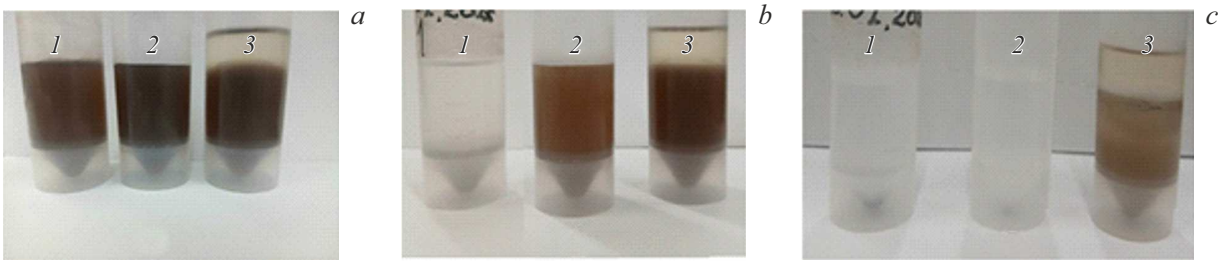


Рис. 1. Исследуемые образцы: *1* — подвергающийся встряхиванию, *2* — остающийся в покое, *3* — остающийся в покое, со слоем масла на поверхности дисперсии. *a* — 10 min после синтеза, *b* — 2 h после синтеза, *c* — 2.5 h после синтеза. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

ная дисперсия объемом ~ 50 ml имела концентрацию ~ 1 mg/ml.

Полученная дисперсия наночастиц висмута была распределена по трем пробиркам диаметром 27 mm. Одна из пробирок подвергалась встряхиванию, две другие были крайне аккуратно наполнены без перемешивания и в одной из них сверху был долит барьерный слой масла (рис. 1).

Видно, что после абляции дисперсия имела насыщенный коричневый цвет (рис. 1, *a*). В течение примерно 2 h для аккуратно налитых пробирок (рис. 1, *b*) сохранялся исходный цвет, в то время как в подвергнутой встряхиванию пробирке цвет дисперсии менялся на белый с образованием взвеси в виде хлопьев. Далее со временем происходило аналогичное изменение дисперсии и окрашивание в белый цвет и для аккуратно налитой пробирки без барьерного слоя масла (рис. 1, *c*). Для пробирки с дисперсией, покрытой барьерным слоем масла, начало преобразования наблюдалось спустя 2.5 h после синтеза. Таким образом, установлено, что при периодическом перемешивании дисперсии с помощью медицинского вортекса ELMI V-3 превращение частиц происходило более интенсивно, чем при отсутствии такого воздействия. При изоляции дисперсии от воздушной среды барьерным слоем масла наблюдалось замедление процесса превращения частиц в коллоиде. Следует отметить, что наблюдаемая реакция превращения протекала в основном на границе раздела воды и воздушной среды с последующим постепенным выпадением преобразованных наночастиц в осадок. Это указывает на то, что такое преобразование происходит быстрее из-за прямого контакта с воздухом. Для установления влияния границы раздела были использованы емкости с большей площадью поверхности дисперсия–воздух. Так, дисперсия частиц помещалась в чашки Петри диаметром 35 mm. Это приводило к ускорению преобразования в дисперсии и окрашиванию ее в белый цвет. Таким образом, установлено, что данный процесс напрямую связан с доступом дисперсии к окружающему воздуху.

Размерные характеристики частиц в дисперсии были получены на анализаторе частиц Nanosizer Zeta Pro методом динамического рассеяния света. Дисперсия, не подвергнутая воздействию, имела частицы со средним размером 36 nm с шириной распределения от 33 до 44 nm, спустя 1.5 h средний размер увеличивался до 40 nm с шириной распределения от 34 до 50 nm. И через 24 h средний размер составил 75 nm с шириной распределения от 49 до 123 nm. Таким образом, наблюдалось увеличение размеров частиц в дисперсии с течением времени в процессе преобразования висмута в воде. Прослеживается увеличение разброса в размерах через 24 h, что может свидетельствовать о хлопьевидной форме формируемых структур.

В следующей части работы исследовалась возможность стабилизации водной дисперсии наночастиц висмута. Для этого был использован полоксамер (Poloxamer 184, производитель Франция). Полоксамер 184 считается биоразлагаемым и нетоксичным, что делает его пригодным для использования в лекарственных препаратах [9]. Применение полоксамера 184 обусловлено возможностью стабилизации водных эмульсий, получением гелеобразных форм, обеспечивающих изоляцию лекарственного препарата и его долгосрочное хранение, и возможностью офтальмологического, инъекционного, трансдермального введения [10].

Для стабилизации дисперсии сразу после синтеза добавлялся полоксамер 184 в соотношении 1:2 по объему исходного раствора. После добавления полоксамера производилось магнитное перемешивание дисперсии в течение 3 min со скоростью 400 rpm. В процессе перемешивания происходило осветление дисперсии без перехода в белый цвет и без образования взвеси. Нанесение данного образца на подложку показало, что он может сохраняться в гелеобразном состоянии в течение месяца.

Спектры оптической плотности дисперсий частиц в воде и с добавлением полоксамера, полученные с помощью спектрофотометра UV-VIS PB2201, представлены на рис. 2. Для водных дисперсий характерно снижение величины оптической плотности с течением времени, тогда как оптическая плотность дисперсии с полоксамером остается стабильной на протяжении 24 h. Такое поведение оптической плотности в водной дисперсии обусловлено постепенным химическим превращением металлических наночастиц без полоксамера и их выпадением в осадок.

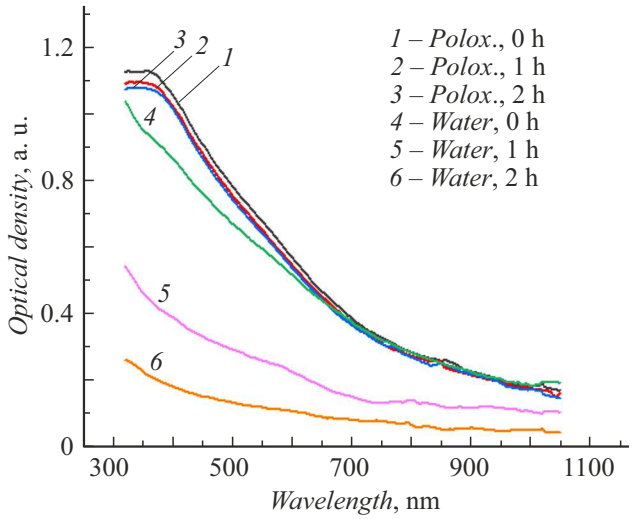


Рис. 2. Спектры оптической плотности дисперсии наночастиц висмута в разные моменты времени после синтеза. *1–3* — водная дисперсия с добавлением полоксамера; *4–6* — водная дисперсия.

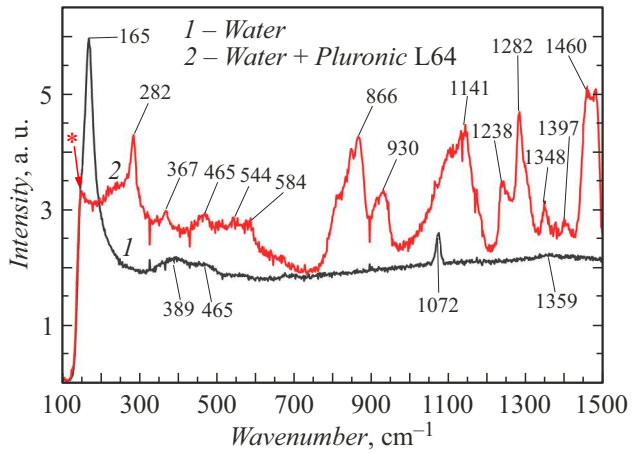


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния образцов водной дисперсии и водной дисперсии с добавлением полоксамера через месяц после абляции. Звездочкой отмечен хвост неразрешенного пика от 90–110 cm^{-1}.

На рис. 3 приведены спектры комбинационного рассеяния образцов через месяц после абляции: водная дисперсия висмута и водная дисперсия висмута с добавлением полоксамера. Спектры комбинационного рассеяния были получены на оптическом микроскопе Olympus CX41, оснащенном рамановским спектрометром Инспектр R532 с рабочей длиной волны источника 532 nm. Для водной дисперсии наблюдались пики, преимущественно соответствующие карбонату висмута $Bi_2O_2CO_3$. В то время как в спектрах водной дисперсии с полоксамером наблюдались некоторые пики, соответствующие α-Bi_2O_3, и слаборазличимые пики $Bi_2O_2CO_3$ [7,11], остальные пики обусловлены полоксамером [12]. Как упоминалось выше, водная дисперсия имела белый цвет с выпадением крупных хлопьев, а дисперсия с добавлением полоксамера лишь частично осветлялась без образования хлопьев и оставалась стабильной без выпадения осадка. Таким образом, показано, что добавление полоксамера позволяет стабилизировать дисперсию оксидных/карбонатных форм висмута.

Использование наносекундного излучения (120 ns) обеспечивает возможность синтеза металлических наночастиц висмута, которые сохраняются в данном состоянии до двух часов. Поверхность дисперсии, где имеется контакт с воздухом, обеспечивает поступление кислорода и углекислого газа в дисперсию. Таким образом, изоляция от окружающей воздушной среды, регулирование площади контакта с воздухом, дополнительное перемешивание могут выступать в качестве факторов контролируемого превращения металлического висмута в оксидные/карбонатные формы.

При использовании наносекундного лазерного излучения проведены эксперименты по синтезу наночастиц висмута и изучению химических превращений висмута в постабляционном периоде. Показано, что при использовании наносекундного лазерного излучения с длительностью импульсов 120 ns формируется водная дисперсия металлического висмута. Стабильность дисперсии металлического висмута может сохраняться в течение 2 h при отсутствии перемешивания. В последующий период происходит постепенное химическое превращение висмута в оксидные/карбонатные формы. Продемонстрирована стабилизация водной дисперсии висмута с помощью полоксамера 184. Изучение кинетики процесса синтеза и последующего превращения висмута в водных дисперсиях позволит отработать методику для создания препаратов как на основе металлического висмута, так и на основе оксидов/карбонатов висмута. Подобные частицы могут найти применение в тераностике.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения № 075-15-2025-453.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Slikkerveer, F.A. de Wolff, Med. Toxicol. Adverse Drug Exp., **4**, 303 (1989). DOI: 10.1007/BF03259915
[2] I.N. Zavestovskaya, M.V. Filimonova, A.L. Popov, I.V. Zelepukin, A.E. Shemyakov, G.V. Tikhonowski, M. Savinov, A.S. Filimonov, A.A. Shitova, O.V. Soldatova, D.D. Kolmanovich, P.V. Shakhov, P.A. Kotelnikova, A.A. Popov, N.N. Chukavin, N.A. Pivovarov, A.V. Syuy, S.M. Klimentov, V.A. Ryabov, S.A. Ivanov, A.D. Kaprin, P.N. Prasad, S.M. Deyev, S.N. Koryakin, A.V. Kabashin, Mater. Today Nano, **27**, 100508 (2024). DOI: 10.1016/j.mtnano.2024.100508

[3] K.H. Jawad, T.R. Marzoog, B.A. Hasoon, G. Sulaiman, M. Jabir, E.M. Ahmed, K.A. Khalil, J. Nanomater., **11**, 8511601 (2022). DOI: 10.1155/2022/8511601
[4] И.В. Созаев, Г.В. Тихоновский, М.С. Савинов, П.В. Шахов, А.В. Скрибицкая, Д.И. Целиков, А.А. Попов, И.Н. Завестовская, С.М. Климентов, А.В. Кабашин, Кр. сообщения по физике ФИАН, **50** (11), 66 (2023). [I.V. Sozaev, G.V. Tikhonowski, M.S. Savinov, P.V. Shakhov, A.V. Skribitskaya, D.I. Tselikov, A.A. Popov, I.N. Zavestovskaya, S.M. Klimentov, A.V. Kabashin, Bull. Lebedev Phys. Inst., **50**, 498 (2023). DOI: 10.3103/S106833562311012X].
[5] J.C. Bulmahn, G.V. Tikhonowski, A.A. Popov, A. Kuzmin, S.M. Klimentov, A.V. Kabashin, P.N. Prasad, Nanomaterials, **10** (8), 1463 (2020). DOI: 10.3390/nano10081463
[6] L.D. Geoffrion, D. Medina-Cruz, M. Kusper, S. Elsaidi, F. Watanabe, P. Parajuli, A. Ponce, T.B. Hoang, T. Brintlinger, T.J. Webster, G. Guisbiers, Nanoscale Adv., **3**, 4106 (2021). DOI: 10.1039/D0NA00910E
[7] C.J. Trout, R. Albertson, J.C. Griepenburg, S.M. O'Malley, Coll. Surf. A, **690**, 133768 (2024). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.133768
[8] S. Kumar, M. Premkumar, J. Giri, S.M. Hasnain, R. Zairov, J. Wu, Z. Huang, RSC Adv., **14**, 39523 (2024). DOI: 10.1039/D4RA05637J
[9] *О фармакопее Евразийского экономического союза*, решение ЕЭК № 100 (11.08.2020). https://docs.eaeunion.org/documents/247/5266/
[10] E. Russo, C. Villa, Pharmaceutics, **11**, 671 (2019). DOI: 10.3390/pharmaceutics11120671
[11] T. Selvamani, S. Anandan, L. Granone, D.W. Bahnemann, M. Ashokkumar, Mater. Chem. Front., **2**, 1664 (2018). DOI: 10.1039/c8qm00221e
[12] M.T. Cook, M.A. Shamat, J.L. Stair, J. Calvo-Castro, J. Mol. Liq., **351**, 118660 (2022). DOI: 10.1016/j.molliq.2022.118660