

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»
Научный центр волновых исследований
(филиал)

На правах рукописи



Раков Игнат Игоревич

Лазерный синтез наночастиц в жидкости и нанокompозитов на их основе

1.3.19. — лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
д. ф.-м. н. Шафеев Г.А.

Москва 2021

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1. Лазерный синтез нанокompозитов	10
1.2. Техника эксперимента	16
1.3. Постановка задачи	18
Глава 2. Влияние плазмонного резонанса металлических наночастиц, полученных методом лазерной абляции в жидкости, на морфологию и оптические свойства нанокompозитов.....	20
2.1. Введение к Главе 2	20
2.2. Техника эксперимента	23
2.3. Влияние внешнего магнитного поля на морфологию композитных наночастиц золота, полученных при лазерной абляции в жидкости	26
2.4. Оптическая анизотропия, индуцированная на частотах плазмонного резонанса композитных наночастиц благородных металлов, полученных методом лазерной абляции...	32
2.5. Анализ результатов	38
2.6. Выводы к Главе 2.....	44
Глава 3. Синтез нанокompозитов на основе наночастиц, полученных при лазерной абляции в жидкости	45
3.1. Введение к Главе 3	45
3.2. Техника эксперимента	48
3.3. Исследование физико-химических свойств наночастиц фталоцианинов меди и алюминия, полученных методом лазерной фрагментации в жидкости	50
3.4. Синтез композитных наночастиц благородных металлов с фталоцианинами.....	54
3.5. Анализ результатов	61
3.6. Выводы к Главе 3.....	66
Глава 4. Синтез полимерных нанокompозитов на основе наночастиц, полученных методом лазерной абляции в жидкости.....	67
4.1. Введение к Главе 4	67

4.2. Техника эксперимента	69
4.3. Оптические свойства полимерных нанокомпозитов с наночастицами золота и серебра, полученными лазерной абляцией в жидкости	71
4.4. Оптические свойства полимерных нанокомпозитов с наночастицами фталоцианинов меди и алюминия, полученными методом лазерной фрагментацией в ацетоне	78
4.5. Анализ результатов	83
4.6. Выводы к Главе 4.....	87
Глава 5. Синтез углеродных нанокомпозитов при лазерном облучении границы раздела стекло-толуол	88
5.1. Введение к Главе 5	88
5.2. Техника эксперимента	91
5.3. Лазерное осаждение углеродных нанокомпозитов из жидкого толуола	93
5.4. Анализ результатов	99
5.5. Выводы к Главе 5.....	104
Заключение.....	105
Список сокращений и условных обозначений.....	108
Список литературы.....	109
Приложение. Список публикаций автора по теме диссертации	125

Введение

Актуальность темы исследования

Наноккомпозиты, являющиеся инновационным классом гибридного армированного материала, образованного дисперсией наноразмерных частиц по всему объему матрицы (основы), активно исследуются последние десятилетия и находят новые применения в различных отраслях [1]. Их свойства значительно превосходят обычные композиты, поскольку связь органико-неорганических материалов происходит практически на молекулярном уровне. В общем случае, при формировании наноккомпозита происходит объединение двух или более физически и химически различных фаз, а свойства получаемого продукта отличаются от свойств отдельных компонентов [2,3]. Иными словами, композитный материал, в котором одна из его составляющих имеет размер менее 100 нм (в любом измерении) или в материале присутствуют структуры, имеющие наноразмерные расстояния между различными фазами, формирующими его структуру, называется наноккомпозитом [4]. Кроме того, важно, чтобы такой материал демонстрировал новые характеристики по сравнению со своей макро-формой. Он может иметь нанометровый масштаб в одном измерении (нанослой, тонкие пленки или наноструктуры) [5], двух (нановолокна, нанопровода, углеродные нанотрубки и т.д.) [6] или трех (наночастицы (НЧ), фуллерены, квантовые точки) [7].

На сегодняшний день существует несколько наиболее часто применяемых методов синтеза наноккомпозитов: интеркаляция (обратимое внедрение) полимера [8], золь-гель процесс [9], включение в расплав [10], полимеризация *in-situ* (непосредственно в полимерной матрице) [11], прямое смешивание [12], лазерная абляция [13], импульсное лазерное осаждение [14] и др. В свою очередь, одним из популярных и перспективных объектов, используемых при синтезе наноккомпозитов, являются наночастицы - среднее звено между объемными материалами и атомно-молекулярными структурами. Объемные материалы, как правило, имеют постоянные физические свойства, не зависящие от их размеров. Однако, в нанометровом масштабе наблюдается несколько иная картина, поскольку ряд физических свойств у различных наночастиц при достижении определенного, т.н. критического размера, изменяется [15]. Подобные свойства наночастиц объясняются большой площадью поверхности, которая доминирует над вкладом, вносимым даже небольшим объемным материалом. Например, солнечные элементы на основе наночастиц [16] или наноструктурированных лазерным излучением кремниевых подложек [17] демонстрируют рост коэффициента полезного действия до 20% в сравнении с тонкопленочными листовыми покрытиями.

Известны различные методы получения наночастиц, обладающих разной морфологией, например, механический [18], метод восстановления [19], двухэтапный синтез [20] и др.

Используются технологии синтеза, включающие методы электрохимического, сонохимического, термического и фотохимического восстановления [21,22]. Подавляющее большинство этих методов все еще находятся на стадии разработки, поскольку не позволяют получать стабильный и повторяемый результат из-за проблем с агрегацией, морфологией, контролем роста и распределением наночастиц по размеру. Важным вопросом при этом остается извлечение и очистка синтезированных НЧ с целью дальнейшего применения [23]. Также часто используются различные соединения и функциональные группы, предотвращающие агломерацию наночастиц, их осаждение или связь с продуктами реакции [24].

Наиболее эффективным физическим методом генерации металлических наночастиц является лазерная абляция в жидкости [25,26]. Производительность метода и характеристики конечного продукта зависят от многих параметров, включая длину волны лазерного излучения, длительность импульса, плотность энергии на поверхности мишени, время облучения, а также состава рабочей жидкости и свойств облучаемого материала. Основным преимуществом техники лазерной абляции, по сравнению с представленными выше методами получения наночастиц, является отсутствие химических реагентов в растворах. Другими словами, этот метод позволяет получать химически чистые коллоидные растворы металлических наночастиц, свободные от сторонних примесей и радикалов [27]. Наночастицы, получаемые при лазерной абляции, с контролируемыми физико-химическими свойствами и морфологией, представляются перспективным компонентом синтезируемого на их основе функционального композитного соединения. Цель создания такого рода нанокомпозитов заключается в сохранении свойств как самих НЧ, так и связанных с ними химических функциональных групп.

Взаимодействие наночастиц с различными молекулами представляет интерес по нескольким причинам: возможность стабилизировать морфологию самих НЧ, возникновение новых физико-химических свойств у такого соединения (функционализация), а также биосовместимость [28]. Конечная цель создания соединения молекула–наночастица заключается в сохранении свойств как самой частицы, так и связанной с ней химической функциональной группы. Например, у золотых наночастиц поверхностные атомы играют ключевую роль, определяя их физико-химические свойства, в основном через донорно-акцепторные механизмы взаимодействия [29]. В подавляющем большинстве случаев требуется стабилизация наночастиц, представленных в виде высокодисперсной коллоидной системы, путем модификации их поверхности подходящими функциональными координирующими соединениями (цитрат-ионы, тиолы и другие поверхностно-активные вещества (ПАВ)). В случае лазерной абляции обеспечить взаимодействие наночастиц с различными функциональными группами можно двумя путями:

либо включить соединение в состав рабочей жидкости, либо добавить к коллоидному раствору после генерации НЧ.

Первый подход проиллюстрирован, в частности, в работе [30], в которой исследовались поглощение и биодоступность сгенерированных фемтосекундным лазером наночастиц золота. В качестве рабочей жидкости были выбраны деионизированная вода с добавлением полиэтиленгликоля (ПЭГ) и декстрана. Сообщается, что наночастицы золота, функционализированные молекулами ПЭГ, демонстрируют биосовместимость, более высокую стабильность и растворимость в водной среде, а также увеличивают время циркуляции таких наночастиц в кровотоке, что позволит улучшить адресную доставку лекарственных средств. Реализация второго способа может быть проиллюстрирована на примере исследования [31], в котором сферические наночастицы кремния, генерируемые при лазерной абляции в деионизированной воде, были в последствии покрыты оболочкой из ПЭГ путем сложных химических превращений и с использованием ультразвука и центрифуги. В результате были синтезированы биоразлагаемые композитные наночастицы, имеющие контролируемый малодисперсный размер и подходящие для использования в качестве носителей радионуклида ^{188}Re .

Еще один подход заключается в синтезировании гетерогенного материала, нанокомпозита, в состав которого будут включены наночастицы, полученные с использованием техники лазерной абляции в жидкости. Известен ряд методик синтеза нанокомпозитов подобного типа [32–34]. Например, авторы [32] насыщали матрицу из твердого стекла наночастицами золота и меди методом ионной имплантации. Последующий контроль за размером и морфологией наночастиц в матрице осуществлялся при помощи лазерного облучения имплантированной поверхности.

Авторы [35–37] продемонстрировали различные подходы к процессу генерации углеродных нанокомпозитов с использованием лазерного излучения: локальный нагрев, многофотонную литографию, усиленный эффект ближнего поля, поляризацию, абляцию, резонансное возбуждение и прямое структурирование. Быстрый одностадийный синтез графеновых структур был осуществлен при помощи лазерной литографии. Параллельная интеграция одностенных углеродных нанотрубок была реализована с использованием эффекта ближнего поля.

Таким образом, использование техники лазерной абляции в жидкости позволяет создавать новые функциональные наноматериалы как непосредственно в процессе облучения, так и используя продукты абляции для дальнейшего синтеза инновационных композитных материалов. Однако, несмотря на большой объем работ, посвященных синтезу композитных

наноматериалов с использованием лазерного излучения, экспериментальному исследованию факторов, определяющих морфологию и физико-химические свойства получаемых нанокомпозитов, уделяется недостаточное внимание.

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование процесса синтеза нанокомпозитов, наноразмерный компонент которых получен с помощью лазерной абляции в жидкости.

Научная новизна

Полученные в диссертационной работе результаты представляют собой подробное экспериментальное исследование процессов, не изучавшихся ранее. В частности, впервые установлено влияние внешнего постоянного магнитного поля высокой напряженности (до 7 Тл) на морфологию удлинённых композитных наночастиц, генерируемых при лазерной абляции золотой мишени в жидкости с двухвалентными ионами. Впервые показана возможность генерации наночастиц фталоцианинов при лазерной фрагментации исходного микропорошка. Кроме того, изучено взаимодействие коллоидных растворов НЧ золота с рядом полимерных соединений, а также коллоидными растворами фталоцианинов меди и алюминия, генерируемыми лазерной фрагментацией в чистой воде Mill Q. Помимо этого, впервые представлены результаты по наведению оптической анизотропии на частотах плазмонных резонансов в спектрах кругового дихроизма коллоидных растворов наночастиц золота и серебра, образованных при лазерной абляции в водных растворах циклического олигомера глюкозы. Исследована возможность контролировать толщину и аллотропный состав углеродных нанокомпозитов, осаждаемых при лазерном разложении толуола, путем увеличения числа лазерных импульсов.

Положения, выносимые на защиту

1. Электромагнитное поле плазмонных наночастиц, полученных при лазерной абляции в жидкости, в составе нанокомпозита может влиять на его морфологию и оптические свойства.
2. В нанокомпозитах матрица и наночастицы, получаемые при воздействии лазерного излучения, оказывают взаимное влияние друг на друга.
3. Толщина и аллотропный состав углеродного нанокомпозита, осаждаемого на стеклянную подложку в процессе лазерного разложения толуола, зависит от количества лазерных импульсов наносекундного диапазона длительности.

Основные результаты работы

1. Наночастицы благородных металлов, полученные лазерной абляцией в жидкости, индуцируют круговой дихроизм на частотах их плазмонного резонанса.

2. Отношение продольного размера к поперечному удлиненных наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в водных растворах, увеличивается (с $8 \div 9$ до $17 \div 18$) при воздействии постоянного внешнего магнитного поля напряженности до 7 Тл.
3. При лазерной фрагментации суспензии микропорошка фталоцианинов меди и алюминия (CuPC и AlPC) в воде происходит генерация наночастиц соответствующих фталоцианинов, имеющих кристаллическую структуру, совпадающую с исходным веществом.
4. При взаимодействии коллоидных растворов наночастиц золота и фталоцианинов, генерируемых с использованием лазерного излучения в воде, происходит образование крупных (более 1 мкм) агломератов композитных наночастиц Au-AlPC и Au-CuPC.
5. В процессе полимеризации нанокомпозитов Au-PMMA и Au-LF32, происходит формирование удлиненных наночастиц золота. Наночастицы золота, в свою очередь, подавляют ряд низкочастотных колебаний ($200 - 1000 \text{ см}^{-1}$) полимерной матрицы.
6. Морфология и аллотропный состав углеродных нанокомпозитов, осаждаемых при лазерном нагреве границы раздела жидкого ароматического соединения с прозрачным для лазерного излучения твердым телом, зависят от числа лазерных импульсов.

Апробация результатов работы

Результаты диссертационной работы докладывались на международных конференциях, в частности European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes 2015 (Варшава, Польша), 24th International Conference on Magnet Technology 2015 (Сеул, Корея), ANGEL - 2018 (Лион, Франция), Laser Advanced Material Processing-2019 (Хиросима, Япония), ALT – 2019 (Прага, Чехия), ANGEL – 2021 (Хэфэй, Китай). Результаты, включенные в диссертационную работу, докладывались на научных семинарах ВКИВ и НЦВИ ИОФ РАН, а также на конкурсе молодых ученых ИОФ РАН. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ): гранты 15-02-04510_A, 15-32-20926_мол_а_вед, 16-02-01054_A, 18-32-01044_мол_а, 19-02-00061_A, 20-32-70112_Стабильность, Стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики СП-1006.2021.1 и Грантом Президента РФ МД-3790.2021.1.2.

Личный вклад автора

Цель работы и методы исследования были определены под руководством д.ф.-м.н. Шافеева Г.А. Личный вклад автора состоял в проведении экспериментов и анализе результатов. Все вошедшие в диссертацию научные результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Основная часть результатов получена в Научном Центре Волновых

Исследований ИОФ РАН, г. Москва, Россия. Часть экспериментальных данных получена в сотрудничестве с Физическим институтом им. П.Н. Лебедева РАН, Институтом биохимии им. А.Н. Баха РАН и Институтом элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Практическая значимость работы

Лазерная абляция в жидкости является эффективным и простым методом генерации объектов, имеющих нанометровый размер – наночастиц или нанокомпозитов. Исследованные в работе закономерности позволяют контролировать свойства синтезируемых продуктов абляции и нанокомпозитов, которые, в свою очередь, могут иметь широкий спектр практических применений.

Публикации

За время выполнения работы в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных списком ВАК, опубликовано 16 статей, из них 7 – по теме диссертации. Частично результаты диссертационной работы были опубликованы в коллективной монографии (Gold Nanoparticles: Advances in Research and Applications, NOVA Publisher, New York, 2019). Получен патент на изобретение №2677167 «Способ неинвазивной очистки металлических деталей от антиадгезионных покрытий на основе полимеров».

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех содержательных глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 125 страниц, включая 65 рисунков, 4 таблицы и библиографию из 221 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Лазерный синтез нанокompозитов

Уменьшение размеров композитного материала до нанометрового масштаба позволяет четко определять границы межфазного взаимодействия, а соотношение между площадью поверхности и объемом одной из фаз напрямую влияет на понимание взаимосвязи «структура-свойство». С этой точки зрения, наночастицы представляют научный интерес, поскольку, по сути, они являются средним звеном между объемными материалами и атомно-молекулярными структурами, и таким образом, являются идеальным кандидатом для использования при синтезе нанокompозитов. Сам термин «наночастица» не имеет строгого определения. В ряде случаев, она определяется как частица с номинальным геометрическим диаметром, который меньше 100 нм [38]. В другом стандарте, от 2008 года, наночастица должна характеризоваться размерами, не превышающими 100 нм, во всех трех измерениях [39]. Ранее упоминалось, что в отличие от объемных материалов, свойства наночастиц могут зависеть от их размера. В Табл. 1.1 представлены некоторые свойства, которые меняются у различных наночастиц при достижении определенного, т.н. критического размера [15].

Табл.1.1. Критический размер наночастиц, определяющий некоторые их физические свойства.

Свойство	Критический размер, нм
Изменение каталитической активности	≤ 5
Изменение коэрцитивной силы, переход в магнитомягкий материал	≤ 20
Изменение показателя преломления	≤ 50
Переход из ферромагнетика в суперпарамагнетик	≤ 100
Достижение предела прочности	≤ 100
Изменение пластичности и твердости	≤ 100

Создание коллоидных растворов металлических наночастиц, обладающих определенным размером, морфологией и свойствами, является приоритетным направлением в химии и физике наноразмерных материалов [40–43]. Значительная часть усилий была направлена на разработку методов получения подобных коллоидных систем, например, химическое восстановление солей металлов, химическую гомогенизацию, золь-гель метод, литография, пиролиз аэрозолей, сублимационную сушку и другие [44–46]. Одним из основных оптических свойств металлических наночастиц является их плазмонный резонанс [47,48]. При возбуждении падающим излучением, электроны в наночастице начинают коллективно колебаться, при этом

поглощая падающее излучение на определенной длине волны. Поскольку эти колебания происходят на определенной, т.н. «резонансной» частоте, их можно классифицировать как бозонное возбуждение квазичастиц, соответствующее кванту плазменных колебаний [49,50]. Существует также модель Ферми-жидкости, согласно которой плазмоны описываются как отрицательно заряженное электронное облако, когерентно смещенное из своего положения равновесия внутри решетки, состоящей из положительно заряженных ионов, аналогично реальной плазме [50].

Первым, кто связал оптические свойства наночастиц с их размером, был Майкл Фарадей. В 1852 году им была прочитана лекция под названием «Экспериментальное взаимодействие золота (и других металлов) со светом» [51]. В ней коллоидный раствор золотых наночастиц был охарактеризован как «красивая рубиновая жидкость», а изменение цвета объяснялось «простым изменением размера частиц». Позже, исследования Фарадея легли в основу теории Густава Ми для определения размера сферических наночастиц [52].

На сегодняшний день, исследования по функционализации наночастиц, зависимости их морфологии, размеров и физико-химических свойств от большого числа экспериментальных параметров, а также взаимодействие с другими материалами, вышли на качественно новый уровень. В последнее время применение наночастиц расширилось в различных медицинских областях, в том числе в биосенсорике, клинической химии, иммуноанализе, фототермолизе раковых клеток, обнаружении и контроле микроорганизмов, точечной доставке лекарств, оптической визуализации и мониторинге биологических клеток путем резонансного рассеяния [53–57]. Выбор золота в качестве модельного объекта в большинстве исследований обусловлен его уникальными свойствами, такими как низкое электрическое сопротивление, высокая теплопроводность и плотность, низкая реакционная способность (инертность), биодоступность.

После создания Майманом в 1960 году первого лазера, в котором в качестве рабочей среды использовался искусственный рубин, практически сразу были выполнены первые работы по лазерной абляции [58]. Развитие лазерной физики приводило к созданию новых типов источников лазерного излучения (лазеры на красителях, волоконные лазеры, химические лазеры, твердотельные и т.д.), которые находили свое применение в различных отраслях. По аналогии с экспериментами по лазерному испарению, в которых для генерации газофазных кластеров использовалась вторая гармоника Nd:YAG лазера [59–61], авторы [25,62] использовали рубиновый лазер и первую гармонику Nd:YAG лазера для лазерной абляции в жидкости с целью получения металлических наночастиц.

Как упоминалось ранее, морфология НЧ зависит от большого количества экспериментальных параметров. Контролировать распределение наночастиц по размерам в

случае использования техники лазерной абляции в жидкости можно разными способами. Например, меняя длительность импульса лазерного излучения, как это показано в работах [63–65]. В работе [64] обсуждается влияние длительности импульса, а также длины волны лазерного излучения на процесс образования наночастиц алюминия при лазерной абляции в дистиллированной воде. Установлено, что длительность импульса является определяющей для конечной морфологии наночастиц, а их размер сильно зависит от выбранной длины волны. В [65] проводится численное моделирование взаимодействия импульсного лазерного излучения различной длительности с металлической мишенью, помещенной в жидкость. Сообщается, что начальный этап образования наночастиц связан с образованием на границе раздела мишень-жидкость слоя расплавленного металла. Принципиальное отличие между лазерной абляцией импульсами разной длительности заключается в отличающихся характеристиках этого межфазного слоя и его взаимодействия с жидкой средой.

Изменение внешних условий также оказывает влияние на размер получаемых в процессе лазерной абляции наночастиц. Например, в работах [66,67] обсуждается влияние внешнего магнитного поля на процесс лазерной абляции золотой мишени в воде. Экспериментально установлено, что присутствие внешнего магнитного поля (0,07 Т) приводит к повышению эффективности абляции, а также смещению пика поглощения коллоидного раствора золотых наночастиц в синюю область. Результаты обсуждаются с точки зрения взаимодействия внешнего магнитного поля с плазменным факелом, образующимся на поверхности мишени в процессе облучения.

Также, в работе [68] описан двухэтапный синтез золотых НЧ, координированных полимерными молекулами. На первом этапе осуществлялась лазерная абляция золотой мишени в водных растворах биополимеров (декстран, полиэтиленгликоль, хитозан) различной концентрации. Для этого использовался титан-сапфировый лазер (800 нм) фемтосекундного диапазона длительности (110 фс), работающий на частоте 1 кГц. Полученные коллоидные растворы золотых наночастиц характеризовались узким распределением по размерам с максимумом в области 2 нм. При этом увеличение концентрации высокомолекулярных соединений в составе рабочей жидкости приводит к смещению этого максимума в сторону меньших размеров. На втором этапе проводилась лазерная фрагментация этих коллоидов. В результате наблюдалось увеличение размеров исходных функционализированных наночастиц золота в зависимости от концентрации полимера в составе рабочей жидкости на первом этапе. Таким образом, авторами представлен еще один подход к получению функциональных соединений на основе золотых НЧ, при этом с возможностью контролировать их размер в достаточно широком диапазоне (2–80 нм).

Еще один метод создания пленочных нанокомпозитов основан на совмещении стадии генерации наночастиц методом лазерной абляции в сверхкритическом диоксиде углерода и стадии образования нанокомпозита путем ускоренного дрейфового внедрения [33]. В результате получены пленочные нанокомпозиты на основе политетрафторэтилена-винилиденфторида (ПТФЭ-Дифторэтилен) и наночастиц рубина. Благодаря использованию в качестве рабочей среды жидкость в сверхкритическом состоянии, возможно варьировать плотность среды во время абляции, и таким образом осуществлять более точный контроль за размером наночастиц.

Авторы [34] продемонстрировали возможность получения полимерных (поливинилпирролидон, PVP) нановолокон с наночастицами золота с использованием техники лазерной абляции в жидкости и электроспиннинга. Генерация НЧ золота осуществлялась непосредственно в растворе PVP методом лазерной абляции, а затем проводилось электроформование коллоидного раствора наночастиц золота в полимере с целью синтеза нановолокон. Диаметр полимерных волокон составлял порядка 800 ± 400 нм, а НЧ золота внутри них были распределены равномерно и имели диаметр от 5 до 20 нм.

Вышеперечисленные методы синтеза нанокомпозитов, а также изменения размеров и морфологии наночастиц, применимы непосредственно к процессу лазерной абляции, т.е. при взаимодействии лазерного излучения с мишенью или рабочей жидкостью. Однако, есть возможность модифицировать физико-химические свойства и форму НЧ золота уже после генерации, посредством их взаимодействия с широким спектром функциональных материалов в различных фазах. Другими словами, можно синтезировать гетерогенный материал, композит, в состав которого будут включены наночастицы золота, полученные с использованием техники лазерной абляции в жидкости.

Реализация этого способа может быть проиллюстрирована на примере исследований [69–71]. В [70] представлен процесс синтеза термореактивного полимерного нанокомпозита с НЧ золота, полученными лазерной абляцией в дистиллированной воде. Исходный коллоидный раствор наночастиц формировался с использованием Nd:YAG лазера (1064 нм, 9 нс, 10 Дж/см^2), работающего на частоте 10 Гц. Согласно анализу изображений с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), а также оценке по теории Ми, средний размер частиц составлял 25 нм. Далее, к 5 мл коллоидного раствора золотых НЧ добавлялся модифицированный поли-(N-изопропилакриламид) (PNIPAm), причем концентрация подбиралась таким образом, чтобы молярное отношение полимер-частица составляло 5000:1. В результате, фиксировалось объединение индивидуальных исходных частиц в агрегаты размером до 200 нм в составе композита. Также было показано, что подобные нанокомпозиты способны к терморегулированному поглощению живыми клетками (на примере клеток аденокарциномы

молочной железы MCF7), обусловленному свойствами полимерной матрицы. Такие системы могут выступать в качестве носителей лекарственных средств, которые адсорбируются или химически связаны с поверхностью наночастицы, и могут высвобождаться внутри клетки в результате локального термолиза или реакции полимера.

В работе [71] описан процесс синтеза полимерных нанокомпозитов, образованных из растворов метилметакрилата (ММА) с наночастицами золота. Частицы были получены при облучении золотой мишени в 99% растворах метилового эфира излучением Nd:YAG лазера (7 нс, 45 мДж, 1 кГц). В ряде случаев для локальной стерической стабилизации золотых НЧ, состав рабочей жидкости изменялся путем растворения в ней полиметилметакрилата (ПММА) в различных концентрациях. После формирования коллоидных растворов наночастиц золота, проводилась их полимеризация. Для этого в 100 мл раствора растворялся азобисизобутиронитрил (AIBN), а последующая полимеризация происходила в кюветах при 90°C в течение 15 минут. В результате, образованные при лазерной абляции в чистом ММА золотые НЧ объединяются в крупные агломераты и цепочки (до 400 нм) в процессе полимеризации. Также, было установлено, что добавление 1% ПММА в состав рабочей жидкости препятствует агломерации золотых наночастиц в структуре нанокомпозита. Такая дисперсия НЧ в полимерной матрице приводит к четко выраженному поглощению, обусловленному локализованным поверхностным плазмонным резонансом, что может представлять интерес для оптических применений.

Похожий подход применяется также при синтезе металлических нанокомпозитов, например многослойных трубок из диоксида титана с внедренными НЧ золота [72]. Первоначально проводится абляция титановой мишени импульсным лазерным излучением ИК диапазона (1,06 мкм, 100 нс, 1 мДж, 20 кГц) в воздухе. Распространение плазмы в такой экспериментальной схеме обуславливает возникновение оксидных оболочек, покрывающих образующиеся наночастицы титана. Сбор материала осуществлялся на твердую прозрачную подложку, расположенную над мишенью, и достигался за счет однородного магнитного поля, создаваемого двумя неодимовыми магнитами (500 мТл). В результате многократных доменных превращений парамагнитных НЧ титана, на поверхности подложки образуются многослойные трубки из оксида титана. Сразу после формирования этих структур, используя технику выпадения [73], их смачивают коллоидным раствором золотых наночастиц, полученных методом лазерной абляции в воде. Средний размер этих частиц составлял 10 нм, а концентрация варьировалась от 0,05 до 1 мкг/мл. НЧ золота проникали в пористую кристаллическую матрицу оксида титана, а последующая прокатка этих нанокомпозитных трубок приводила к образованию массива микротрубок. Оптические свойства такого гибридного наноматериала меняются в

зависимости от концентрации золотых наночастиц, внедренных на втором этапе, что делает его перспективным в реализации солнечных элементов нового поколения.

В работе [74] представлен процесс нанесения графитовых углеродных структур на полиамидные (каптоновые) подложки путем термохимического разложения органических материалов в отсутствие кислорода. Для этого используется фемтосекундный лазер ИК диапазона, излучение которого заводилось в камеру из ПММА, наполненную азотом, через окно из фторида бария (BaF_2). При плотности излучения около $1,3 \text{ Дж/см}^2$ индуцировался процесс быстрого пиролиза, обеспечивающий осаждение на поверхность каптона углеродной пленки. Синтезированные таким образом покрытия являются электропроводящими, имеют достаточно высокую пористость, а также остаются гибкими, что предполагает их использования в качестве сенсоров.

Авторы [75] продемонстрировали возможность осаждения алмазоподобной пленки при лазерном облучении границы раздела жидких углеводородов. Воздействие импульсного излучения лазера на парах меди ($510,6 \text{ нм}$, 20 нс , 8 кГц) на границу раздела жидкость-стекло приводило к образованию углеродного нанокompозита, толщина и аллотропный состав которого не контролировался. Однако было установлено, что процесс осаждения сопровождался травлением самой подложки, с последующим разрушением нанокompозита.

1.2. Техника эксперимента

В ходе выполнения работы использовалась техника лазерной абляции в жидкости. Подробно эта методика описана в [76,77]. Классическая схема экспериментальной установки по лазерной абляции в жидкости представлена на Рис. 1.2.

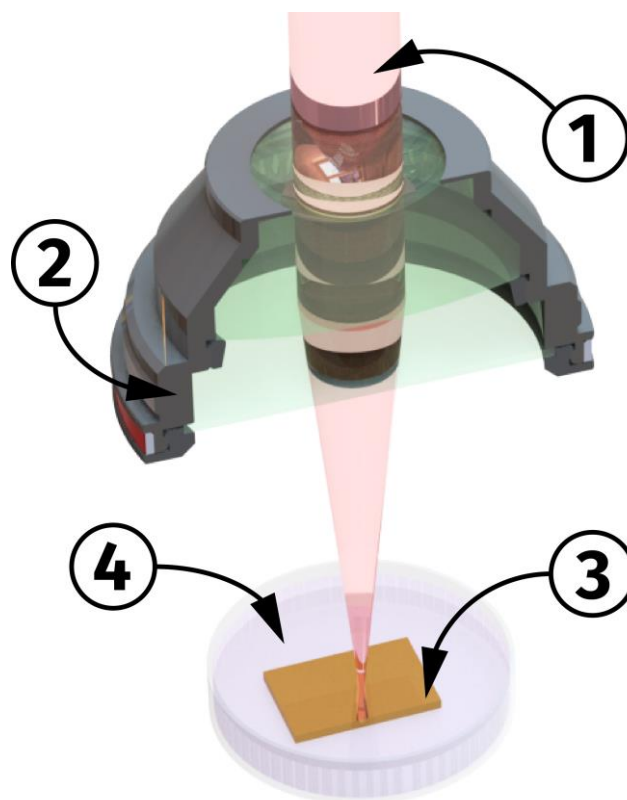


Рис.1.2. Схема экспериментальной установки по лазерной абляции в жидкости: 1 – лазерный пучок; 2 – фокусирующая линза (в основном используется F-Theta объектив); 3 – мишень; 4 – кювета с рабочей жидкостью.

Во всех экспериментах использовалась система гальвано-оптических зеркал, позволяющая управлять перемещением лазерного пучка и исключить образование кратеров на поверхности мишеней, а также увеличить время экспозиции в летучих органических рабочих жидкостях. Фокусировка лазерного излучения на поверхность мишени осуществлялась F-Theta объективами с разными фокусными расстояния, выбор которых был обусловлен экспериментальной схемой. Использование подобной фокусирующей оптики обеспечивает однородность плотности энергии лазерного излучения на всей поверхности сканирования [78]. Параметры источников лазерного излучения приведены в Табл. 1.2.

Анализ поверхностей проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-5910LV с ускорением первичного пучка в 20 кэВ, сканирующего

атомно-силового микроскопа (АСМ) Nanopics 2100 KLA-Tencor и модуляционного интерференционного микроскопа Amphora MIM-321.

Табл.2.1. Параметры используемых источников лазерного излучения

Тип лазера	Длина волны, нм	Энергия в импульсе, мДж	Длительность импульса, нс	Частота повторения, кГц
Nd:YAG SOL	1064	2	10	10
Волоконный иттербиевый YLPM-1-4x200- 20-20	1060 - 1070	1	4 - 200	20 - 500

Состав синтезированных пленок и нанокомпозитов, а также некоторых побочных продуктов исследовался с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния при помощи спектрометра U1000 и конфокального люминесцентного спектрометра на базе системы регистрации SolarLab. Для возбуждения использовался непрерывный аргоновый лазер с длиной волны 457.9 нм и 514.5 нм и вторая гармоника твердотельного лазера Cobolt.

Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц были получены при помощи волоконного спектрометра Ocean Optics Uv-Vis в оптическом диапазоне и спектрометра Shimadzu UV-3600 Plus UV-VIS-NIR в оптическом и ближнем инфракрасном диапазонах. Морфология наночастиц анализировалась на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения Carl Zeiss 200FE с энергией электронов в пучке порядка 200 кэВ. Распределения наночастиц по размерам в дисперсных системах, которыми являются получающиеся коллоидные растворы, были получены с использованием седиментационной дисковой центрифуги CPS DC24000. Спектры кругового дихроизма регистрировались при помощи двух спектрометров - JASCO-720 и SKD-2 в кюветах диаметром 1 и 2 мм. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась с использованием спектрофлуориметра JASCO FP-8300.

1.3. Постановка задачи

В приведенном выше литературном обзоре представлены работы, в которых описаны различные методы получения нанокомпозитных соединений с использованием лазерного излучения. В ряде случаев, при синтезе нанокомпозита используются наночастицы, полученные механическими [18] или химическими [19,20] методами, в другом случае – с использованием техники лазерной абляции в жидкости [34]. Однако, не во всех исследованиях исследуются физико-химические свойства синтезируемых нанокомпозитов, также не представлены результаты по влиянию электромагнитных полей на морфологию нанокомпозитов, получаемых с использованием лазерного излучения. В большинстве работ исследуется воздействие внешнего магнитного поля на наночастицы, которые изначально обладают магнитными свойствами. Также продемонстрировано косвенное влияние магнитного поля на коллоидный раствор диамагнитных наночастиц, а именно взаимодействие лазерно-индуцированной плазмы с магнитным полем при генерации или фрагментации НЧ [79]. В то же время показана зависимость морфологии наночастиц от различных экспериментальных параметров (источник лазерного излучения, химический состав рабочей жидкости или прекурсоров, время экспозиции или синтеза и т.д.). Исследования по влиянию внешнего магнитного поля непосредственно на коллоидный раствор золотых наночастиц в отсутствие лазерного излучения не проводились. Таким образом, несмотря на большой объем работ, посвященных генерации НЧ методом лазерной абляции в жидкости при различных условиях, экспериментальному исследованию воздействия внешнего магнитного поля на коллоидные растворы наночастиц уделяется недостаточное внимание.

Также стоит отметить, что в настоящее время изменение морфологии и оптических свойств композитных наночастиц путем их координации с различными циклическими соединениями основано, в подавляющем большинстве случаев, на химических методах. Однако, такие существенные недостатки этого подхода, как трудоемкая очистка НЧ от продуктов синтеза, а также необходимость работать с дорогостоящими реагентами обуславливают поиск альтернативных методов синтеза нанокомпозитных частиц такого типа.

Аналогичный вывод следует из анализа литературы, касающейся синтеза полимерных нанокомпозитов в различных агрегатных состояниях, где большая часть внедряемых компонентов наноразмерного масштаба, зачастую определяющих те или иные свойства конечного материала, синтезируются химическими методами. В исследованиях, где наноразмерные добавки генерируются с использованием лазерного излучения, мало внимания уделяется физико-химическим свойствам и возможным применениям создаваемых нанокомпозитов.

Лазерное осаждение углеродных нанокompозитов из толуола является неравновесным процессом, протекающим за очень короткий промежуток времени (~ 100 нс) на границе раздела стекло-жидкость. В работе [35] сообщалось о лазерной осадке алмазоподобных пленок, однако для этих целей использовался лазер на парах меди (длина волны генерации 510,6 и 578,2 нм), а также не упоминалось наличие лазерного пробоя и плазмы в процессе генерации покрытий. Кроме того, не осуществлялся контроль толщины осаждаемых пленок, а их максимальная высота над поверхностью подложки составляла ~ 100 нм.

Таким образом, в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

1. Исследование влияния электромагнитных полей на плазмонные колебания металлических композитных наночастиц, генерируемых методом лазерной абляции в жидкости.
2. Синтез нанокompозитов на основе двух видов наночастиц: благородных металлов (золота и серебра), генерируемых с использованием техники лазерной абляции в жидкости, и фталоцианинов меди и алюминия, образованных при лазерной фрагментации в воде, и исследование их оптических свойств.
3. Исследование оптических свойств полимерных нанокompозитов, синтезированных в результате смешиванию полимеров (в жидкой фазе) и коллоидных растворов наночастиц, генерируемых с использованием лазерного излучения.
4. Исследование аллотропного состава и морфологии углеродных нанокompозитов, осаждаемых на стеклянную подложку при лазерном облучении ароматического углеводорода (толуола).

Глава 2. Влияние плазмонного резонанса металлических наночастиц, полученных методом лазерной абляции в жидкости, на морфологию и оптические свойства нанокомпозитов

2.1. Введение к Главе 2

Возможность контролировать размер и морфологию металлических наночастиц является важной как с точки зрения фундаментальной науки, так и возможных практических применений. Получение наночастиц с особыми структурными и оптическими свойствами по-прежнему остается одной из приоритетных задач физики функциональных наноматериалов. Как было сказано ранее, существует большое количество физических и химических методов получения металлических наночастиц, каждый из которых обладает определенными преимуществами и недостатками, а также демонстрирует различные подходы в области контроля за морфологией и физико-химическими свойствами получаемых НЧ [80].

Традиционно, такие наночастицы или соединения с ними получают химическим методом, для которого характерно присутствие в конечном продукте сторонних ионов и поверхностно-активных материалов [81]. В частности, такие НЧ могут быть стабилизированы путем координации с различными лигандами в процессе синтеза. Если лиганды являются энантиомерами (имеют одинаковый элементный состав и атомные массы, но зеркально инверсную структуру), то они могут вращать плоскость поляризации падающего излучения на собственных полосах поглощения. Подобный эффект называется круговым дихроизмом (КД) и заключается в том, что действительная и мнимая часть диэлектрической проницаемости такого материала имеют различные значения при возбуждении лево – и право – поляризованным излучением, что приводит к появлению фазовой задержки и уменьшению поглощения. В случае, когда такие энантиомеры адсорбированы на металлических наночастицах, оптическая активность может быть индуцирована на частотах плазмонного резонанса этих НЧ [82,83]. Наночастицы благородных металлов (золото, серебро) демонстрируют существенное усиление сигнала кругового дихроизма благодаря их локализованному поверхностному плазмонному резонансу, расположенному в видимом диапазоне. Положение пика плазмонного резонанса, его интенсивность, отношение поглощения и рассеяния можно достаточно легко варьировать путем изменения размера и морфологии наночастиц, а также состава окружающей среды [84]. Усиление сигнала возникает в связи с тем, что падающее излучение локализуется в наноразмерном объеме на НЧ, создавая дополнительное электромагнитное поле, обеспечивающее возникновение кругового дихроизма.

Например, в работах [85] описаны случаи наблюдения эффекта Коттона (ЭК) для комплексов металлических наночастиц молибдена и вольфрама. Продемонстрирован

индуцированный ЭК для редкого типа комплексов C_{60} с энантиомерным N – лигандом и атомом молибдена $((\eta^2-C_{60})MoL^*(CO)_3)$. Похожие результаты были показаны для наночастиц золота и серебра, координированных N – ацетилом - L – цистеином и N – изобутил - L – цистеином [86,87]. В [88] НЧ золота, покрытые энантиомерами пенициллина ,были разделены методом геле-электрофореза на три фракции, содержащие 6, 50 и 150 атомов золота. Согласно выводам спектроскопии кругового дихроизма, фактор анизотропии (т.е. интенсивность эффекта Коттона) уменьшается с увеличением размера наночастиц.

Существенным недостатком таких наночастиц является способ их получения. Химический синтез предполагает множество элементарных превращений, а также предъявляет высокие требования к качеству реагентов. Кроме того, невозможно гарантировать чистоту поверхности НЧ, получаемых такими методами. Однако, существует альтернативный метод получения наночастиц – лазерная абляция в жидкости [77,89]. Как говорилось ранее, спектральные свойства и морфология НЧ, генерируемых методом лазерной абляции, напрямую зависит от выбора рабочей жидкости. Например, авторы [90,91] показали, что при лазерной абляции золотой мишени в жидкости, содержащей двухвалентные ионы (соли кальция, магния и бария), образуются удлинённые композитные наночастицы (Рис.2.1).

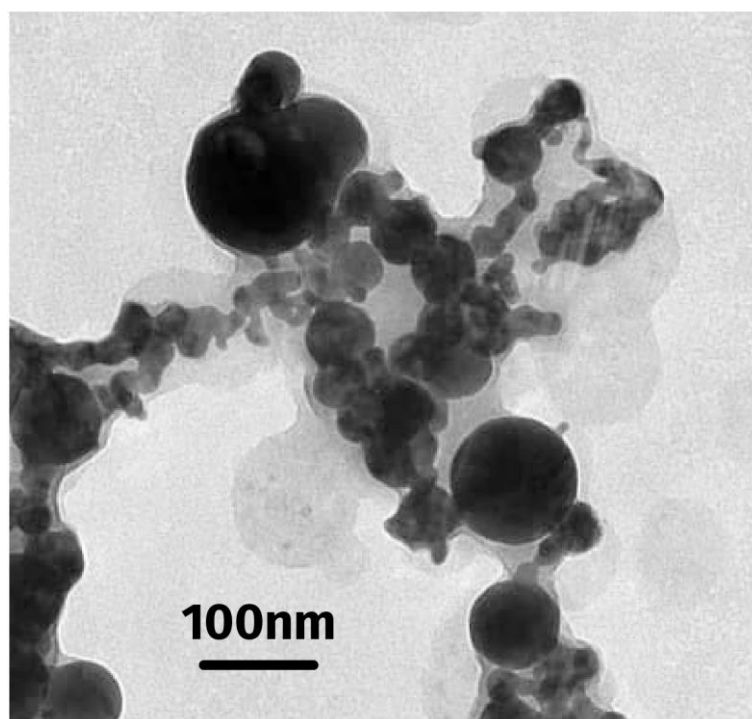


Рис 2.1. ПЭМ изображение удлинённых композитных наночастиц, полученных лазерной абляцией золотой мишени в воде с содержанием двухвалентных ионов. (1064 нм, частота повторения 20 кГц, длительность импульса 100 нс, энергия в импульсе 1 мДж, время экспозиции 5 минут)

Кроме того, увеличение времени экспозиции приводит к росту количества таких НЧ в коллоидном растворе. Формирование наночастиц с такой морфологией обусловлено их электростатическими полями и Ван-дер-Ваальсовыми силами. На Рис.2.1. представлен внешний вид композитных наночастиц золота с гидроксидом кальция [91].

Вместе с тем, процесс лазерной абляции в жидкости сопровождается образованием плазмы на поверхности металлической мишени, если плотность энергии лазерного излучения достаточно велика. Плазма состоит из ионного газа, т.е. атомов, у которых отсутствует часть орбитальных электронов, а также из свободных электронов. Известны работы, в которых исследовалось влияние внешних электрических и магнитных полей на процесс образования наночастиц при лазерной абляции в жидкости. В частности, авторы [92] показали, что наличие внешнего магнитного поля при лазерной абляции алюминиевой мишени в вакууме приводит к замедлению скорости распространения плазменного факела, повышает интенсивность излучения от двухзарядных ионов и увеличивает температуру и плотность электронов в плазме.

Помимо исследований влияния внешних магнитных полей на процесс генерации наночастиц, изучалось их воздействие на фрагментацию НЧ. При воздействии интенсивного лазерного излучения на коллоидный раствор НЧ происходит уменьшение среднего размера частиц, то есть их лазерная фрагментация [93]. В зависимости от экспериментальных условий этот процесс может протекать по различным сценариям. Например, варьируя время экспозиции, длительность импульса, плотность энергии лазерного излучения, а также плотность самого коллоидного раствора, можно наблюдать лазерно-индуцированную агломерацию, приводящую к образованию наночастиц большего размера [79,94].

Однако, влияние магнитного поля непосредственно на морфологию самих наночастиц не обсуждалось. Также не исследовались временные зависимости, т.е. все эксперименты ограничивались временами лазерной экспозиции (до 30 мин). Возможно, длительное нахождение коллоидного раствора золотых наночастиц в сильном магнитном поле после окончания фрагментации могло повлиять на их морфологию. Наконец, исходные НЧ были получены лазерной абляцией в воде с использованием ПАВ, использование которого позволяет стабилизировать коллоидный раствор НЧ. Хотя, в коллоидном растворе присутствует некоторое количество удлинённых наночастиц, максимум отношения продольного размера к поперечному равен 2.

Глава 2 посвящена исследованию влияния электромагнитных полей на плазменные колебания металлических композитных наночастиц, генерируемых методом лазерной абляции в жидкости.

2.2. Техника эксперимента

В первом случае исходные удлинённые композитные наночастицы золота были получены методом лазерной абляции золотой мишени (чистота 99,9%) в воде с добавлением двухвалентных ионов с концентрацией 5 мг/л [91]. Для этого использовался твердотельный Nd:YAG лазер, работающий на длине волны 1064 нм, с длительностью импульса 10 нс и частотой повторения 10 кГц. Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени составляла порядка 60 Дж/см². Лазерный пучок сканировался по поверхности золотой мишени со скоростью 500 мм/с при помощи гальвано-оптической системы диэлектрических зеркал и объектива F-Theta с фокусным расстоянием 207 мм. Время лазерной экспозиции составляло 5 минут.

В качестве источника постоянного магнитного поля использовалась безкриогенная магнитная система с гелиевым охлаждением. Сверхпроводящий соленоид из ниобий-титанового сплава обеспечивал магнитное поле до 8 Тл [95]. Стеклоянная кювета с коллоидными растворами композитных НЧ золота фиксировалась при помощи пластикового адаптера в средней части магнита, где магнитное поле наиболее однородно. Сверху в шахту магнита заводилось оптоволокно с телескопом на конце, который упирался непосредственно в торец кюветы. Галогенная лампа располагалась на другом конце магнита (снизу) и использовалась в качестве источника света для регистрации спектров. Подробно схема экспериментальной установки по исследованию влияния постоянного внешнего магнитного поля на удлинение наночастиц золота представлена на Рис. 2.2.

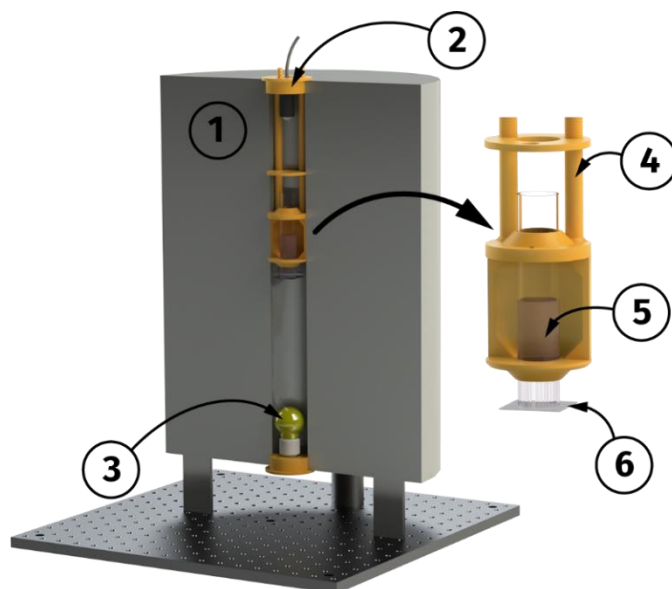


Рис 2.2. Схема экспериментальной установки по исследованию влияния постоянного внешнего магнитного поля на коллоидный раствор композитных наночастиц золота. 1 – сверхпроводящий магнит, 2 – оптоволокно с собирающим телескопом Thorlabs, 3 – лампа (диапазон 400 ÷ 900 нм), 4 – пластиковый адаптер, позволяющий контролировать положение образца в шахте магнита, 5 – стеклянная кювета с коллоидным раствором наночастиц золота, 6 – кварцевое окно.

Исследование индуцированной оптической анизотропии на частотах плазмонных резонансов, а также влияния циклических органических соединений на морфологию и оптические свойства наночастиц проводилось для коллоидных растворов золота и серебра, полученных лазерной абляцией этих металлов в водных растворах органических веществ во второй серии экспериментов. Лазерная абляция золотой (99,9%) и серебряной (99,9%) мишеней в рабочих жидкостях осуществлялась излучением волоконного иттербиевого лазера, работающим на длине волны генерации 1060 - 1070 нм, длительностью импульса 80 нс и частотой повторения 20 кГц. Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишеней составляла $\sim 9-11$ Дж/см². Основываясь на результатах [85], было высказано предположение, что взаимодействие наночастиц с лигандами наиболее вероятно для серосодержащих соединений, поскольку сера способна образовывать прочные координационные связи с металлами. Была проведена серия экспериментов с использованием в качестве рабочей жидкости водных растворов энантиомеров L и D – метионинов, L – цистеина (алифатические серосодержащие аминокислоты), а также β – циклодекстрина, циклического олигомера глюкозы.

Пространственная структура молекулы циклодекстрина представляет из себя полый усеченный конус, образованный макроциклами остатков глюкопиранозы. Различаются они по количеству остатков глюкозы n в одной молекуле (β – циклодекстрин содержит 7 остатков). Основные физико-химические свойства молекулы β – циклодекстрина представлены в Табл.3.1 [96]. Типичное время облучения составляло 4 мин, объем рабочей жидкости в каждой серии эксперимента выбирался фиксированным – 10 мл.

Табл.2.1. Основные свойства β – циклодекстрина.

Свойство	Значение
Число остатков глюкозы, n	7
Внешний диаметр молекулы, Å	15.3
Диаметр внутренней полости, Å	6.6
Растворимость в воде 25°C, г/100 мл	1.85
Температура разложения, °C	300

Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота регистрировались с помощью волоконного спектрометра OceanOptics, работающего в видимом диапазоне. Оптическая плотность коллоидов регистрировалась относительно чистой воды в той же кювете и аналогичной оптической конфигурации в качестве эталона. Анализ морфологии композитных НЧ золота проводился с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

Распределения наночастиц по размерам были получены при седиментационном анализе с использованием дисковой центрифуги.

Спектры кругового дихроизма были получены на двух спектрометрах – JASCO-720 и SKD-2 – в кюветах диаметром 1 или 2 мм, в зависимости от оптической плотности коллоидного раствора. Важно отметить, что запись спектров кругового дихроизма осуществлялась не позднее, чем через час после воздействия лазерного излучения. Это делалось для того, чтобы предотвратить агрегацию наночастиц с последующим выпадением в осадок, поскольку в эксперименте не использовались ПАВы. Контрольные измерения проводились через 24 часа. Было обнаружено, что спектры кругового дихроизма наночастиц золота практически не менялись, в то время как в спектрах НЧ серебра наблюдались изменения, сопровождающиеся агрегацией наночастиц и образованию осадка.

2.3. Влияние внешнего магнитного поля на морфологию композитных наночастиц золота, полученных при лазерной абляции в жидкости

Спектр экстинкции исходного коллоидного раствора композитных наночастиц золота, полученного лазерной абляцией золотой мишени в воде с добавлением двухвалентных ионов, представлен на Рис.2.3. Видно, что в спектре присутствует характерное крыло поглощения в красной области, свидетельствующее о наличии некоторого количества удлиненных наночастиц золота в коллоиде [97].

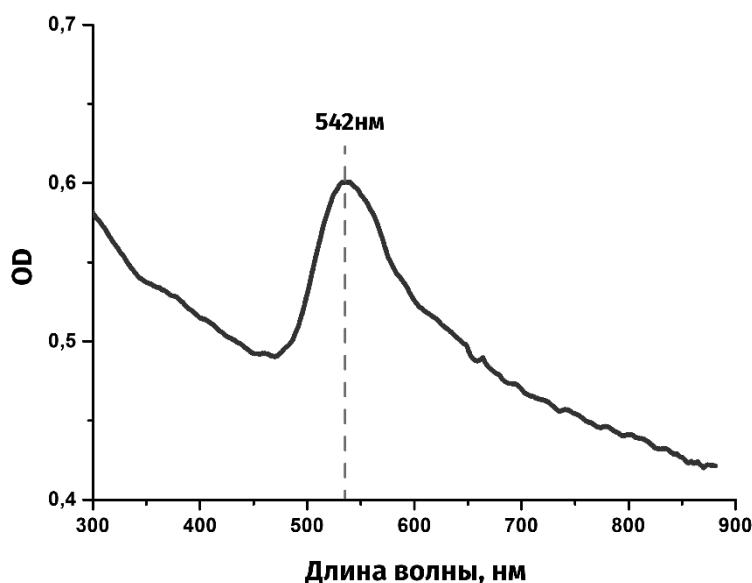


Рис.2.3. Спектр экстинкции коллоидного раствора исходных наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в воде с содержанием двухвалентных ионов (1064 нм, частота повторения 10 кГц, длительность импульса 8 нс, плотность энергии на поверхности мишени 60 Дж/см², время экспозиции 1 минута).

Коллоидный раствор (Рис 2.3.) имеет синий цвет, что характерно для удлиненных НЧ золота. Спектр экстинкции таких наночастиц характеризуется двумя пиками поглощения. Первый располагается вблизи 530 нм и соответствует поперечному плазмонному резонансу, характерному как для сферических, так и для удлиненных НЧ золота. Второй пик, соответствующий продольному плазмонному резонансу, соответствует колебаниям свободных электронов внутри наночастицы в продольном, более «длинном» направлении. Положение второго пика линейно масштабируется с так называемым aspect ratio, отношением продольного размера НЧ к поперечному, условно «длины» к «диаметру», и обозначаемым как Q [98]. Чем выше значение Q , тем больше смещение второго пика поглощения в красную область спектра. Внешний вид исходных композитных наночастиц, полученных при лазерной абляции золотой мишени, представлен на изображении с просвечивающего электронного микроскопа на Рис.2.4.

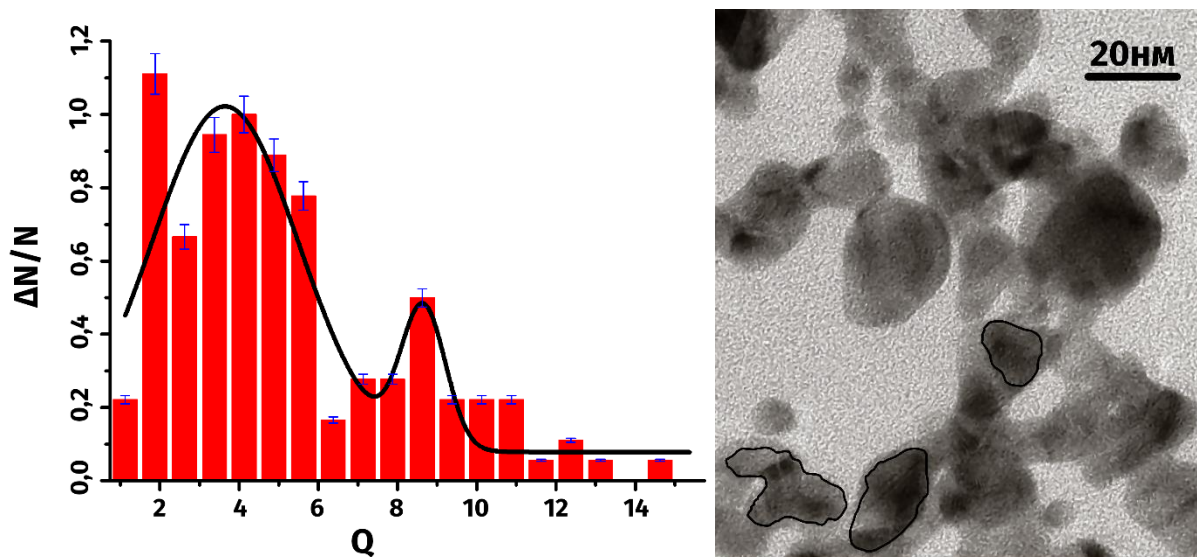


Рис.2.4. ПЭМ изображение исходных композитных наночастиц золота, генерируемых лазерной абляцией в воде с добавлением двухвалентных ионов. Изображение соответствует спектру поглощения с Рис.2.3. Слева представлено распределение Q для этих наночастиц (с аппроксимацией).

Видно, что сферические наночастицы золота имеют средний размер около 20 нм. Отношение продольного размера к поперечному для удлинённых НЧ характеризуется широким распределением с максимумами на 4 и 9, хотя некоторая часть удлинённых наночастиц имеет $Q = 2$. Доля сферических наночастиц относительно мала.

На следующем этапе полученные лазерной абляцией удлинённые наночастицы золота помещались в шахту магнитной установки и фиксировались в её центральной части. В первой серии экспериментов исследовалось влияние внешнего постоянного магнитного поля разной напряжённости на морфологию золотых наночастиц. Для этого магнитное поле менялось от 0 до 7 Тл с шагом 1 Тл и обратно до 0 Тл. Изменение морфологии НЧ определялось по спектрам экстинкции, которые регистрировались непосредственно внутри шахты магнита при каждом изменении напряжённости магнитного поля. Циклическое изменение напряжённости магнитного поля от 0 до 7 Тл и обратно занимает 2,5 часа. Эволюция спектров экстинкции коллоидного раствора, подвергнутого воздействию магнитного поля, представлены на Рис.2.5.

Видно, что при циклическом изменении напряжённости магнитного поля от 0 до 7 Тл формируется крыло поглощения в красной области спектра, которое соответствует удлинению исходных удлинённых наночастиц золота. Важно, что при уменьшении напряжённости поля поглощение в этой области несколько уменьшается, но не возвращается в исходное состояние. Таким образом, можно сделать вывод о том, что воздействие постоянного магнитного поля высокой напряжённости приводит к необратимым изменениям в спектре поглощения

коллоидного раствора наночастиц золота. Стоит также отметить, что наиболее значимые колебания оптической плотности регистрируются в области 850 нм.

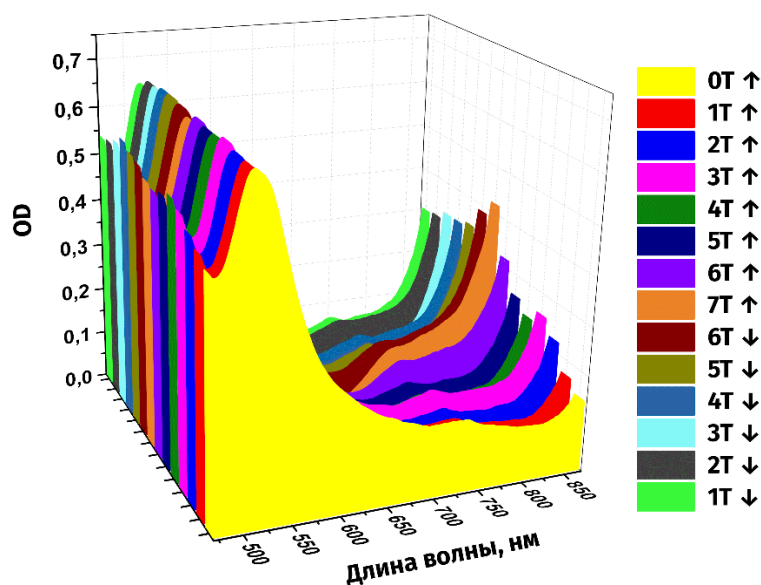


Рис.2.5. Эволюция спектров экстинкции коллоидного раствора композитных НЧ золота при изменении напряженности постоянного внешнего магнитного поля от 0 до 7 Тл и обратно.

Динамика изменения поглощения в ближнем ИК диапазоне может быть представлена в виде условной огибающей линии с целью более явной визуализации (Рис.2.6).

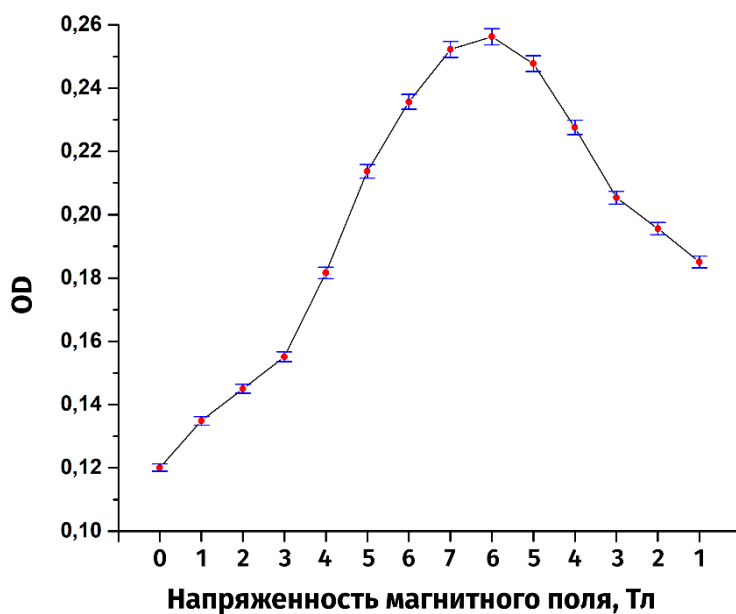


Рис.2.6. Зависимость оптической плотности коллоидного раствора композитных НЧ золота от напряженности постоянного магнитного поля на длине волны 850 нм.

Однако, время пребывания коллоидного раствора наночастиц золота в поле с разной напряженностью не контролируется и не может быть фиксированным, поскольку оно определяется программным обеспечением контроллера магнита. Чем больше напряженность магнитного поля, тем выше значение тока, необходимое для достижения этого поля, и, как следствие, тем дольше время достижения следующего значения напряженности поля. Поэтому была проведена вторая серия экспериментов, в которой спектры экстинкции регистрировались в зависимости от времени пребывания коллоидного раствора в постоянном магнитном поле с одинаковой напряженностью. Если удлинение наночастиц происходит посредством присоединения более мелких НЧ, то такой процесс будет ограничен количеством самих НЧ в коллоиде. С уменьшением напряженности постоянного магнитного поля некоторые цепочки удлиненных наночастиц распадаются на более мелкие фрагменты, о чем свидетельствует уменьшение поглощения в красной области спектра на Рис. 2.5. Такой процесс требует значительного времени, поэтому во второй серии экспериментов временные интервалы регистрации спектров должны быть достаточно длинными для стабилизации коллоидного раствора. Первый спектр экстинкции был получен сразу после помещения кюветы в шахту магнита. Последовательность спектров поглощения, регистрируемых в зависимости от времени воздействия постоянного магнитного поля напряженностью 7 Тл на коллоидный раствор наночастиц золота, представлена на Рис.2.7.

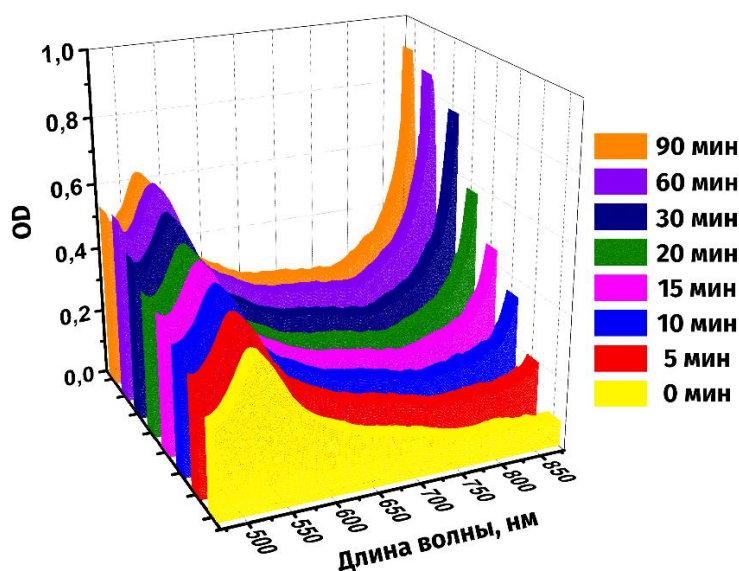


Рис.2.7. Эволюция спектров экстинкции коллоидного раствора удлиненных композитных наночастиц в зависимости от времени воздействия постоянного внешнего магнитного поля напряженностью 7 Тл.

Хорошо видно увеличение поглощения в красной области спектра, меняющееся с увеличением времени пребывания коллоида в магнитном поле. На Рис.2.8. показано изменение

оптической плотности коллоидного раствора удлинённых наночастиц золота в красной области спектра (850 нм) в зависимости от времени воздействия магнитного поля.

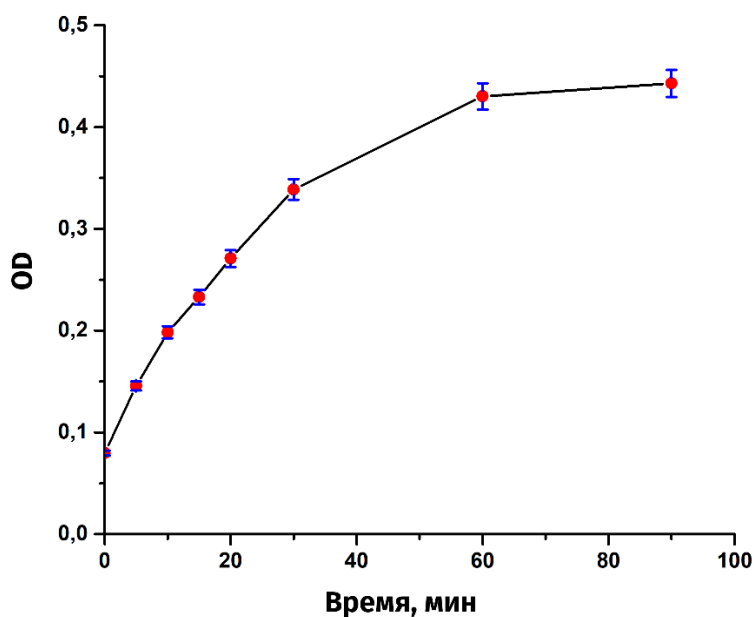


Рис.2.8. Зависимость оптической плотности коллоидного раствора композитных НЧ золота от времени воздействия постоянного внешнего магнитного поля напряженностью 7 Тл на длине волны 850 нм.

Видно, что после 90-минутного пребывания в магнитном поле поглощение в красной области спектра выходит на насыщение, т.е. система приходит к равновесному состоянию, при котором не происходит объединения наночастиц в удлинённые цепочки. Это также подтверждается изображениями с просвечивающего электронного микроскопа (Рис.2.9).

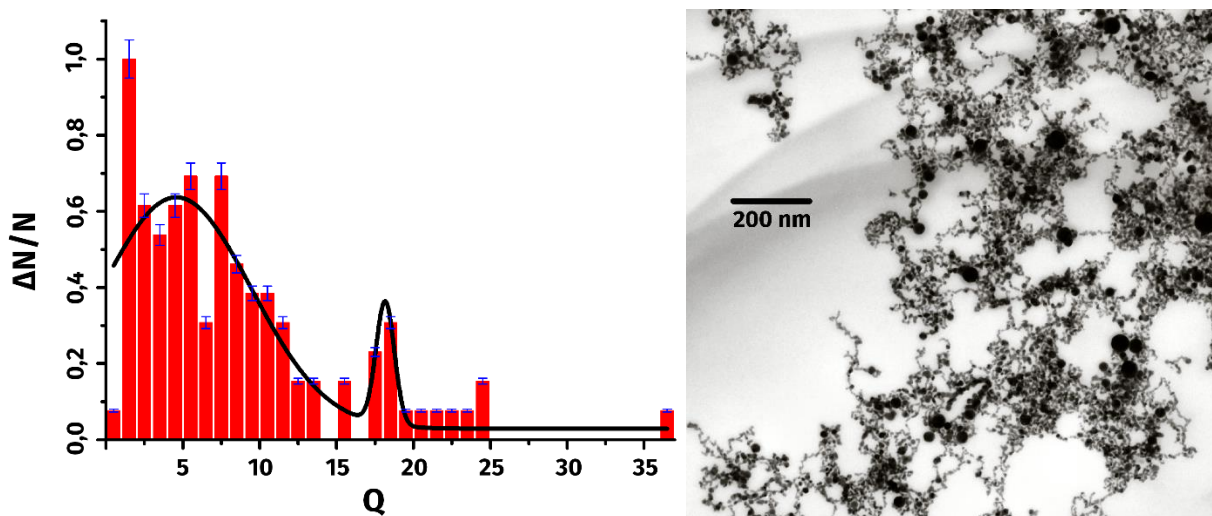


Рис.2.9. ПЭМ изображение композитных наночастиц золота, подвергнутых воздействию магнитного поля с напряженностью 7 Тл в течение 90 минут. Слева представлено распределение Q для этих наночастиц (с аппроксимацией).

Видно увеличение количества удлинённых композитных наночастиц, так называемых нанопроволок, после воздействия постоянного магнитного поля. Отношение продольного размера к поперечному для удлинённых НЧ золота, помещённых в магнитное поле, смещено в сторону более высоких значений ($Q = 17-18$) в сравнении с исходными НЧ ($Q = 8-9$). Это означает, что удлинённые наночастицы золота ориентируются магнитным полем таким образом, чтобы они могли связаться своими концами друг с другом. Тем не менее, ряд НЧ имеют $Q = 2$, а некоторые являются сферическими. Важно отметить, что и в исходном коллоидном растворе удлинённых наночастиц золота присутствовало некоторое количество сферических наночастиц. По всей видимости, они остались свободными от взаимодействия с двухвалентными ионами, поскольку их концентрация в рабочей жидкости достаточно мала. Другими словами, такие частицы не являются композитными, т.е. не образуют функционального соединения с гидроксидом кальция. В связи с этим, анализируя изображения с просвечивающего электронного микроскопа как исходных, так и подвергшихся воздействию магнитного поля частиц, можно оценить влияние внешнего магнитного поля на морфологию сферических НЧ золота (Рис.2.10).

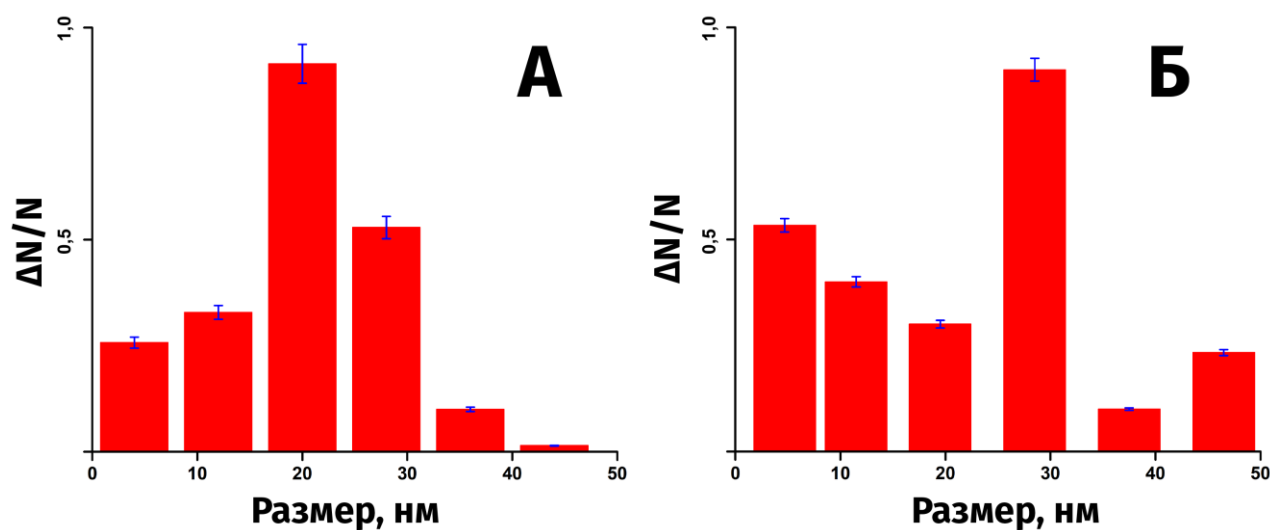


Рис.2.10. Распределение по размерам сферических наночастиц: исходных (А) и подвергнутых воздействию внешнего магнитного поля напряженностью 7 Тл (Б).

Из Рис.2.10. видно, что распределение сферических наночастиц по размерам практически не изменилось при внешнем воздействии магнитного поля. Его максимум как в исходном коллоиде, так и в образце, длительное время находившемся в магнитной системе, находится в области 20 - 30 нм. Поскольку на всех этапах эксперимента использовался единственный исходный коллоидный раствор композитных НЧ, можно сделать вывод о том, что постоянное внешнее магнитное поле сильной напряженности не оказывает влияния на морфологию сферических наночастиц золота.

2.4. Оптическая анизотропия, индуцированная на частотах плазмонного резонанса композитных наночастиц благородных металлов, полученных методом лазерной абляции

Спектры экстинкции коллоидов наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в водных растворах L - и D – метионинов, а также L – цистеина, представлены на Рис.2.11.

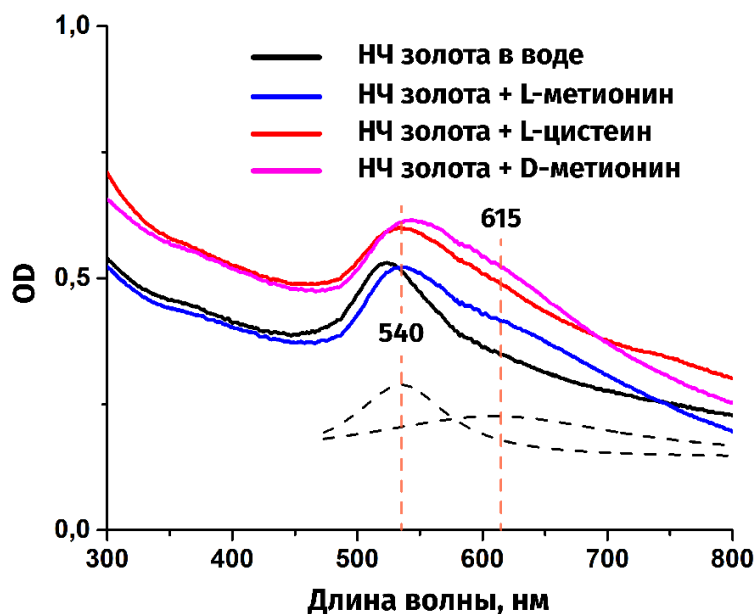


Рис.2.11. Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота, полученных лазерной абляцией золотой мишени в различных органических рабочих жидкостях. Время облучения иттербиевым волоконным лазером (1060-1070 нм, 80 нс, 20 кГц) во всех случаях составляло 4 минуты.

Все коллоидные растворы НЧ золота демонстрируют пик плазмонного резонанса в области 520 нм, что характерно для этих наночастиц. Сдвиги пиков поглощения к 540 нм в случае абляции в водных растворах органических соединений объясняются различием их коэффициентов преломления в сравнении с чистой водой. Аппроксимация спектров несколькими пиками выявляет как минимум две отчетливые полосы поглощения: на 540 и 615 нм. Первый пик (540 нм) соответствует поперечному плазмонному резонансу, второй (615 нм) – коллективным колебаниям электронов в продольном направлении в наночастицах золота. Однако, спектроскопия кругового дихроизма не зарегистрировала какой-либо оптической активности (эффекта Коттона) вблизи плазмонного резонанса НЧ золота (Рис.2.12). Наблюдается только эффект оптической анизотропии, характерный для аминокислот (в области 250 нм). Аналогичное поведение демонстрируют коллоидные растворы наночастиц золота, полученные лазерной абляцией в D – метионине, L – цистеине и L – цистеиновой кислоте. Лазерная абляция серебряной мишени (плазмонный резонанс в области 400 нм [99]) в водных растворах тех же органических веществ также не дала положительных результатов по обнаружению эффекта

Коттона на частотах плазмонного резонанса этих наночастиц. Таким образом, при исследовании коллоидных растворов золота и серебра, сольватированных S – лигандами, индуцированный круговой дихроизм не наблюдался.

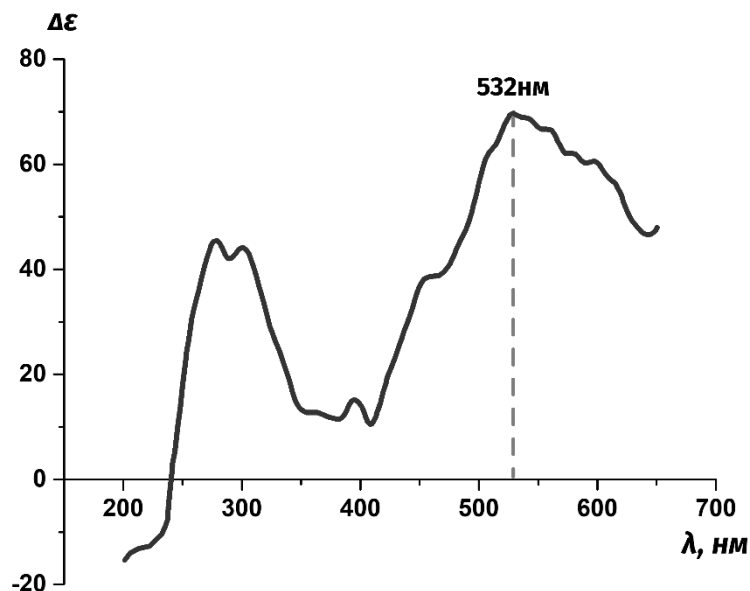


Рис.2.12. Спектр кругового дихроизма наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в водном растворе L – метионина. $\Delta\epsilon$ – разница в поглощении для право – и лево-поляризованного света.

Другой объект исследования – β - циклодекстрин - относится к углеводам и является циклическим олигомером глюкозы. Циклодекстрины различаются по количеству глюкозных остатков (звеньев), которых у β – циклодекстрина семь. Молекула циклодекстрина имеет форму тора или полого усеченного конуса. Характеризуется большим количеством расположенных на внешней поверхности гидроксильных OH - групп, которые могут связываться с металлами. Кроме того, молекула обладает гидрофобной цилиндрической полостью, в которую могут быть включены другие гидрофобные молекулы или соединения, в том числе металлоорганические. Например, в исследованиях [100,101] было показано, что включение гидрофобных соединений (в частности, металлоценов) во внутреннюю полость циклодекстрина сопровождается возникновением индуцированного кругового дихроизма на полосах поглощения этих соединений. Лазерная абляция золотой мишени в водном растворе β циклодекстрина подробно описана в [102], однако спектроскопия КД не проводилась. Кроме того, использовался другой источник лазерного излучения.

Импульсное лазерное облучение серебряной и золотой мишеней в водном растворе (10 ммоль/л) β циклодекстрина приводит к изменению оптических свойств соответствующих коллоидных растворов. Этот эффект обусловлен наличием собственного плазмонного резонанса

у металлических наночастиц [99]. Оптическая плотность коллоидных растворов увеличивается с концентрацией НЧ. Спектры экстинкции коллоидного раствора наночастиц серебра в растворе β циклодекстрина демонстрируют пик поглощения в видимой области спектра (в области 400 нм), характерный для этих НЧ (Рис.2.13).

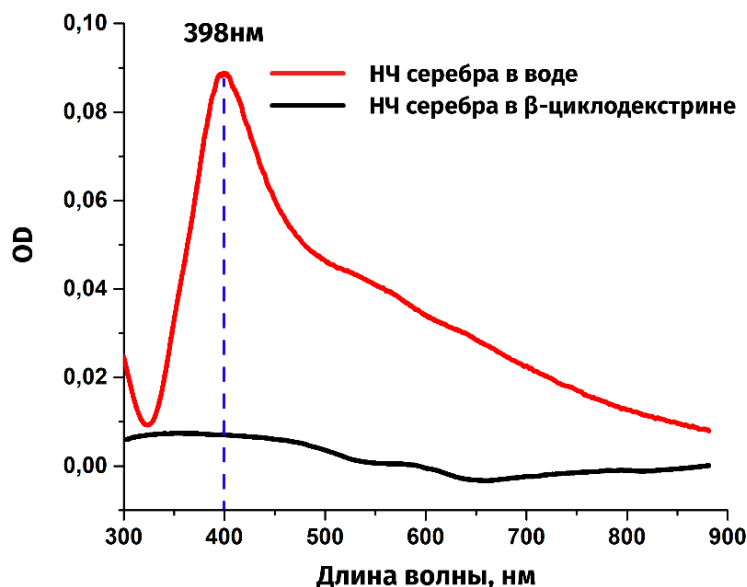


Рис.2.13. Спектры экстинкции наночастиц серебра, полученных лазерной абляцией в чистой воде и в водном растворе β циклодекстрина. Время облучения иттербиевым волоконным лазером (1060 - 1070 нм, 80 нс, 20 кГц) составляло 4 минуты.

Лазерная абляция серебряной мишени в растворе циклодекстрина приводит к изменению положению пиков поглощению и формы самого спектра. Заметно небольшое смещение пика плазмонного резонанса НЧ серебра в зеленую область спектра. Кроме того, присутствуют дополнительные пики в длинноволновой области. Похожая картина в спектре экстинкции наблюдается для коллоидного раствора наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в растворе β циклодекстрина (Рис.2.14).

По всей видимости, подобные изменения в спектрах поглощения коллоидных растворов металлических наночастиц в β циклодекстрине обусловлено координацией молекул органического вещества с некоторыми НЧ. В результате, эффективный показатель преломления среды увеличивается по сравнению с показателем преломления чистой воды, вследствие чего происходит смещение пика плазмонного резонанса в длинноволновую область. Наличие поглощения в красной области спектра у обоих коллоидных растворов свидетельствует об образовании некоторого количества удлинненных наночастиц в процессе лазерной абляции.

Наличие частиц, отношение продольного размера к поперечному у которых $\neq 1$, косвенно подтверждается изображениями с просвечивающего электронного микроскопа.

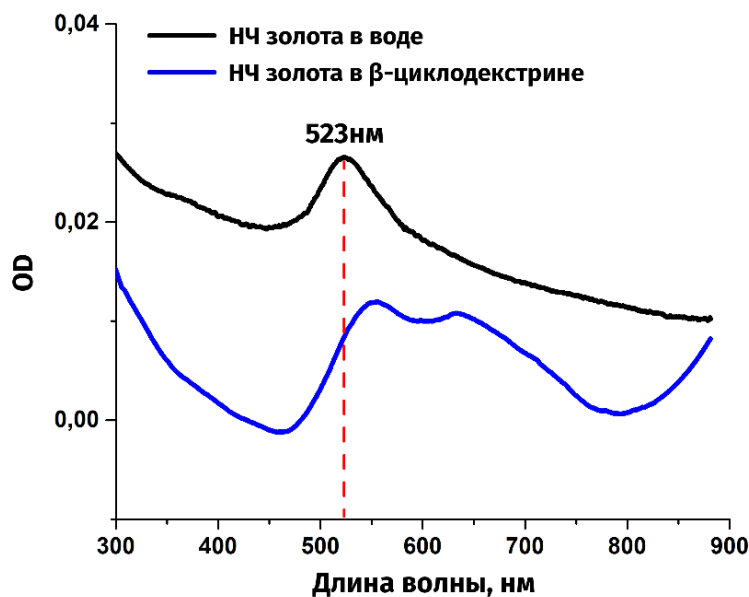


Рис.2.14. Спектры экстинкции наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в чистой воде и в водном растворе β циклодекстрина. Время облучения иттербиевым волоконным лазером (1060 - 1070 нм, 80 нс, 20 кГц) составляло 4 минуты.

В частности, на Рис.2.15. представлено ПЭМ изображение наночастиц золота, генерируемых лазерной абляцией в водном растворе β – циклодекстрина. Видно, что их распределение по размерам достаточно широкое: от нескольких нанометров до десятков нанометров. Анализ изображения позволяет сделать вывод о том, что отношение продольного размера к поперечному у представленных золотых наночастиц варьируется от $2 \div 1$ до $8 \div 1$.

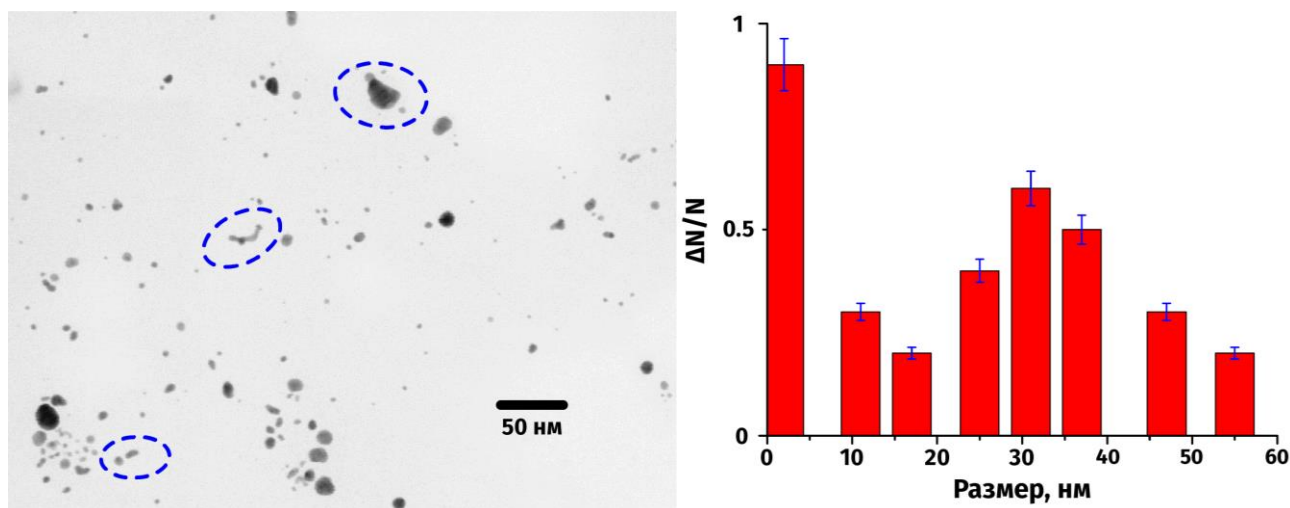


Рис.2.15. ПЭМ изображение наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в водном растворе β - циклодекстрина (10 ммоль/л) (слева); справа представлено распределение по размерам золотых НЧ, имеющих удлиненную морфологию.

Исследование эффектов оптической анизотропии проводилось с применением спектроскопии кругового дихроизма. На Рис.2.16 представлен спектр КД наночастиц серебра, полученных лазерной абляцией в водном растворе β – циклодекстрина (10 ммоль/л). Толщина кюветы составляла 2 мм.

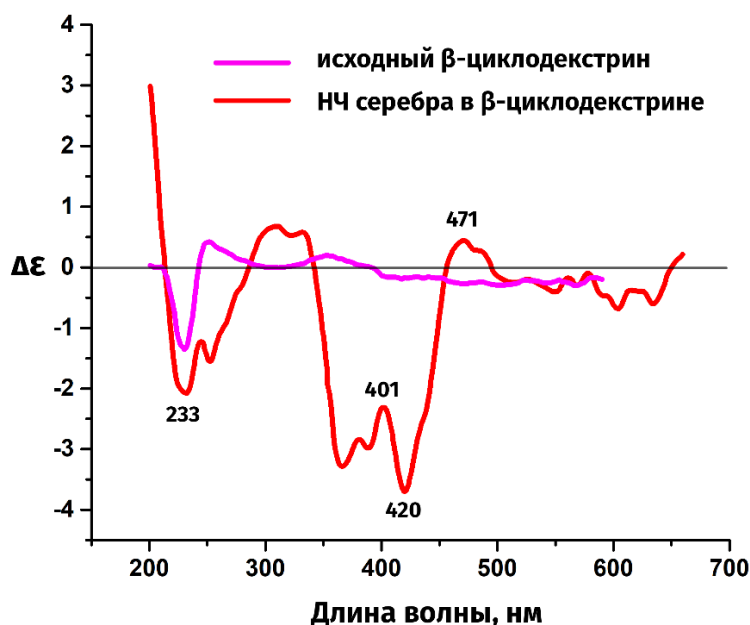


Рис. 2.16. Спектр КД наночастиц серебра, полученных лазерной абляцией в водном растворе β – циклодекстрина. $\Delta\epsilon$ – разница в поглощении для право – и лево-поляризованного света.

Видно, что эффект Коттона наблюдается в ультрафиолетовой области спектра (ниже 300 нм), что соответствует исходному циклодекстину, не координированному с наночастицами, аналогично L – метионину (Рис.2.12). Кроме того, присутствует индуцированный эффект Коттона в видимой области спектра, в частности там, где располагается плазмонный резонанс наночастиц серебра (в области 400 нм). Подобная форма спектра кругового дихроизма предполагает, что часть НЧ, образованных в процессе лазерной абляции серебряной мишени, образовали устойчивые соединения с молекулами β – циклодекстрина или, иными словами, нанокompозит Ag - β -CD

Похожая картина наблюдается в спектре КД наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в таком же водном растворе циклодекстрина (Рис.2.17). В ультрафиолетовой области, так же, как и в случае с серебряными НЧ, присутствует пик, соответствующий эффекту Коттона, и совпадающий по положению с исходным циклодекстрином. Кроме того, на частотах плазмонного резонанса золотых наночастиц видна оптическая анизотропия, соответствующая индуцированного круговому дихроизму.

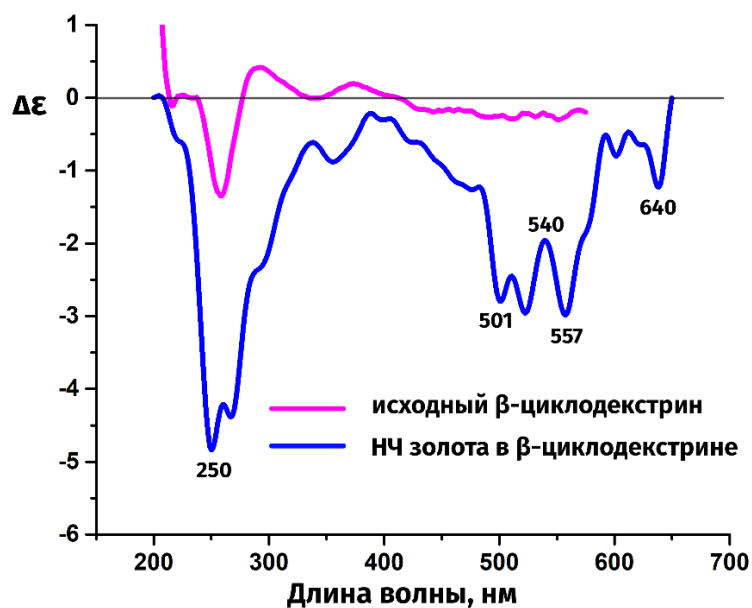


Рис.2.17. Спектр КД наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в водном растворе β – циклодекстрина (10 ммоль/л). $\Delta\epsilon$ – разница в поглощении для право – и лево-поляризованного света.

Стоит отметить, что в обоих случаях (НЧ серебра и золота) на частотах плазмонного резонанса наблюдался индуцированный эффект Коттона, однако нанокомпозиты β – циклодекстрина с серебряными наночастицами менее стабильны (выпадают в осадок). Подобную нестабильность можно объяснить склонностью наночастиц серебра, получаемых при лазерной абляции в жидкости, к окислению.

2.5. Анализ результатов

В первой части работы исследовалось влияние постоянного внешнего магнитного поля высокой напряженности на морфологию удлинённых композитных наночастиц золота. В условиях настоящей работы отсутствует плазма оптического пробоя, которая может взаимодействовать с магнитным полем, как было показано ранее [79]. Эксперименты проводились в нормальных условиях. Нагрев кюветы с коллоидным раствором наночастиц золота излучением лампы незначителен, поскольку расстояние между ними составляло более 60 см. Однако, при этом ансамбль удлинённых НЧ золота проявляет ферромагнитное поведение в постоянном магнитном поле – исходно удлинённые наночастицы золота ориентируются по направлению поля и происходит необратимое изменение их морфологии. При этом, массивное золото (мишень) является диамагнитным материалом, как и кальций-содержащие соединения, используемые в процессе генерации исходных НЧ [103].

Согласно [104], ферромагнитные свойства наночастиц напрямую зависят от их размера. Например, для любых наночастиц, размер которых ≤ 3 нм, более половины атомов являются поверхностными и находятся в асимметричном окружении, соответственно их свойства существенно отличаются от свойств атомов в массивном материале. Подобный эффект, как правило, является достаточным для проявления магнитного поведения. Другая модель описывает намагниченность в НЧ золота через пространственное разделение спинов, ориентированных вверх и вниз, в нанометрической системе [105]. Результирующий магнитный момент возникает из-за дисбаланса в пространственном распределении двух магнитных плотностей. Таким образом, в различных конфигурациях наночастицы золота могут проявлять диа-, пара- и ферромагнитные свойства. Эксперименты, направленные на выявление зависимости магнитных свойств НЧ золота от их размера или присутствия лигандов, дают противоречивые результаты со слабой повторяемостью [106]. Важно отметить, что наночастицы золота, описанные в Разделе 2.3, являются химически более чистыми по сравнению с ранее исследованными частицами.

В настоящей работе кажущееся ферромагнитное поведение удлинённых наночастиц золота не имеет никакой связи с их собственными магнитными свойствами. Образцы удлинённых композитных НЧ золота после воздействия на них внешнего магнитного поля не демонстрируют остаточной намагниченности, в отличие от упомянутых работ. Кроме того, их морфология и размер существенно отличаются от объектов исследований, представленных ранее. Наблюдаемая на Рис.2.5 и 2.7 эволюция спектров экстинкции коллоидного раствора НЧ золота может быть объяснена взаимодействием плазмонных колебаний электронов с внешним магнитным полем. Плазмонные колебания электронов у удлинённых наночастиц золота во внешнем магнитном поле эквивалентны переменному току очень высокой (оптической) частоты.

Следовательно, этот ток создает собственное магнитное поле, взаимодействующее с внешним. Это также объясняет почему остался практически неизменным максимум распределения по размерам для сферических НЧ золота: происходит вырождение плазмонных колебаний, поскольку по всем направлениям они имеют одинаковую частоту. Электроны, участвующие в плазмонных колебаниях в сферических наночастицах, не имеют компоненты механического импульса колеблющихся электронов на оси НЧ.

Напротив, в удлинённых наночастицах золота плазмоны могут более эффективно взаимодействовать с внешним магнитным полем, поскольку один пространственный размер такой частицы всегда больше двух других. Таким образом, электроны, совершающие колебания вдоль продольного направления, могут иметь ненулевой импульс относительно длинной оси наночастицы. Магнитное поле, создаваемое такими колебаниями электронов, будет изменяться с частотой продольного плазмонного резонанса $\omega_{\text{прод}} \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Как известно, магнитное поле может взаимодействовать только с другим магнитным полем. В настоящей работе, внешнее постоянное магнитное поле взаимодействует с магнитным полем, обусловленным продольным колебаниями электронов в вытянутых наночастицах золота (Рис.2.18).

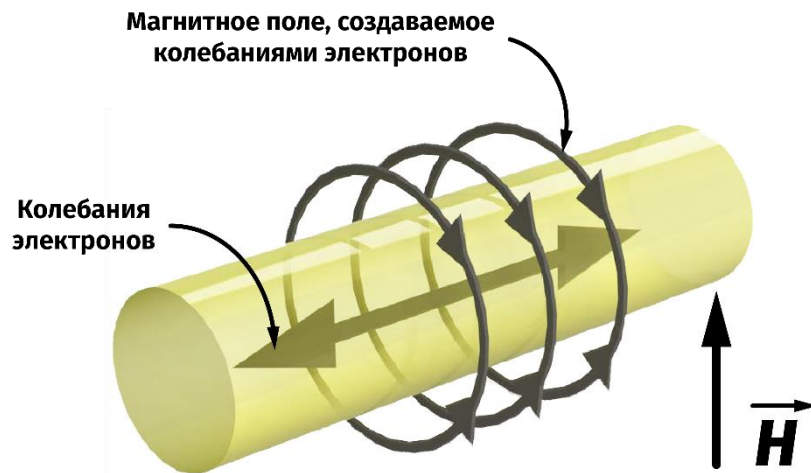


Рис.2.18. Схема взаимодействия магнитных полей: постоянного внешнего (7 Тл) и образованного колебаниями электронов в продольном направлении условной удлинённой композитной наночастицы золота (цилиндр). Стрелка внутри НЧ показывает направление плазмонных колебаний в продольном направлении

С классической точки зрения, магнитное поле, создаваемое продольными колебаниями электронов в удлинённых НЧ золота, может быть представлено как сверхвысокочастотный ток. Силовые линии магнитного поля, связанные с продольными колебаниями, представляют собой замкнутые круги, направление которых меняется с частотой $\omega_{\text{прод}}$. Из соображений симметрии в таких колебаниях в наночастицах золота участвует примерно треть свободных электронов.

Конфигурация полей, представленная на Рис.2.18, близка к механическому равновесию. При каждом цикле продольных колебаний электронов НЧ будет иметь тенденцию к вращению вверх или вниз относительно направлению $\vec{H}$ благодаря взаимодействию магнитных полей. Таким образом, если ориентация удлинённой НЧ не совпадает с представленной на Рис.2.18, взаимодействие магнитных полей вызовет отклонение либо всей наночастицы, либо одноосной части в сторону механически стабильного положения, т.е. «длинная» часть НЧ будет направлена перпендикулярно направлению $\vec{H}$. Другими словами, если внешнее магнитное поле направлено вертикально, длинная ось наночастицы должна быть ориентирована горизонтально с некоторым произвольным азимутом относительно $\vec{H}$. Высокочастотные колебания электронов в магнитном поле должны сопровождаться значительными потерями их энергии на стенках НЧ. В итоге, это может привести к нагреву наночастиц до высоких температур, что позволит им сплавиться с соседними, более длинными частицами. Это вывод подтверждается анализом изображения с просвечивающего электронного микроскопа (Рис.2.9), на которых отчетливо видно изменение морфологии композитных НЧ золота в сравнении с исходной.

Для оценки потерь энергии высокочастотных колебаний электронов были рассмотрены два механизма: броуновский вязкий нагрев и релаксация Нееля. Первый механизм предполагает, что наночастица стремится вращаться по направлению магнитного поля. Результирующее вязкое трение между частицей и средой будет проявляться в виде тепла. Другой механизм возникает в средах, в которых магнитный момент частицы, выравнивающийся с магнитным полем, появляется без ее вращения [107–110]. Потери энергии на вязкое трение зависят от многих параметров: морфологии и размера наночастиц, их концентрации (объемной доли) и намагниченности, а также вязкости рабочей жидкости [109].

Вторая часть главы посвящена исследованию индуцированной оптической анизотропии на частотах плазмонных резонансов металлических наночастиц, генерируемых с использованием техники лазерной абляции в жидкости. Согласно результатам, лазерная абляция золотой и серебряной мишеней в водных растворах циклических олигомеров глюкозы и высших гетероциклических соединений приводит к изменению морфологии получаемых наночастиц, а также изменению их оптических свойств.

Как было сказано ранее, молекула β – циклодекстрина имеет гидрофобную полость, размер которой составляет 6,6 Å и которая может быть инкапсулирована органическими и неорганическими молекулами с меньшим молекулярным размером с образованием соединений включения в жидкой и твердой форме. Наряду с этим, гидрофильная оболочка (внешний диаметр молекулы β – циклодекстрина равен 15,3 Å) способна образовывать комплексные соединения с более крупными молекулами и частицами [111,112]. Анализ изображения с просвечивающего

электронного микроскопа (Рис.2.15) позволяет сделать вывод о том, что присутствие β – циклодекстрина в процессе генерации наночастиц, по всей видимости, позволяет стабилизировать конечный коллоидный раствор, по аналогии с [102]. Видно, что при наличии некоторого количества удлинённых наночастиц отсутствуют крупные агрегаты.

Таким образом, в процессе лазерной абляции, при взаимодействии НЧ с молекулами β – циклодекстрина образуются композитные наночастицы, при этом возможны либо включение НЧ во внутреннюю полость молекулы, либо адсорбция β – циклодекстрина на поверхность НЧ. Схематично обе схемы присоединения проиллюстрированы на Рис.2.19 (на примере золотых наночастиц).

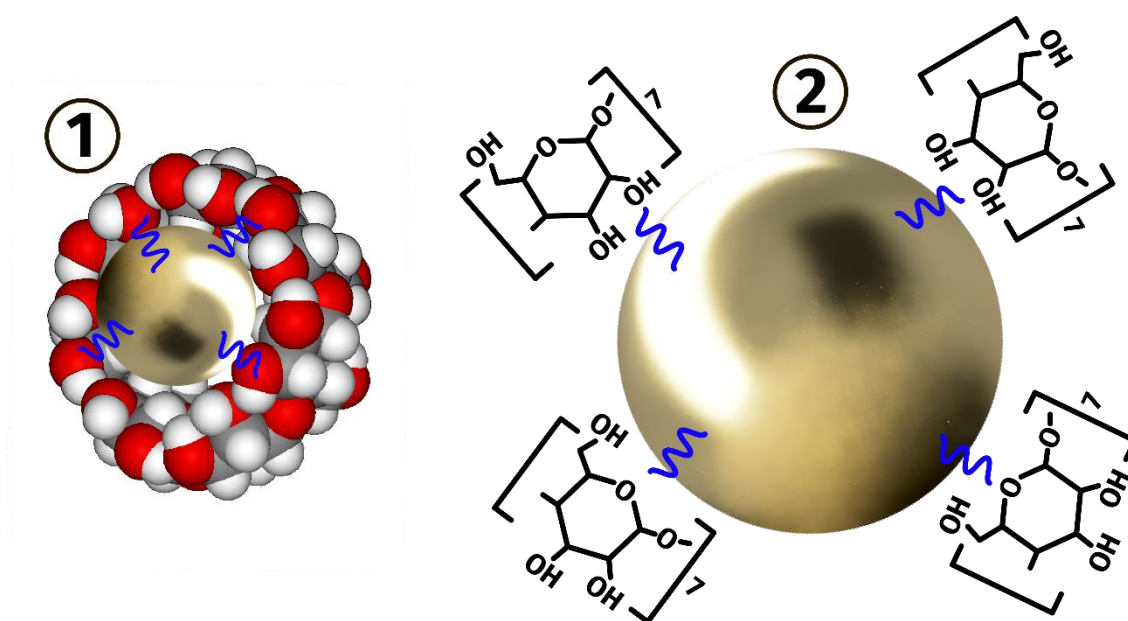


Рис.2.19. Схема образования композитных золотых наночастиц с молекулами β – циклодекстрина: включение наночастицы во внутреннюю полость молекулы (1) и конъюгация поверхности наночастицы молекулами (2).

В случае, когда размер золотой частицы достаточно мал ($2 \div 5$ нм), возможно образование соединения включения наночастицы во внутреннюю полость молекулы (Рис.2.19(1)). Подобная конфигурация обусловлена гидрофобным (ион - дипольное) взаимодействием молекулярной полости β – циклодекстрина и НЧ золота, находящейся в жидкой фазе и парогазовой оболочке, сразу после формирования при лазерной абляции [113]. Авторы [102] продемонстрировали возможность генерации мелких золотых наночастиц ($2.0 \div 2.5$ нм) с узким распределением по размерам методом лазерной абляции в водном растворе β -циклодекстрина. В качестве источника излучения использовался титан-сапфировый лазер фемтосекундного диапазона длительности. β -циклодекстрин (Sigma-Aldrich, растворимость 18,5 г/л) использовался в качестве стабилизатора коллоидного раствора по аналогии с ПАВ. Показано, что механизм уменьшения размера

наночастиц золота в процессе лазерной абляции связан с гидрофобным взаимодействием между поверхностью золотой частицы и гидрофобными внутренними полостями молекул циклодекстрина. Вероятно, в спектрах КД этом случае также была бы зарегистрирована индуцированная оптическая анизотропия на частоте плазмонного резонанса золота, однако авторы не проводили подобные исследования.

Важно отметить, что в настоящей работе возникновение такого состояния (образования соединения включения во внутреннюю полость молекулы) наименее вероятно, поскольку используемый источник лазерного излучения не обеспечивает достаточно высокой энергии в импульсе, необходимой для образования наночастиц такого размера. Также этот вывод подтверждается изображением этих частиц, полученным с просвечивающего электронного микроскопа, и спектрами экстинкции коллоидов НЧ золота и серебра в растворе β – циклодекстрина, в которых присутствует крыло поглощения в красной области спектра, характеризующее удлинённые наночастицы.

Во втором случае молекулы растворённого в рабочей жидкости β – циклодекстрина связываются с поверхностью наночастиц посредством электростатического взаимодействия (дипольно – плазмонное кулоновское взаимодействие) (Рис.2.19(2)) [114,115]. Образование подобного комплексного соединения, по всей видимости, обусловлено неравновесным распределением заряда НЧ, вызванным присутствием в коллоиде отрицательно заряженных молекул β – циклодекстрина (ζ -потенциал $_{\beta cd} \sim -17 \div -21$ мВ). Электростатическое взаимодействие рассматривается как один из основных сорбционных механизмов при образовании сложных соединений оксидных и металлических наночастиц с органическими веществами [116,117]. В свою очередь, генерируемые методом лазерной абляции в жидкости наночастицы имеют отрицательный заряд [118]. Это свойство объясняет возникновение сил отталкивания между НЧ, предотвращающее их агрегацию и обеспечивающее стабильность коллоидного раствора. Следовательно, при лазерной абляции мишени присутствие в рабочей жидкости молекул, имеющих отрицательный заряд, может изменить заряд и потенциал взаимодействия самих наночастиц. Таким образом, изменение заряда НЧ приводит к их электростатическому взаимодействию и соединению, как между собой, так и с молекулами β – циклодекстрина. При этом, соединиться могут только расплавленные или частично-расплавленные наночастицы. В этом случае возможно формирование как удлинённых НЧ, так и крупных сферических, что хорошо видно на изображении с просвечивающего электронного микроскопа (Рис.2.15).

В свою очередь, наличие у наночастиц плазмонного резонанса приводит к усилению сигнала на собственных частотах энантиомерных молекул в спектрах кругового дихроизма.

Подобный эффект обусловлен плазмонным усилением (т.н. Surface Plasmon Enhancement, SPE) и интерференционным эффектом в УФ диапазоне длин волн и также наблюдается в настоящей работе в спектрах КД наночастиц золота и серебра (Рис.2.16 и 2.17) [84]. Индуцированный круговой дихроизм, т.е. линии на частотах плазмонного резонанса наночастиц золота и серебра в спектрах КД, является следствием усиления электромагнитного поля поверхностного плазмонного резонанса. Посредством такого усиления происходит «передача» хиральности от молекулы β – циклодекстрина к металлической наночастице и регистрируется хиральный отклик на частоте плазмонного резонанса НЧ. Такой индуцированный отклик чувствителен к ориентации молекулы относительно поверхности частицы. В общем случае, сигнал в спектрах кругового дихроизма у дискретных наночастиц является слабым, поскольку хироптическая активность (основанная на взаимодействии поляризованного света с хиральной анизотропной средой) зависит от степени хиральности и однородности слоя молекул на поверхности НЧ.

Немаловажным фактором значительного усиления сигнала КД является степень перекрытия между частотой плазмонного резонанса наночастицы и собственной полосой поглощения хиральной молекулы. В настоящей работе характерные пики поглощения используемых материалов располагаются в разных спектральных диапазонах. Анализ спектров кругового дихроизма демонстрирует увеличение сигнала на собственной частоте β – циклодекстрина (230 – 250 нм) примерно в 4 раза в случае абляции золотой мишени, и в 2 раза – при облучении серебряной. Как говорилось ранее, такая разница может быть обусловлена окислением поверхности НЧ серебра.

2.6. Выводы к Главе 2

В процессе лазерной абляции золотой мишени в воде с добавлением двухвалентных ионов образуются композитные наночастицы золота с различной морфологией и оптическими свойствами. Одним из способов контроля за морфологией таких частиц является приложение внешнего магнитного поля сильной напряженности (до 7 Тл) к коллоидному раствору золотых НЧ после генерации, т.е. уже в отсутствие лазерного излучения.

Показано, что постепенное увеличение напряженности магнитного поля от 0 до 7 Тл включительно, а также последовательное снижение до исходных значений, влияет на морфологию исходных удлинённых композитных наночастиц золота в коллоиде. Спектры экстинкции, регистрировавшиеся для каждого значения индукции магнитного поля, демонстрируют эволюцию пика поглощения в красной области спектра, соответствующей продольному плазмонному резонансу.

Впервые обнаружено, что воздействие постоянного магнитного поля на исходный коллоидный раствор удлинённых композитных НЧ золота ($Q = 8 \div 9$) приводит к образованию вытянутых нанопечок, у которых отношение продольного размера к поперечному составляет уже $17 \div 18$. Кроме того, при снижении напряженности поля обратно с 7 до 0 Тл, интенсивность пика поглощения в красной области спектра несколько снижается, что свидетельствует о том, что некоторая часть нанопечок распадается на исходные фрагменты. Однако, при длительном нахождении (90 мин) исходного коллоида в сильном магнитном поле (7 Тл) подобный эффект не наблюдается, из чего следует, что удлинённые золотые нанопечки образуются путем сплавления соседних НЧ золота между собой.

Также впервые продемонстрирована индуцированная оптическая активность на частотах плазмонных резонансов в спектрах кругового дихроизма коллоидных растворов золотых и серебряных НЧ, полученных лазерной абляцией в водных растворах циклического олигомера глюкозы. Помимо этого, установлено, что присутствие молекул β – циклодекстрина в процессе абляции способствует образованию удлинённых наночастиц. Результаты объясняются электростатическим взаимодействием органической молекулы с поверхностью металлической наночастицы.

Глава 3. Синтез нанокомпозитов на основе наночастиц, полученных при лазерной абляции в жидкости

3.1. Введение к Главе 3

Свойства наночастиц в коллоидных системах зависят от большого числа факторов, одним из которых является способность к агрегации с другими веществами и материалами: при взаимодействии нанообъектов возможно образование стабильного функционального соединения, т.н. нанокомпозита. Исследование этой особенности дает понимание о более сложных процессах, в частности осаждении, окислительно – восстановительных процессах, растворимости и биодоступности. При биологических взаимодействиях состояние агрегации является, по сути, критическим фактором, определяющим размер наночастиц и эффективную площадь поверхности. Способность НЧ к координации с другими веществами определяется характеристиками самих наночастиц, а также условиями окружающей среды. Многочисленные исследования продемонстрировали, что кислотность, степень ионизации и наличие различных органических соединений влияют на поверхностный заряд и состояние агрегации наночастиц. Например, присутствие подобных соединений влияет на стабильность наночастиц оксидов металлов [1, 2], металлов [3, 4], углеродные НЧ [123] и квантовые точки [124].

Использование наноматериалов в медицине предполагает их способность функционировать в различных биологических средах. В этом смысле удлиненные наночастицы, у которых отношение продольного размера к поперечному значительно больше единицы, демонстрируют более эффективную клеточную интернализацию, обусловленную увеличенной площадью поверхности НЧ. Кроме того, перспективным является использование подобных наноматериалов в качестве систем доставки лекарств. В одном случае лекарственное средство включается в саму наночастицу, в другом - само лекарственное средство содержит наночастицы из необходимых материалов и с определенными свойствами [66, 71]. По сути, речь идет о синтезе функционального соединения наночастица-молекула, т.е. биологического нанокомпозита. Наиболее распространенными в подобных системах доставки лекарственных средств являются металлические наночастицы золота (Au), никеля (Ni), серебра (Ag), платины (Pt), оксида железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), оксида цинка (ZnO), гадолиния (Gd) и диоксида титана (TiO_2) [126–131]. Таким образом, получение удлиненных НЧ с улучшенной биодоступностью, пониженной токсичностью, устойчивым и контролируемым высвобождением является актуальной задачей в фармацевтике и медицине [78, 79].

Как было сказано ранее, наночастицы золота характеризуются пиком поглощения в области 520 нм, который соответствует возбуждению поперечных продольных плазмонных колебаний. Сопряжение таких частиц с рецепторами позволяет использовать их в качестве

биосенсоров, например в виде оптических маркеров при скрининге селективных биовзаимодействий [134]. Для подобных применений НЧ золота должны иметь размер не более 30 нм и узкое распределение по размерам, чтобы проявлять аналогичные физические свойства. Кроме того, необходимо наличие определенных химических групп на поверхности таких наночастиц с тем, чтобы обеспечить эффективную связь с целевой молекулой. В такой ситуации использование наночастиц, полученных химическими методами, не представляется возможным, поскольку в результате их поверхность имеет сложный химический состав, т.е. уже легирована продуктами реакции восстановления. Или, когда наночастицы золота получают восстановлением цитрата золотохлористоводородной кислоты, адсорбированные ионы цитрата модифицируют поверхность золотых НЧ [135]. Это затрудняет дальнейшую стабилизацию коллоидного раствора и функционализацию поверхности золотых наночастиц для связи с биомолекулой.

Важно отметить, что вышеперечисленные наночастицы получают химическими методами, в частности, путем восстановления из тетрахлороаурата (III) водорода [80, 81]. Авторы [138] предложили использовать технику лазерной абляции в жидкости [77] для получения наночастиц золота, а также сравнить их с НЧ, полученными путем химического восстановления. Метод лазерной абляции в жидкости характеризуется высокой химической чистотой конечного продукта, т.е. отсутствием радикалов на поверхности наночастиц и сторонних примесей. Кроме того, отпадает необходимость использования дорогостоящих химических реагентов, что снижает стоимость производства. Сравнение этих подходов продемонстрировало, что в обоих случаях средний размер наночастиц золота составлял 25 - 27 нм. Однако, в случае НЧ золота, полученных химическим способом, отсутствуют наночастицы диаметром более 80 нм, в то время как около 20% НЧ золота, полученных лазерной абляцией в жидкости, попадают в этот диапазон размеров. Остальные исследуемые параметры, такие как степень сопряжения наночастицы с антителами (~97%) и концентрационные зависимости и аналитические параметры для иммунохроматографического определения зеараленона, демонстрировали практически идентичные значения для наночастиц, полученных двумя разными способами. Таким образом, использование в качестве маркеров золотых НЧ, полученных методом лазерной абляции в жидкости, представляется конкурентным в сравнении с классическими иммунохроматографическими тестами.

Наноконпозиты также можно синтезировать путем функционализации поверхности НЧ золота фотоактивными молекулами, например, фталоцианинами (ФЦ, РС). Фталоцианины являются высшим гетероциклическим соединением, применяемым в основном в качестве промышленных красителей. Однако, они имеют также ряд других применений, в частности, могут использоваться в фотодинамической терапии [139] и фотоэлектрических устройствах [140].

Фталоцианины характеризуются сильным поглощением в УФ и длинноволновой области видимого диапазона длин волн и, следовательно, хорошо подходят для оптических применений. Управление оптическими свойствами таких молекул возможно осуществлять путем изменения центрального металла или периферических заместителей [141]. В работе [142] представлены результаты по функционализации химически синтезированных золотых наночастиц размером 5 нм фталоцианином с тиацетатными группами. В результате, селективное возбуждение таких соединений приводит к передаче энергии от наночастицы к оболочке из ФЦ. С другой стороны, возбуждение фталоцианина, адсорбированного на поверхности наночастиц золота, приводит, во-первых, к передаче энергии самой НЧ, а во-вторых, к переносу электронов от функциональной оболочки к наночастицам золота.

Осаждение фталоцианина цинка на золотые наностержни, описанное в [143], позволило повысить эффективность воздействия на клетки меланомы благодаря одновременной гипертермической и фотодинамической терапии. Морфология восстановленных из тетрахлороаурата (III) водорода наностержней не претерпела существенных изменений в результате добавления фотосенсибилизаторов (ZnTcPc и ZnTcPC-G), а их агрегация в коллоидном растворе снизилась. Средний размер таких стержней составлял 58 ± 6 нм с диаметром $6.0 \pm 0,8$ нм. В результате, продемонстрировано увеличение фотодинамической активности модифицированных фталоцианинами наностержней.

Глава 3 посвящена исследованию взаимодействия двух видов наночастиц: благородных металлов (золота и серебра), генерируемых с использованием техники лазерной абляции в жидкости, и фталоцианинов меди и алюминия, образованных при лазерной фрагментации в воде.

3.2. Техника эксперимента

Для получения наночастиц фталоцианинов был использован метод лазерной фрагментации в жидкости. В частности, была реализована схема фрагментации с различными временами экспозиции исходной суспензий нерастворимого в воде исходных микропорошков фталоцианинов меди и алюминия. В качестве источника излучения был использован иттербиевый волоконный лазер с длительностью импульса 100 нс, частотой повторения 20 кГц и энергией в импульсе порядка 1 мДж, работающий на длине волны генерации 1060 - 1070 нм. Подробней схема экспериментальной установки по фрагментации НЧ фталоцианинов показана на Рис.3.1.

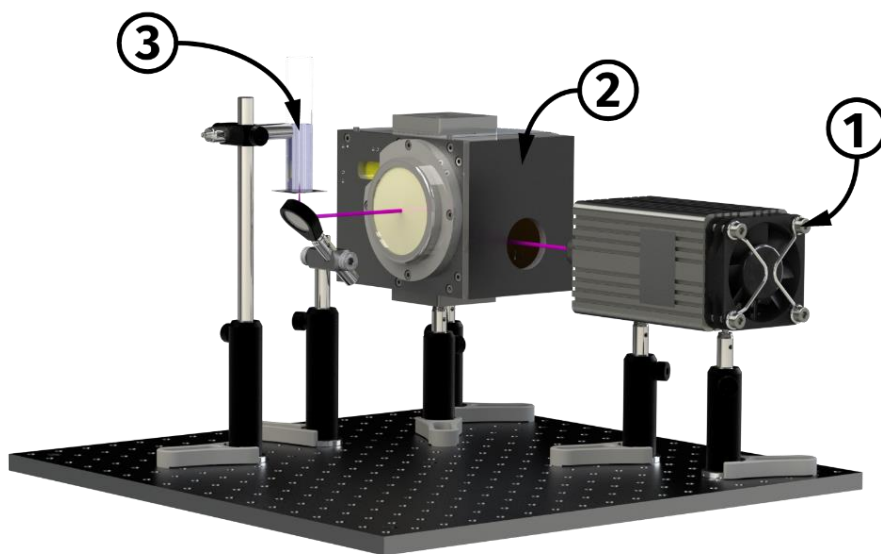


Рис.3.1. Схема экспериментальной установки по лазерной фрагментации наночастиц фталоцианинов: 1 – волоконный иттербиевый лазер; 2 – гальвано-оптическая сканаторная головка с F-Theta объективом; 3 – стеклянная кювета с водяным охлаждением;

Фокусировка осуществлялась при помощи F-Theta объектива (207 мм) внутрь кюветы, на расстоянии $\sim 5 - 7$ мм от окна. Лазерный пучок сканировался по круговой траектории внутри коллоидного раствора со скоростью 100 мм/с. Плотность энергии в жидкости при этом составляла порядка $13 - 15$ Дж/см², что намного выше представленных в работе [144] значений. Сканирование лазерного пучка по окружности вызывает циркулярные конвективные потоки [145], что в свою очередь способствует равномерному перемешиванию суспензии в кювете. В качестве рабочей жидкости использовалась чистая вода Milli-Q. Для работы были выбраны комплексы фталоцианинов с переходными металлами, в частности ФЦ меди и алюминия. Подобные соединения не растворимы в органических растворителях, устойчивы к нагреву, окислению и чаще всего используются в качестве пигментов. Спектры экстинкции во всех экспериментах регистрировались с использованием волоконно-оптического спектрометра Ocean

Optics UV-Vis, работающего в диапазоне 200 – 900 нм. Поглощение в ближнем ИК диапазоне (до 2 мкм) исследовалось при помощи спектрометра Shimadzu UV-3600 Plus UV-VIS-NIR. Морфология наночастиц фталоцианинов, а также нанокompозитных соединений золото - фталоцианин, анализировались методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Рентгенофазовый анализ исходного микропорошка фталоцианинов меди и алюминия, а также образцов после лазерной фрагментации, полученных в разных условиях, был выполнен на рентгеновском дифрактометре Bruker D2PHASER на CuK_α -излучении. Обработка результатов и рентгенофазовый анализ образцов выполнялись с помощью программного комплекса DIFFRACplus(EVA).

3.3. Исследование физико-химических свойств наночастиц фталоцианинов меди и алюминия, полученных методом лазерной фрагментации в жидкости

В серии экспериментов было исследовано влияние ИК лазерного излучения наносекундного диапазона на суспензии микропорошков фталоцианинов алюминия и меди в воде. В качестве источника лазерного излучения использовался волоконный иттербиевый лазер, работающий на длине волны генерации 1060-1070 нм, с длительностью импульса 100 нс и частотой повторения 20 кГц. Поглощение медного и алюминиевого ФЦ на рабочей длине волны лазера различно и зависит от их концентрации. Длина волны генерации лазера лежит за пределами характерных пиков поглощения фталоцианинов меди и алюминия (Рис.3.2).

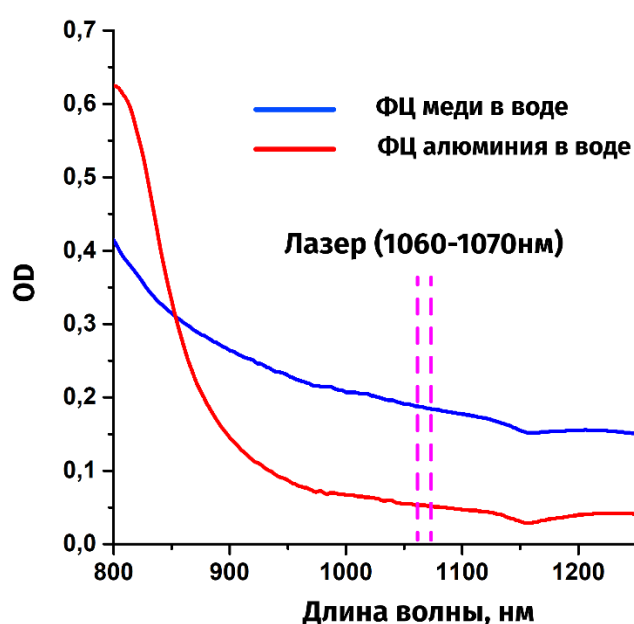


Рис.3.2. Спектры экстинкции наночастиц ФЦ алюминия и меди относительно линии излучения иттербиевого волоконного лазера (ближний ИК диапазон). Спектры регистрировались относительно чистой воды.

Воздействие лазерного излучения ИК диапазона на коллоидный раствор микропорошка фталоцианинов (меди или алюминия) не приводит к образованию оптического пробоя, как это происходит, например, при фрагментации наночастиц золота [146]. Наблюдаемые редкие вспышки обусловлены, вероятно, попаданием в лазерный пучок достаточно больших фрагментов исходного микропорошка фталоцианинов.

Первый этап работы был связан с исследованием воздействия лазерного излучения на исходные частицы фталоцианинов меди и алюминия. После выбора рабочей жидкости и отладки оптической схемы основным изменяемым экспериментальным параметром было выбрано время облучения. Предварительно было установлено, что превышать порог в 30 минут лазерной экспозиции нецелесообразно. При достижении этого значения оптические свойства коллоидных

растворов наночастиц фталоцианинов практически не изменялись. Вероятно, это связано с отсутствием в коллоиде исходных, крупных частиц ФЦ, т.е. можно предположить, что произошла полная фрагментация исходного микропорошка.

Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц ФЦ меди и алюминия в зависимости от времени лазерного облучения представлены на Рис.3.3.

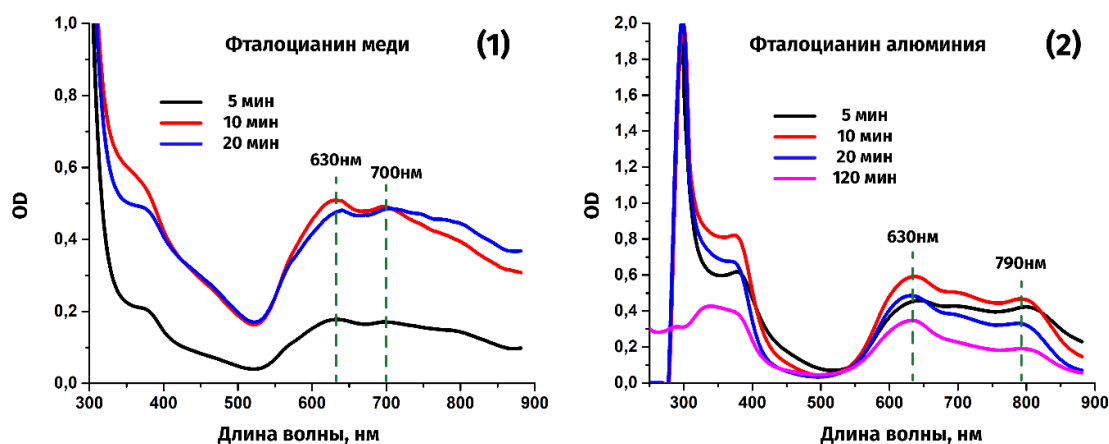


Рис.3.3. Спектры экстинкции наночастиц фталоцианинов меди (1) и алюминия (2), генерируемых лазерной фрагментацией в воде, в зависимости от времени экспозиции. Спектры регистрировались относительно чистой воды. Источник лазерного излучения – иттербиевый волоконный лазер с длиной волны генерации 1060-1070 нм, частотой повторения 20 кГц, длительностью импульса 100 нс.

Видно, что спектр экстинкции фталоцианина меди остается качественно неизменным при различных временах лазерного облучения. Оптическая плотность меняется со временем из-за увеличения концентрации НЧ ФЦ меди. Напротив, наблюдается изменение отношения интенсивностей пиков поглощения фталоцианина алюминия (630 и 790 нм) со временем фрагментации. При длительном лазерном воздействии (120 мин) в УФ-области спектра экстинкции НЧ ФЦ алюминия видны радикальные изменения: значительно снижается интенсивность пика Соре в окрестности 400 нм. Это свидетельствует об изменении молекулярной структуры алюминиевого фталоцианина под воздействием лазерного излучения, в особенности его ароматических π -систем. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при больших временах экспозиции молекула фталоцианина разлагается. Аналогичные результаты были получены при лазерной фрагментации микропорошка фталоцианина меди в ацетоне. Спектры экстинкции в случае использования в качестве рабочей жидкости ацетона не претерпевают существенных изменений при длительных периодах облучения (до 20 мин) и практически идентичны спектрам, представленным на Рис.3.3 (1). Коллоидные растворы обоих фталоцианинов, подвергшиеся воздействию лазерного излучения, стабильны и не осаждаются при длительном хранении.

Изображения с просвечивающего электронного микроскопа наночастиц фталоцианина меди, полученных при лазерной фрагментации исходного микропорошка, представлены на Рис.3.4.

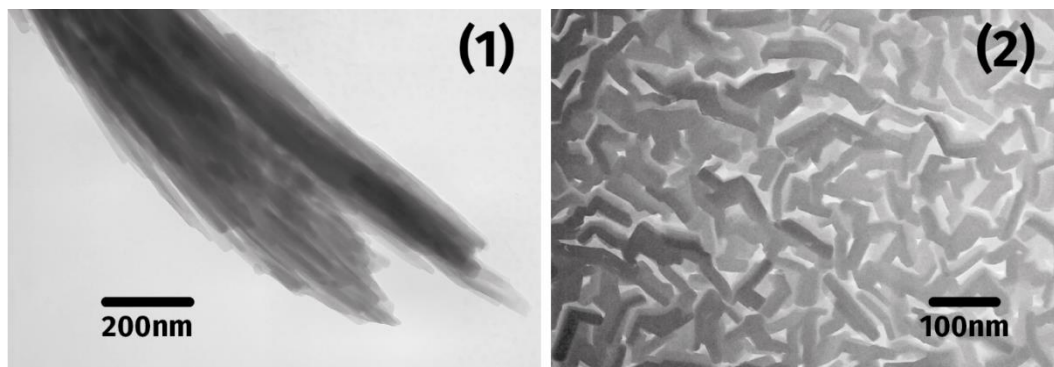


Рис.3.4. ПЭМ изображения наночастиц фталоцианина меди на разных стадиях лазерной фрагментации. (1) – начальная стадия; (2) – после 10 минут лазерной фрагментации. Источник лазерного излучения – иттербиевый волоконный лазер с длиной волны генерации 1060-1070 нм, частотой повторения 20 кГц, длительностью импульса 100 нс.

Видно, что наночастицы имеют своеобразную форму, не скруглены, в отличие от типичного вида НЧ после лазерной абляции или фрагментации в жидкости [93]. Они состоят из прямых стержней длиной порядка 100 нм, соединенных между собой под разными углами. Продольные размеры этих стержней составляют около 30 – 50 нм. Схожую морфологию имеют наночастицы фталоцианина алюминия. Эволюция их морфологии в зависимости от времени фрагментации представлена на Рис.3.5.

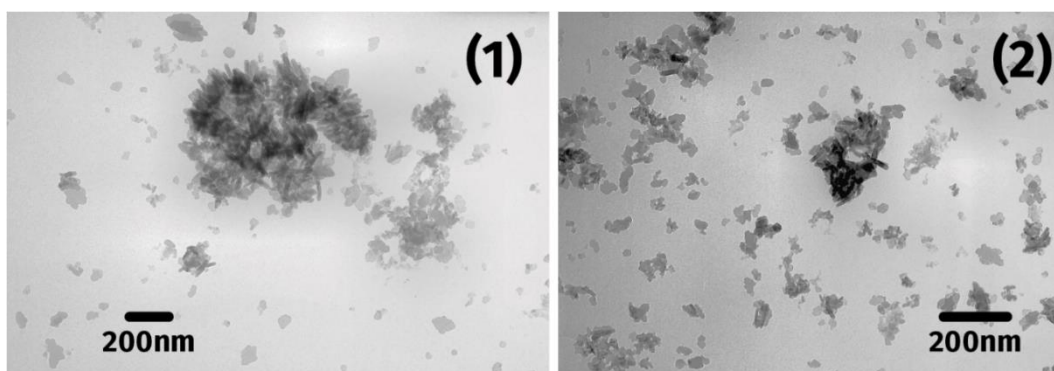


Рис.3.5. ПЭМ изображения наночастиц фталоцианина алюминия на разных стадиях лазерной фрагментации. (1) – 5 минут фрагментации; (2) – 10 минут фрагментации. Источник лазерного излучения – иттербиевый волоконный лазер с длиной волны генерации 1060-1070 нм, частотой повторения 20 кГц, длительностью импульса 100 нс.

Видно, что наночастицы фталоцианина алюминия также состоят из прямоугольных стержней. Однако, относительное количество этих стержней уменьшается со временем лазерной фрагментации. При увеличении длительности экспозиции заметно появление новых объектов округлой формы. Можно предположить, что стержни, наблюдаемые на снимках ПЭМ, относятся с наночастицам фталоцианина алюминия, на которые практически не воздействовало лазерное излучение. По мере увеличения времени экспозиции их относительное количество уменьшается, что также коррелирует со спектрами экстинкции (Рис.3.3(2)).

Согласно данным, полученным при рентгенофазовом анализе микропорошка фталоцианина меди (до лазерной фрагментации), исходный образец является моноклинной β -модификацией фталоцианина меди [147] (Рис.3.6).

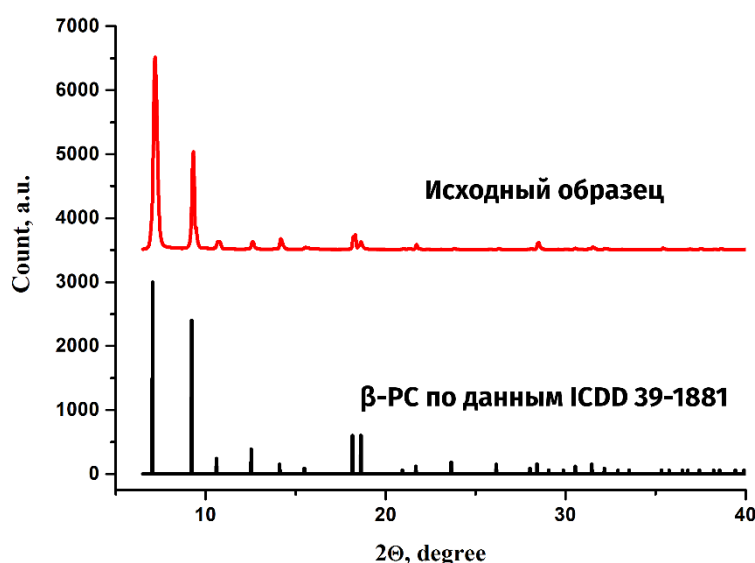


Рис.3.6. Сопоставление рентгенограмм исходного образца ФЦ меди с литературными данными.

Иными словами, исходный микропорошок является кристаллической формой фталоцианина, при этом с определенным полиморфизмом – расположением молекул в кристалле. Согласно литературным данным, образец подвергшийся воздействию лазерного излучения в течение 10 минут, представляет собой кристаллический нанопорошок со средним размером частиц, равным 80 нм. Подобная оценка основана на формуле Шеррера, связывающей размеры малых частиц с шириной дифракционных пиков [148].

3.4. Синтез композитных наночастиц благородных металлов с фталоцианинами

Отдельная серия экспериментов посвящена исследованию взаимодействия наночастиц фталоцианинов меди и алюминия с коллоидными НЧ золота, генерируемыми методом лазерной фрагментации в жидкости. Первоначально было проведено сравнение спектров поглощения нескольких коллоидных растворов: наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в водном растворе медного фталоцианина и коллоида, образованного при лазерной фрагментации смеси водного раствора НЧ фталоцианина меди и НЧ золота в воде. Результаты представлены на Рис.3.7.

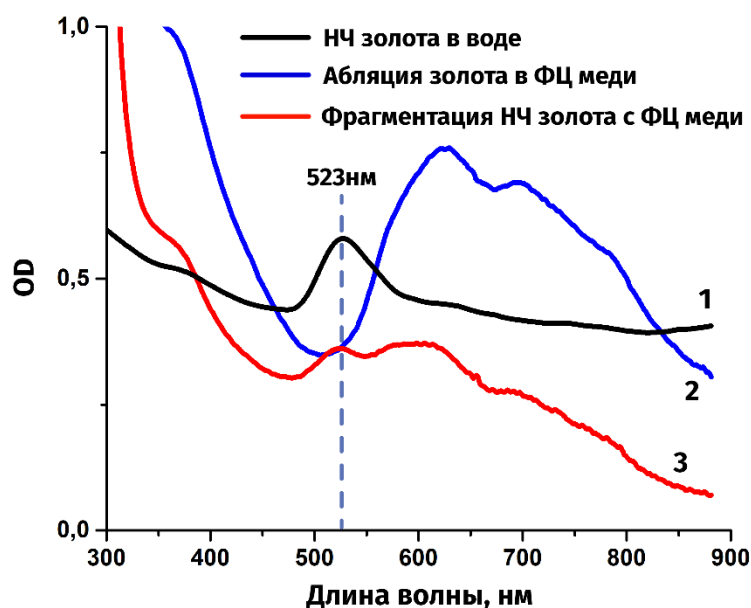


Рис.3.7. Сравнение спектров экстинкции коллоидных растворов исходных наночастиц золота (1), НЧ золота, полученных лазерной абляцией в водном растворе медного фталоцианина (2), и фрагментированной лазерным излучением смеси НЧ золота с медным ФЦ (3). Время экспозиции для каждого образца составляло 5 мин. Источник лазерного излучения – иттербиевый волоконный лазер с длиной волны генерации 1060-1070 нм, частотой повторения 20 кГц, длительностью импульса 100 нс.

Хорошо виден пик поглощения в области 520 нм, характерный для наночастиц золота и соответствующий поперечным колебания свободных электронов в НЧ. В то же время, интенсивность этого пика в спектре поглощения фрагментированной лазерным излучением смеси НЧ золота с фталоцианином меди заметно ниже. Наконец, пик плазмонного резонанса отсутствует у коллоида, полученного лазерной абляцией золотой мишени в растворе ФЦ меди, что свидетельствует о существенном изменении морфологии золотых НЧ. Присутствие золотых наночастиц в коллоидных растворах, по всей видимости, оказывает влияние на морфологию наночастиц фталоцианинов меди. Это следует из снижения интенсивности пиков поглощения

ФЦ меди в области 700 нм (Рис.3.7 (2) и (3)) в сравнении с ранее полученными данными, представленными на Рис.3.3.

В следующей части эксперимента было более детально проверено взаимодействие наночастиц фталоцианинов с коллоидными НЧ золота. Оба коллоидных раствора (наночастицы фталоцианинов меди и алюминия) демонстрируют примерно одинаковое поведение при смешивании с НЧ золота, поэтому подробные результаты оптических исследований приведены на примере ФЦ алюминия. В частности, в отсутствие лазерного излучения в коллоидный раствор наночастиц золота, полученных лазерной абляцией объемной мишени в чистой воде Milli-Q, дозатором добавлялись фиксированные объемы НЧ фталоцианина алюминия (по 50 мкл). При смешении двух коллоидов использовался раствор наночастиц алюминиевого ФЦ, полученный лазерной фрагментацией в течении 10 минут. Концентрация микропорошка фталоцианина на начальном этапе фрагментации составляла 0,4 – 0,5 мг/мл. Концентрация НЧ золота при этом варьируется в пределах 0,5 – 0,7 мг/мл в кювете объемом ~ 2 мл. Оценка основывается на изменении массы объемной мишени за время абляции [149]. Эволюция спектров поглощения коллоидного раствора наночастиц золота при добавлении фиксированных объемов НЧ фталоцианина алюминия показана на Рис.3.8.

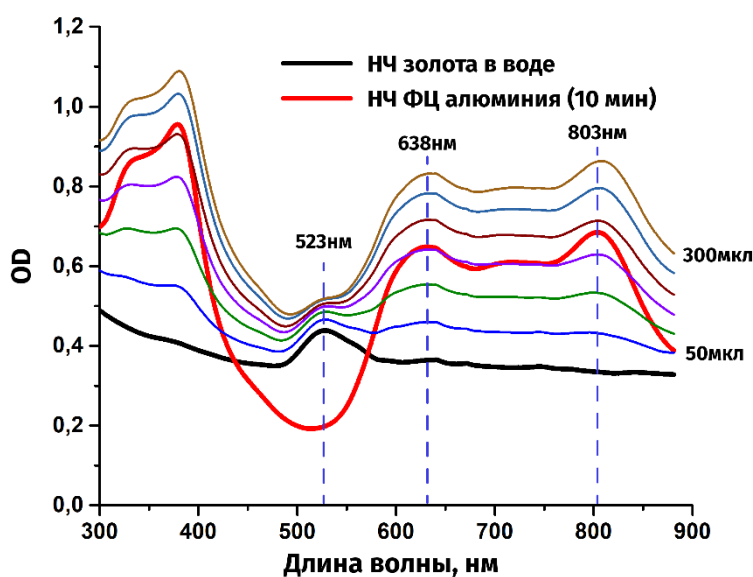


Рис.3.8. Эволюция спектров экстинкции коллоидного раствора наночастиц золота в зависимости от количества добавленных НЧ фталоцианина алюминия. Объем коллоида последовательно увеличивался путем добавления НЧ ФЦ алюминия с шагом 50 мкл.

Хорошо видно, что основные изменения происходят в области 520 нм, соответствующей поперечному плазмонному резонансу золотых наночастиц. Кроме того, в области 400 нм также наблюдается постепенное появление пика Соре, соответствующего наночастицам фталоцианина

алюминия в смеси коллоидных растворов. В более широком спектральном диапазоне эволюция спектров поглощения выглядит следующим образом (Рис.3.9.):

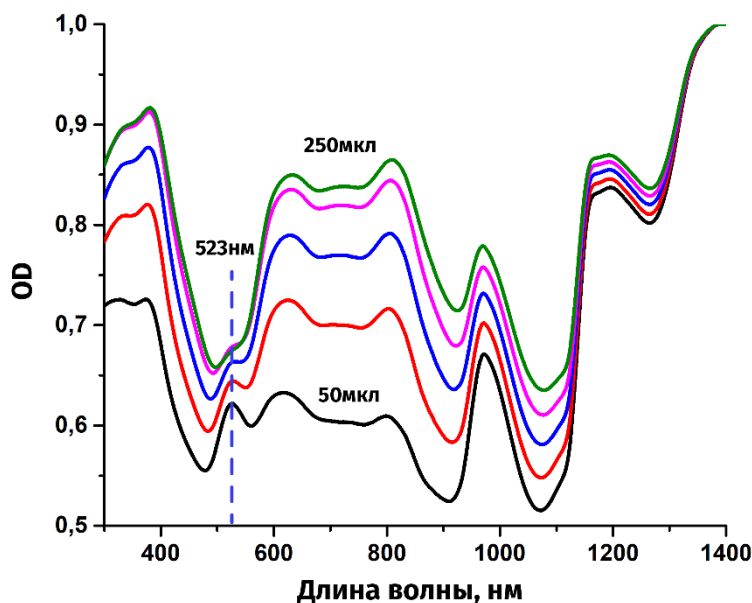


Рис.3.9. Эволюция спектров поглощения коллоидного раствора наночастиц золота в видимом и ближнем ИК диапазонах в зависимости от количества добавленных НЧ фталоцианинов алюминия.

Также наблюдается деградация пика поглощения, соответствующего плазмонному резонансу золота, в районе 520 нм по мере увеличения количества фталоцианина алюминия в коллоиде. При этом, характерные полосы поглощения фталоцианина (630 и 790 нм) проявляются практически сразу, при добавлении первых 50 мкл в коллоид золотых НЧ. Со временем, при увеличении концентрации ФЦ в растворе, интенсивность этих пиков увеличивается. По всей видимости, присутствие фталоцианина алюминия в коллоидном растворе золотых наночастиц приводит к их агрегации путем образования нанокompозитных частиц в объеме. В результате, образуются кластеры достаточно больших композитных НЧ золота, размер которых превышает разрешающую способность спектрометра.

Несколько иная картина наблюдается в случае обратного смешивания: к коллоидному раствору НЧ фталоцианина алюминия постепенно добавляются фиксированные объемы (100 мкл) наночастиц золота. Коллоид насыщается до тех пор, пока не проявится пик поглощения, соответствующий плазмонному резонансу золотых НЧ (527 нм). Эволюция спектров поглощения коллоидного раствора наночастиц фталоцианинов алюминия при добавлении фиксированных объемов коллоидного золота показана на Рис.3.10.

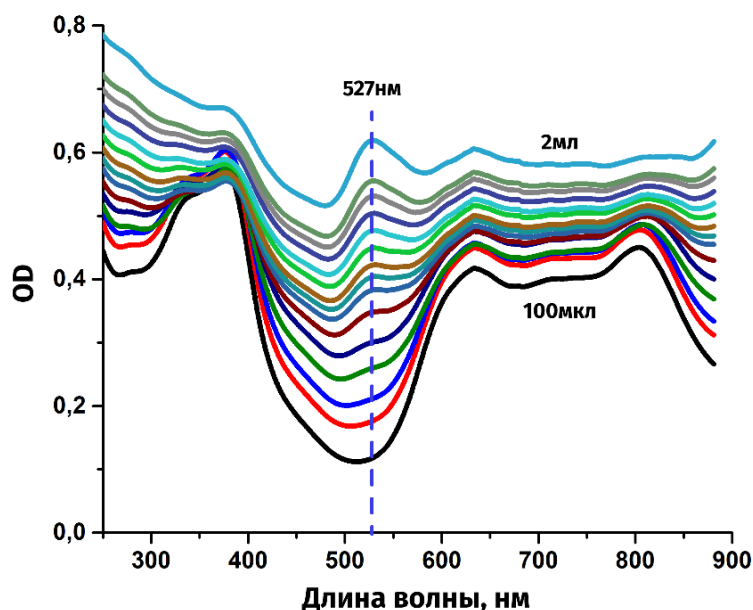


Рис.3.10. Эволюция спектров экстинкции коллоидного раствора наночастиц фталоцианина алюминия при последовательном добавлении фиксированных объемов (100 мкл) коллоидных НЧ золота.

Появление пика, соответствующего плазмонному резонансу золота (527 нм) наблюдается при добавлении существенных объемов коллоидных НЧ золота (около 1,2 мл). По мере увеличения его интенсивности происходит разглаживание пиков поглощения самого фталоцианина алюминия. Подобное поведение в спектрах экстинкции может быть связано со значительным превышением концентрации золотых наночастиц в смеси коллоидных растворов. На начальном этапе смешивания, по всей видимости, происходит агрегация золотых НЧ в достаточно крупные наноконпозиты, поэтому не наблюдается пик плазмонного резонанса золота. С увеличением количества свободных наночастиц золота в объеме, некоординированных с НЧ фталоцианина алюминия, начинает проявляться пик поглощения в области 520 нм. Также, стоит отметить, что оптическая плотность смеси коллоидов начинает увеличиваться в красной области спектра (700 – 850 нм) при добавлении относительно больших объемов НЧ золота (1,8 – 2.0 мл). Увеличение поглощения в этой области характерно для удлиненных наночастиц золота. Появление крыла поглощения в длинноволновом диапазоне соответствует продольным плазмонным колебаниям. Похожая картина наблюдается в случае использования наночастиц фталоцианина меди. Таким образом, можно сделать вывод о том, что НЧ фталоцианинов вызывают удлинение и агрегация наночастиц золота.

Это также наблюдается на снимках с просвечивающего электронного микроскопа. На Рис.3.11 и Рис.3.12 продемонстрирована эволюция морфологии золотых наночастиц в присутствии различного количества НЧ фталоцианинов алюминия и меди.

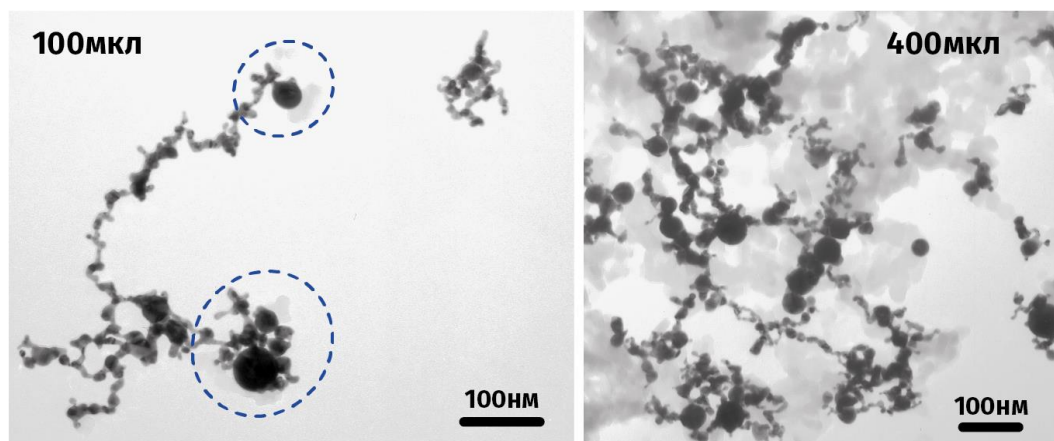


Рис.3.11. ПЭМ изображения наночастиц золота при добавлении различных объемов коллоидного раствора НЧ фталоцианина алюминия: слева – добавлено 100 мкл, справа – 400 мкл.

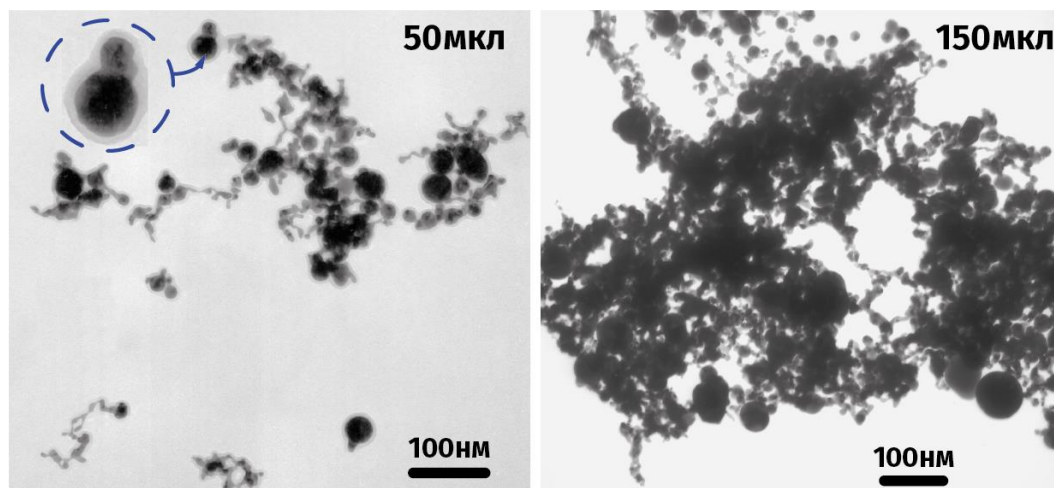


Рис.3.12. ПЭМ изображения коллоидных НЧ золота при смешивании с наночастицами фталоцианина меди в разных пропорциях: слева – добавлено 50 мкл, справа – 150 мкл.

Видно, что на начальном этапе образования смеси коллоидов происходят незначительные изменения морфологии золотых наночастиц. При этом на изображениях уже различимо образование наноккомпозитов – наночастиц золота, поверхность которых частично конъюгирована НЧ фталоцианинов алюминия и меди, соответственно. На поздних этапах заметно существенное изменение размерных характеристик НЧ золота: образуются длинные (≥ 1 мкм) цепочки композитных наночастиц (Рис.3.11) и целые кластеры из агрегатов золотых наночастиц в структуре наноккомпозита (Рис.3.12).

Кроме того, была проведена серия экспериментов, в которых исследовалось поведение наночастиц серебра, генерируемых лазерной абляцией в воде (аналогично НЧ золота), при взаимодействии с НЧ ФЦ алюминия. Ожидалось, что характер взаимодействия этих коллоидов

будет таким же, как в случае использования золотых наночастиц, т.е. образуются композитные частицы Ag-AlPC. Для этого на первом этапе были смешаны два коллоидных раствора НЧ: серебра и фталоцианина алюминия. При этом, как и предыдущем случае, коллоидный раствор НЧ ФЦ алюминия добавляли равными порциями (по 50 мкл) в коллоидный раствор серебряных наночастиц. Эволюция спектров экстинкции коллоидных растворов НЧ серебра при добавлении разного количества НЧ ФЦ алюминия представлена на Рис.3.13.

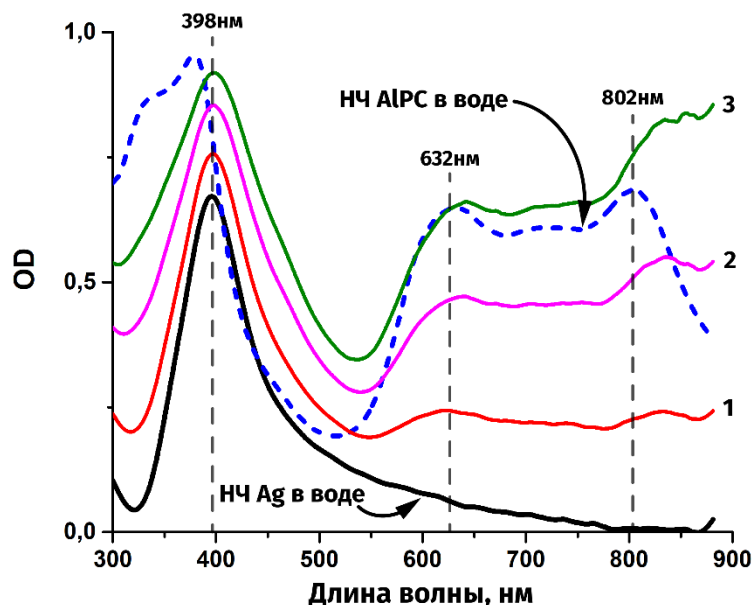


Рис.3.13. Эволюция спектров экстинкции коллоидных растворов НЧ серебра в зависимости от количества добавленных НЧ фталоцианина алюминия. Объем коллоида последовательно увеличивали, добавляя НЧ ФЦ алюминия с шагом 50 мкл.

Видно, что в области соответствующей плазмонному резонансу наночастиц серебра (400 нм) [48], изменений не наблюдается. В отличие от НЧ золота, не наблюдается подавление пика в области 400 нм, соответствующего колебаниям свободных электронов. Заметно увеличение оптической плотности коллоидного раствора в этой области при изменении концентрации НЧ ФЦ алюминия в растворе. Такое поведение можно приписать наложением друг на друга двух пиков: Соре у фталоцианина алюминия и плазмонного резонанса у серебра. Такая селективность взаимодействия НЧ фталоцианина алюминия с НЧ благородных металлов еще отчетливей видна при смешивании трех коллоидных растворов: наночастиц золота, серебра и фталоцианина (Рис.3.14).

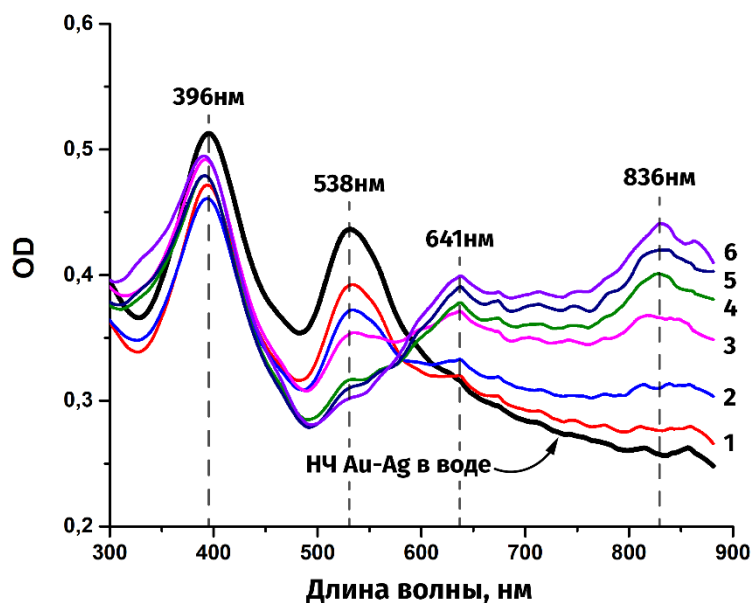


Рис.3.14. Эволюция спектров экстинкции коллоидных растворов НЧ Au-Ag в зависимости от количества добавленных НЧ фталоцианина алюминия. Объем коллоида последовательно увеличивали, добавляя НЧ ФЦ алюминия с шагом 100 мкл.

Спектр исходной смеси коллоидов НЧ серебра и золота (черная линия, Рис.3.14) явно демонстрирует характерные пики поглощения на частотах плазмонных резонансов этих наночастиц (396 и 538 нм, соответственно). В этом случае, при добавлении НЧ фталоцианинов, наблюдается поведение, аналогичное предыдущему: пик плазмонного резонанса золотых наночастиц подавляется, в то время как пик НЧ серебра практически не изменяется при увеличении концентрации НЧ фталоцианина алюминия.

3.5. Анализ результатов

Анализ спектров поглощения (Рис.3.3) позволяет сделать вывод об увеличении концентрации наночастиц ФЦ со временем лазерного воздействия. Видно, что спектры экстинкции НЧ фталоцианина меди остаются качественно неизменными на протяжении всего времени экспозиции, что свидетельствует о минимальном повреждении молекулярной структуры ФЦ. Напротив, при различных временах облучения наблюдается эволюция в спектрах поглощения наночастиц ФЦ алюминия. Подобное снижение интенсивности в области 400 нм свидетельствует о деградации молекулярной структуры фталоцианина алюминия. Поглощение в этой области возникает за счет дипольного движения электронов между изоиндольными кольцами (Рис.3.15). Пики в красной области у фталоцианина меди и алюминия соответствуют электронным переходам между кольцами и центральным атомом переходного металла.

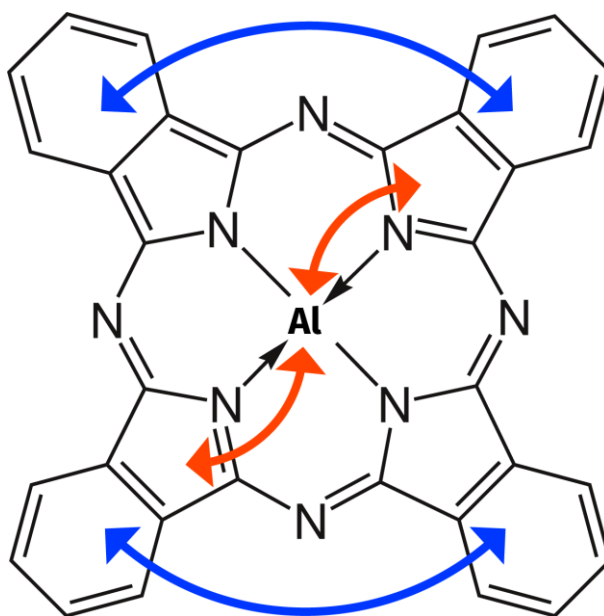


Рис.3.15. Схема электронных переходов в молекуле фталоцианина (на примере ФЦ алюминия). Синяя стрелка – переходы между изоиндольными кольцами, соответствуют поглощению в УФ области. Красная стрелка – электронные переходы между кольцами и центральным атомом металла, отвечающие поглощению в красной области спектра.

Сама молекула фталоцианина, все атомы которой лежат в одной плоскости, представляет собой π – систему, объединяющую центральный макроцикл с ковалентной π – связью, и четыре периферийных бензольных кольца. Комплексные соединения с металлами (алюминий и медь, в частности) крайне устойчивы благодаря ковалентным связям атома металла и sp^2 – гибридизованного атома азота (M - N). Сильные межмолекулярные взаимодействия

обеспечивают склонность таких соединений к агрегации. Взаимное расположение ароматических молекул (стэкинг) определяет характер их агрегации: H – и J – состояние [150].

Необычная форма наночастиц фталоцианинов на снимках с просвечивающего электронного микроскопа (Рис.3.4 и 3.5), по все видимости, обусловлена условиями их образования. При высоких температурах фталоцианины не расплавлены, т.е. находятся не в жидкой фазе, а сублимированы. При быстром охлаждении в парогазовых микропузырьках, создаваемых лазерным нагревом жидкости, а также редкими оптическими пробоями, они перекристаллизуются, в основном, по направлениям наиболее быстрого роста. Молекулы фталоцианина быстрее присоединяются к краям и углам растущего кристалла, что приводит к образованию структуры древовидного типа (Рис.3.5(2)). Кристаллы подобного вида называются скелетными. Как правило, подобные кристаллические формы фталоцианинов образуются стэками, плоскостями друг к другу, как раз благодаря сильным межмолекулярным π – взаимодействиям. Характер такого взаимного расположения определяет полиморфную модификацию кристалла фталоцианина [151].

Более высокое увеличение изображения с ПЭМ (Рис.3.16) обнаруживает системы параллельных плоскостей в некоторых благоприятно ориентированных наночастицах фталоцианина меди.

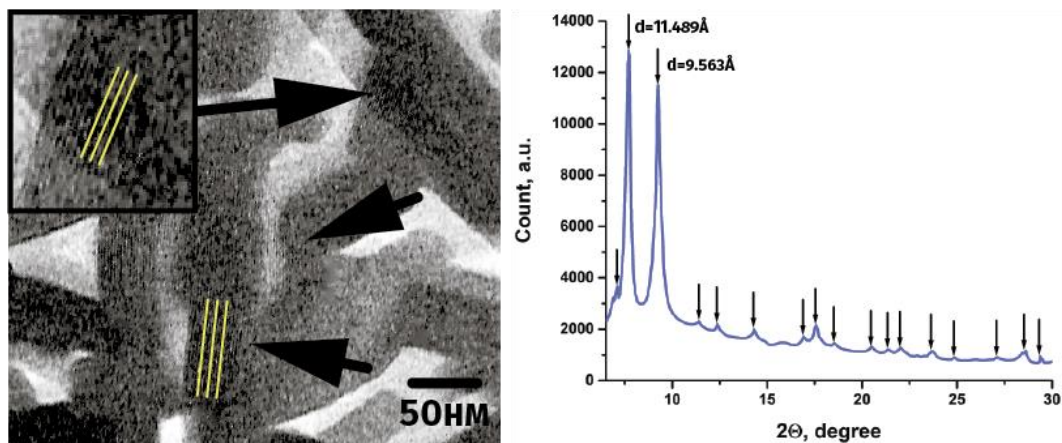


Рис.3.16. ПЭМ изображение наночастиц фталоцианина меди с видимой системой параллельных плоскостей в структуре молекулярных стэков (слева). Рентгенограмма нанокристаллов фталоцианинов меди с представленными межплоскостными расстояниями (справа).

По всей видимости, эти плоскости соответствуют молекулярным стэкам в кристаллической форме фталоцианина меди. Анализ их взаимного расположения, а также результаты измерений межплоскостных расстояний на дифрактограммах образца, позволяет сделать вывод о том, что в результате лазерной фрагментации микропорошка фталоцианина меди

образовалась кристаллическая форма ФЦ меди, имеющая β – полиморфную модификацию, как и исходный образец [152]. Выводы касательно модификации нанокристаллов фталоцианина алюминия сделать затруднительно, поскольку не удалось различить взаиморасположение молекул в структуре кристалла.

При взаимодействии коллоидных растворов наночастиц фталоцианинов меди и алюминия с НЧ золота не наблюдается никаких сдвигов на характерных частотах в спектрах поглощения (Рис.3.8 и 3.9). Все изменения характеризуются только снижением или увеличением интенсивности типичных для этих частиц пиков (650 и 800 нм). В работах [146,147] сообщалось, что при образовании конъюгатов золотых наночастиц с фталоцианинами, наблюдается сдвиг и уширение полосы поглощения в красной области ($\sim 700 - 750$ нм). Подобное поведение объясняется результатом компланарной ассоциации модифицированных пирролидоном колец фталоцианинов разных металлов, приводящей к агрегации наночастиц золота. Важно отметить, что в этих работах НЧ золота получены путем восстановления из раствора, имеют одинаковый размер около 15 нм, а также предварительно коагулированы MPEG (тиолметоксиполиэтилен гликоль).

В настоящей работе не производилась какая-либо модификация фталоцианинов путем добавление различных пирролидоновых или иных функциональных групп. Однако, внешний вид агрегатов композитных наночастиц золота (Рис.3.11 и 3.12) практически идентичен представленным в [154]. Возможный механизм образования таких нанокompозитов показан на Рис.3.17.

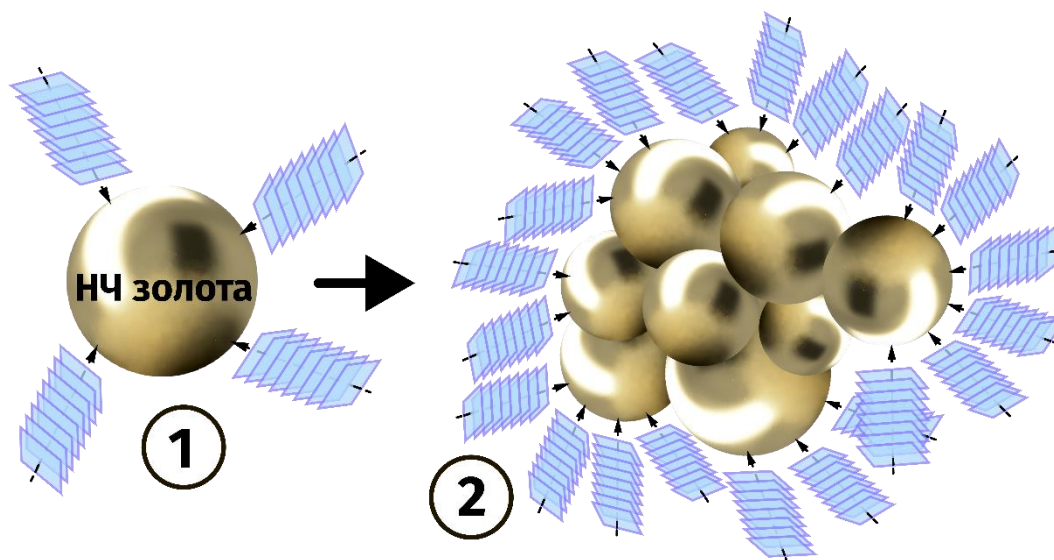


Рис.3.17. Схема образования агрегатов композитных наночастиц золота при добавлении наночастиц фталоцианинов. 1 – начальный этап смешивания коллоидов (добавлено 50 мкл ФЦ); 2 – конечный этап (добавлено 400 мкл ФЦ).

Согласно схеме, на начальном этапе (Рис.2.17(1)), при добавлении сравнительно малого объема НЧ фталоцианинов в коллоидный раствор наночастиц золота, в ряде случаев наблюдается формирование аморфного поверхностного слоя из ФЦ вокруг золотых НЧ (Рис.3.11 и 3.12). Взаимодействие фталоцианинов с поверхностью металлической частицы происходит, по всей видимости, за счет электростатического взаимодействия [155]. Согласно [156], в такой конфигурации наночастица-молекула преобладают электростатические взаимодействия, которые предположительно и обеспечивают образование композитного соединения в коллоиде. Кроме того, авторы [157] представили результаты исследования, согласно которому дзета-потенциал углеродных нанотрубок изменялся при функционализации их поверхности анионными ПАВами в различных концентрациях. Этот факт, по всей видимости объясняет похожий характер взаимодействия поверхности золотой наночастицы с молекулярными стеками фталоцианинов меди и алюминия, имеющими различный дзета-потенциал.

Дальнейшее увеличение концентрации НЧ фталоцианина в коллоиде приводит к постепенному появлению большего количества координированных молекулами индивидуальных наночастиц золота (Рис.3.17(2)). На определенном этапе начинается процесс объединения таких частиц в кластеры, поверхность которых также целиком покрыта НЧ фталоцианина. Механизм подобной агрегации основан на нековалентном $\pi - \pi$ –взаимодействии ароматических колец фталоцианинов между собой. Взаимодействие такого типа достаточно сильное, и, по-видимому, доминирует при образовании подобных кластеров. По схожему сценарию в процессе лазерной фрагментации формируются нанокристаллы ФЦ [158]. Таким образом, при достаточной концентрации гетероциклических соединений в коллоиде наступает насыщение, т.е. полная агрегация наночастиц золота во всем объеме. Размер подобных композитных агрегатов значительно превышает 1 мкм, что объясняет подавление пика плазмонного резонанса золота в спектре экстинкции, а также нестабильность коллоида и его быстрого выпадения в осадок.

Взаимодействие электромагнитного излучения с фталоцианинами, находящимися в кристаллической и растворенной форме, различно. Следовательно, отличаются и их спектральные свойства, в частности, для ФЦ кристаллов они определяются, в первую очередь, кристаллической структурой и размером. Сравнение спектров поглощения раствора фталоцианина и его кристаллической формы демонстрирует уширение одних типичных линий и снижение интенсивности других [159]. Проводя аналогию, а также наблюдая за поведением характерных пиков поглощения ФЦ меди и алюминия (Рис.3.8), можно сделать вывод о стабильности молекулярной структуры и полиморфной модификации нанокристаллов фталоцианинов при их взаимодействии с наночастицами золота в отсутствие лазерного

излучения. При формировании НЧ фталоцианинов, в процессе лазерной фрагментации, в спектрах экстинкции (Рис.3.3) наблюдаются незначительные флуктуации на характерных полосах поглощения, соответствующие, по всей видимости, изменению их размера.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что основным механизмом образования нанокomпозитов Au-AlPC и Au-CuPC является индуцированная агрегация при взаимодействии соответствующих коллоидных растворов, генерируемых методом лазерной абляции. При этом, как говорилось ранее, не наблюдается изменение положения пика плазмонного резонанса, что свидетельствует о приближении формы образующихся кластеров нанокomпозитов к сферической. Важно отметить, что процесс образования крупных агрегатов нанокomпозитов носит селективный характер, поскольку не наблюдается в случае использования наночастиц серебра. С одной стороны, возможно наложение двух пиков в спектрах экстинкции (Рис.3.13 и 3.14): пика Core у фталоцианина и пика плазмонного резонанса серебряных НЧ. С другой стороны, можно предположить, что подобная селективность обусловлена индуцированной на частоте плазмонного резонанса НЧ золота ($\approx 5.6 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$) поляризуемостью у молекулярных кристаллов ФЦ меди и алюминия. Этот вывод согласуется с тем фактом, что плазмонные наночастицы обладают собственным электрическим полем [160], которое способно модулировать поляризуемость стэков молекулярных нанокристаллов фталоцианинов меди и алюминия. Поскольку у НЧ серебра эта частота выше ($\approx 3.9 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$), то эффект агрегации носит не такой выраженный характер. Кроме того, поверхность наночастиц серебра, генерируемых лазерной абляцией в воде, склонна к окислению, в отличие от золотых НЧ.

3.6. Выводы к Главе 3

Таким образом, в настоящей Главе впервые показано, что лазерная фрагментация суспензии микропорошков фталоцианинов алюминия и меди приводит к уменьшению размера частиц фталоцианинов. Экспериментально установлено, что лазерная экспозиция импульсным инфракрасным излучением наносекундного диапазона длительности за достаточно короткие промежутки времени (до 20 мин) позволяет получить наночастицы фталоцианинов алюминия и меди, размер которых лежит в диапазоне 80 - 150 нм.

Также продемонстрирована кристаллическая структура таких наночастиц и их полиморфизм. Согласно данным рентгенодифракционного анализа, генерируемые при лазерной фрагментации стэки фталоцианинов алюминия и меди представляют собой молекулярные кристаллы с моноклинной β -модификацией. Кроме того, показано, что при длительном воздействии (более 120 мин) лазерного излучения на коллоидный раствор наночастиц фталоцианинов начинается деградация их молекулярной структуры.

Впервые продемонстрирован процесс взаимодействия кристаллических стэков фталоцианинов алюминия и меди с наночастицами золота, полученными лазерной абляцией в воде. Установлено, что последовательное увеличение концентрации наночастиц фталоцианинов в коллоидном растворе золотых наночастиц приводит к образованию крупных (≥ 1 мкм) агломератов композитных наночастиц, и, как следствие, подавление пика поглощения на частоте плазмонного резонанса золотых наночастиц. Кроме того, выявлена селективность такого взаимодействия: подобный эффект не наблюдался в случае смешивания коллоидных растворов наночастиц серебра, генерируемых при лазерной абляции в воде, с кристаллическими наночастицами фталоцианинов меди и алюминия.

Глава 4. Синтез полимерных нанокомпозитов на основе наночастиц, полученных методом лазерной абляции в жидкости

4.1. Введение к Главе 4

Основным этапом при синтезе полимерных нанокомпозитов с требуемыми свойствами является выбор исходных компонентов – самой полимерной основы, а также включаемых в неё элементов или целых соединений, имеющих наноразмерные масштабы. Кроме того, важно оценивать степень воздействия компонентов друг на друга. Например, нанокомпозиты металлических наночастиц в полимерной матрице имеют ряд интересных свойств [161–165]. Как было показано ранее, нанокомпозиты металлических НЧ с полимерами обладают высокой диэлектрической проницаемостью (до 5000 Ф/м), обусловленную высокой поляризуемостью наночастиц [161]. Подобное свойство композитного материала может найти применение в электронике и микроэлектронике. Полимерные нанокомпозиты с магнитными и электрохимическими свойствами могут быть использованы в качестве защитных покрытий для экранирования электромагнитных помех, упаковке электронных компонентов, чувствительных к статическому электричеству, а также являться основой полимерных резисторов [165]. Согласно авторам [165] и [166], полианилин (PAN) и полипиррол (PPY) являются двумя перспективными проводящими полимерами для коммерческого использования из-за их высокой проводимости, стойкости к окружающим условиям и относительно низкой стоимости. Магнитные нанокомпозиты PAN/Fe₂O₃ и PAN/Fe₃O₄ демонстрируют суперпарамагнитные свойства, а также более высокую термостабильность, нежели исходные полимеры.

Известен ряд методик синтеза нанокомпозитов подобного типа [32–34,167–169]. Например, авторы [167] осуществляли ионную имплантацию вязкой полимерной матрицы (эпоксидной смолы) наночастицами серебра. В этом случае, наночастицы в матрице выстраиваются благодаря диффузии имплантированных атомов металла. В качестве наноразмерного аддитива в составе полимерного нанокомпозита целесообразно использовать элементы и соединения с управляемыми оптическими свойствами. Одним из таких соединений является фталоцианин, характеризующийся сильным поглощением в УФ и длинноволновой области видимого диапазона длин волн и применяющийся в фотоэлектрических устройствах [140]. Оптические свойства таких молекул возможно «настраивать» путем изменения центрального металла или периферических заместителей [141]. Количество исследований в области синтеза и определения характеристик различных органических полупроводниковых композитных пленок значительно увеличилось в последние годы. Например, авторы [170] синтезировали полимерный (полистирол) нанокомпозит с кристаллическими НЧ фталоцианина меди методом центрифугирования при нормальных условиях. Многочисленные исследования

показали, что нанокристаллы ФЦ меди включаются в полимерную матрицу, при этом с определенной ориентацией. Также было установлено, что эти молекулы в составе нанокompозита характеризуются двумя типами колебаний: находящимися в плоскости молекулы и поперечными.

В работе [171] продемонстрирован синтез нанокompозитов фталоцианинов никеля, меди и цинка путем смешивания соответствующих коллоидных растворов с полимерной матрицей. В качестве полимерной основы выбрана эпоксидная смола. Методами электрохимической импедансной спектроскопии, СЭМ и наноиндентирования исследовалась возможность использования таких покрытий в качестве антикоррозионных. Согласно экспериментальным результатам, использования в качестве аддитива НЧ фталоцианинов увеличило коррозионную стойкость стальных образцов. Кроме того, с точки зрения механических свойств, нанокompозит ФЦ никеля с эпоксидной смолой имеет более высокий модуль упругости и твердость в сравнении с ФЦ меди и цинка.

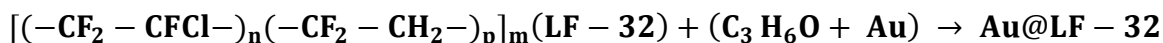
Похожая методика была реализована авторами [172], однако в этой работе на первоначальном этапе осуществляется приготовление растворов исходных фталоцианинов (в данном случае литий, железо, кобальт, медь, цинк и олово), т.е. речь идет не о кристаллической форме ФЦ. Следующий этап посвящен образованию полимерного нанокompозита путем функционализации поверхности молекул соответствующих фталоцианинов полимерными комплексами (PEG, PVP и декстран). Предполагается, что адсорбция таких нанокompозитов на раковые клетки с последующим их облучением лазерным излучением ближнего ИК диапазона будет способствовать разрушению последних.

Таким образом список работ, посвященных синтезу полимерных нанокompозитов в различных агрегатных состояниях достаточно обширен. Тем не менее, подавляющее большинство внедряемых компонентов, зачастую определяющих те или иные свойства конечного материала, синтезируются химическими методами. В исследованиях, где наноразмерные добавки генерируются с использованием лазерного излучения, мало внимания уделяется физико-химическим свойствам и возможным применениям создаваемых нанокompозитов.

Глава 4 посвящена исследованию оптических свойств полимерных нанокompозитов, синтезированных в результате смешиванию полимеров (в жидкой фазе) и коллоидных растворов наночастиц, генерируемых с использованием лазерного излучения. В одном случае речь идет и лазерной абляции мишеней из благородных металлов (золото и серебро), а в другом – о лазерной фрагментации микропорошков высших гетероциклических соединений, комплексов фталоцианинов с переходными металлами (алюминий и медь).

4.2. Техника эксперимента

Мишени из золота и серебра облучались в хлороформе (CHCl_3), ацетоне ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) и этаноле ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) с целью получения наночастиц соответствующих металлов. В качестве полимеров для изготовления нанокомпозитов были выбраны полиметилметакрилат (ПММА) и фторорганический полимерный лак (ЛФ32, сополимер трифторхлорэтилена и фтористого винилидена). Исходный ПММА представлял собой микропорошок, растворимый в ацетоне и хлороформе, а ЛФ32 выпускается серийно в виде раствора в ацетоне. Таким образом, коллоидные растворы наночастиц золота и серебра смешивались с полимерами, находящимися в жидкой фазе по реакционной кинетической схеме:



После перемешивания смесей в ультразвуковой ванне они наносились тонким слоем на предметное стекло и полимеризовались.

Наночастицы фталоцианинов меди и алюминия были получены лазерной фрагментацией в ацетоне. Подробно механизм их образования описан в Главе 3. Соответствующие спектры экстинкции НЧ фталоцианинов в ацетоне в видимом диапазоне длин волн не имеют отличий в сравнении со спектрами поглощения в воде. Отличия наблюдаются только в ближнем ИК диапазоне и объясняются собственным поглощением соответствующих рабочих жидкостей.

В качестве источника излучения использовался иттербиевый волоконный лазер, работающий на длине волны генерации 1060 - 1070 нм, длительностью импульс 200 нс, частотой повторения импульсов 20 кГц и энергией в импульсе порядка 1 мДж.

Фокусировка лазерного излучения на поверхности мишеней осуществлялась при помощи F-Theta объектива с фокусным расстоянием 207 мм. Для сканирования пучка использовалась система гальвано-оптических зеркал. Изменяя скорость сканирования, можно варьировать число лазерных импульсов, приходящих в единицу поверхности мишени, а также избежать быстрого испарения летучих рабочих жидкостей. Схема экспериментальной установки представлена на Рис. 4.1.

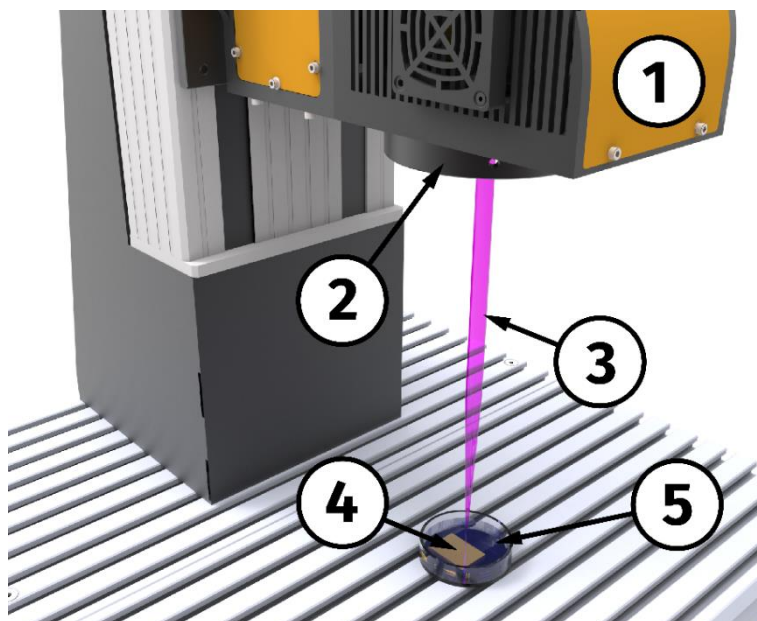


Рис. 4.1. Схема экспериментальной установки по генерации наночастиц золота и серебра в этаноле, ацетоне и хлороформе. 1 – гальвано-оптическая сканаторная головка, 2 – F-Theta объектив, 3 – пучок лазерного излучения, 4 – мишень, 5 – рабочая жидкость (ацетон или этанол)

Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота и серебра, а также полимерных нанокомпозитов на их основе, регистрировались с помощью волоконного спектрометра OceanOptics видимого диапазона. Спектры комбинационного рассеяния нанокомпозитов были получены с использованием спектрометра U1000. Для возбуждения использовался непрерывный аргоновый лазер с длиной волны 514.53 нм. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась с использованием спектрофлуориметра JASCO FP-8300.

4.3. Оптические свойства полимерных нанокомпозитов с наночастицами золота и серебра, полученными лазерной абляцией в жидкости

Типичные спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота, полученных лазерной абляцией золотой мишени в этаноле и хлороформе, представлены на Рис 4.2.

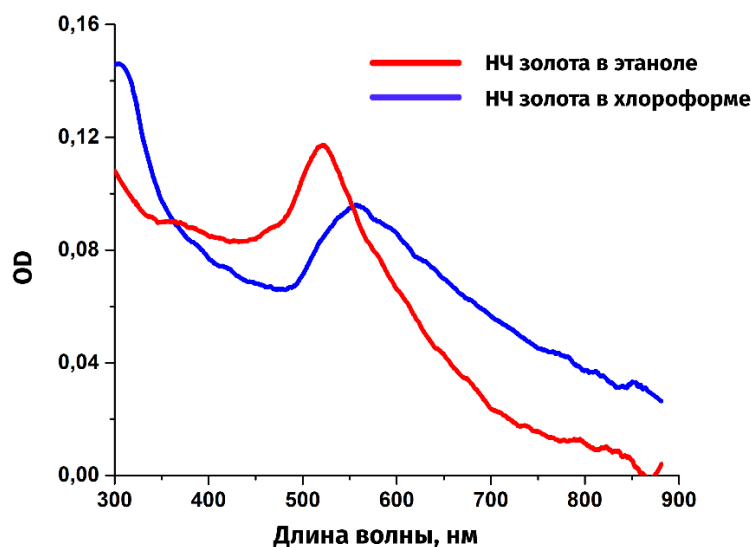


Рис 4.2. Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота в этаноле и хлороформе.

Источник лазерного излучения – иттербиевый волоконный лазер с длиной волны генерации 1060-1070 нм, частотой повторения 20 кГц, длительностью импульса 200 нс.

Оба коллоидных раствора демонстрируют пик плазмонного резонанса, характерный для наночастиц золота, в диапазоне от 520 до 620 нм. Сдвиг пика поглощения обусловлен различными показателями преломления n у этанола и хлороформа в этой области спектра. С увеличением n максимум поглощения на спектре смещается в красную область. Наличие широкого крыла поглощения в красной области спектра у НЧ золота в этих жидкостях свидетельствует о том, что часть наночастиц являются удлинёнными, т.е. имеют отношение продольного размера к поперечному > 1 .

Полученные коллоидные смешивались с насыщенным раствором ПММА в хлороформе. Важно отметить, что ПММА слабо растворим в этаноле. Однако, было замечено, что при смешивании насыщенного раствора ПММА в хлороформе с коллоидным раствором наночастиц золота в этаноле, примерно за сутки происходит полная экстракция НЧ золота в ПММА. После проводилась замена этанола хлороформом, и дальнейшая работа выполнялась уже с раствором ПММА в хлороформе. Такой раствор ПММА с наночастицами золота распределялся по поверхности предметного стекла и высушивался, образуя полимерную нанокомпозитную пленку толщиной порядка 100 мкм.

Спектр поглощения нанокompозита Au-ПММА кардинально отличается от спектров наночастиц в жидкостях. Сопоставление спектров представлено на Рис.4.3.

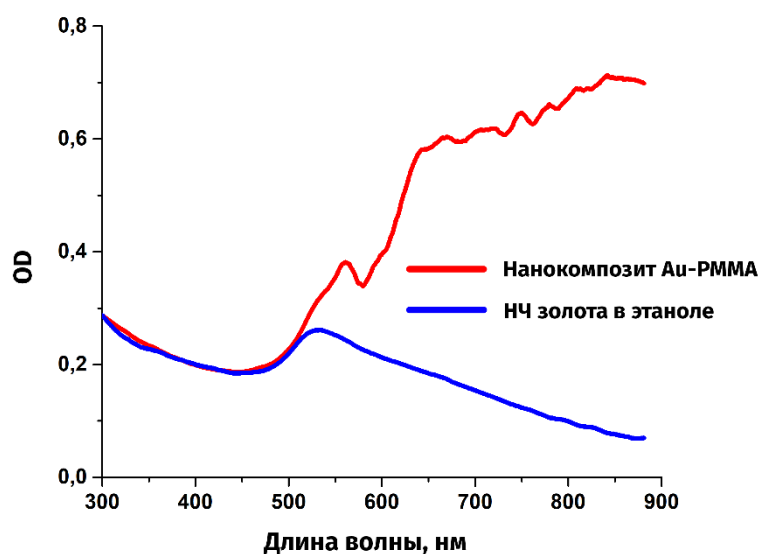


Рис.4.3. Сравнение спектров экстинкции коллоидного раствора наночастиц золота в этаноле и полимерного нанокompозита Au-ПММА.

Полимерный нанокompозит также демонстрирует пик поперечного плазмонного резонанса в области 560 нм. Однако в красной области спектра возникает широкая полоса поглощения, уходящая в ИК диапазон. Согласно литературным данным, наличие полосы поглощения в красном диапазоне спектра наночастиц золота свидетельствует об образовании значительной концентрации удлинённых НЧ золота [173]. Подобные наночастицы характеризуются вторым плазмонным резонансом, т.н. продольным. Его возникновение обусловлено осцилляцией электронов вдоль вытянутых цепочек НЧ. Положение пика продольного плазмонного резонанса зависит от отношения продольного размера наночастицы к поперечному. Чем больше это отношение, тем больше смещение в красную область спектра пика продольного плазмонного резонанса. Наличие широкой полосы поглощения в этой области у нанокompозита на основе ПММА свидетельствует об образовании ансамбля удлинённых наночастиц золота с различным отношением длины к диаметру. Поглощение в области 900 нм соответствует НЧ золота с отношением длины к диаметру порядка 10 [173]. Важно отметить, что продольные осцилляции электронов возможны только при наличии электрического контакта между индивидуальными исходно сферическими наночастицами. Это означает, что полимерная матрица выстраивает наночастицы в цепочки, в которых они соприкасаются с соседними частицами.

Аналогичное влияние полимерной матрицы на степень агрегации наночастиц в составе нанокompозита наблюдается в случае использования полимера ЛФ32. Спектры экстинкции НЧ золота, полученных лазерной абляцией в ацетоне, и нанокompозита этих НЧ с ЛФ32 приведены на Рис. 4.4.

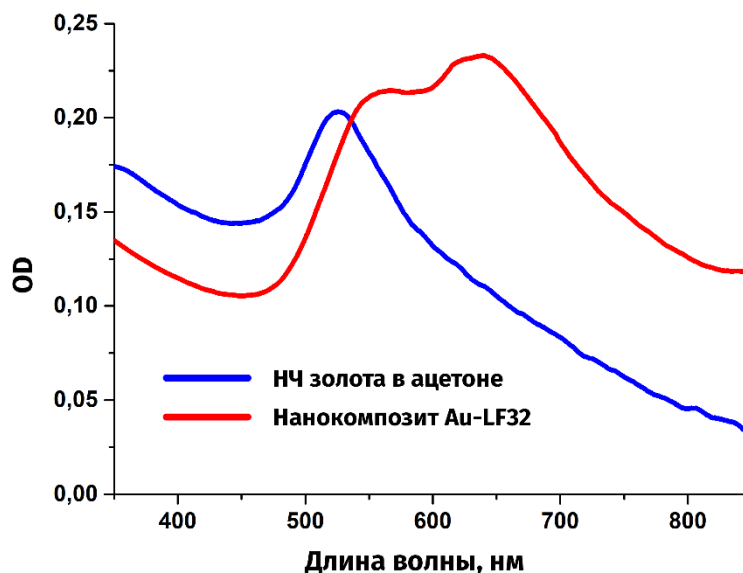


Рис 4.4. Сравнение спектров экстинкции коллоидного раствора НЧ золота в ацетоне и нанокompозита Au-ЛФ32.

Спектр экстинкции коллоидного раствора наночастиц золота в ацетоне имеет максимум в районе 530 нм, что соответствует поперечному плазмонному резонансу у таких наночастиц [99]. Помимо этого, присутствует широкое крыло поглощения в красной области спектра, свидетельствующее о наличии некоторой доли удлиненных наночастиц золота в коллоиде. Эти же наночастицы в нанокompозите с ЛФ32 демонстрируют второй пик плазмонного резонанса вблизи 630 нм, который характерен для удлиненных НЧ золота с отношением длины к диаметру порядка 3.

Несколько иное поведение в составе нанокompозита наблюдается у наночастиц серебра. Спектры экстинкции коллоидного раствора НЧ серебра, полученных лазерной абляцией в ацетоне, и нанокompозита этих наночастиц с ЛФ32 представлены на Рис.4.5. Видно, что спектр коллоидного раствора наночастиц серебра в ацетоне характеризуется пиком плазмонного резонанса вблизи 400 нм, что типично для этих НЧ [99]. Кроме этого пика, в спектре наблюдается поглощение в длинноволновой области, отвечающее удлиненным наночастицам серебра. Напротив, в НЧ серебра в полимерной матрице ЛФ32 не имеют пика поглощения вблизи 400 нм, что можно интерпретировать как объединение наночастиц в крупные цепочки, размер которых

более 100 нм. Спектр соответствующего нанокompозита не имеет особенностей во всей видимой части спектра.

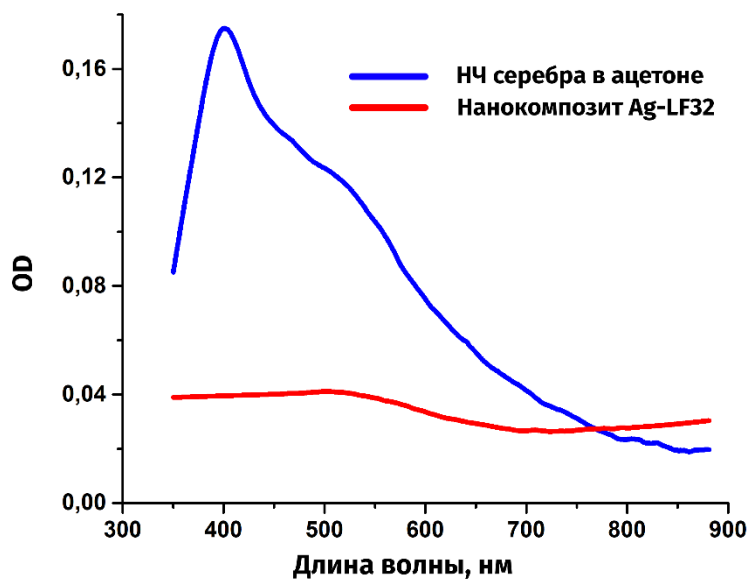


Рис 4.5. Сравнение спектров экстинкции коллоидного раствора НЧ серебра в ацетоне и нанокompозита Ag-ЛФ32.

Металлические наночастицы золота и серебра, в свою очередь, оказывают влияние на полимерные матрицы. Это влияние видно при сравнении спектров комбинационного рассеяния исходных полимеров и нанокompозитов на основе этих полимеров с НЧ. Соответствующие спектры для ПММА и нанокompозита на его основе представлены на Рис.4.6.

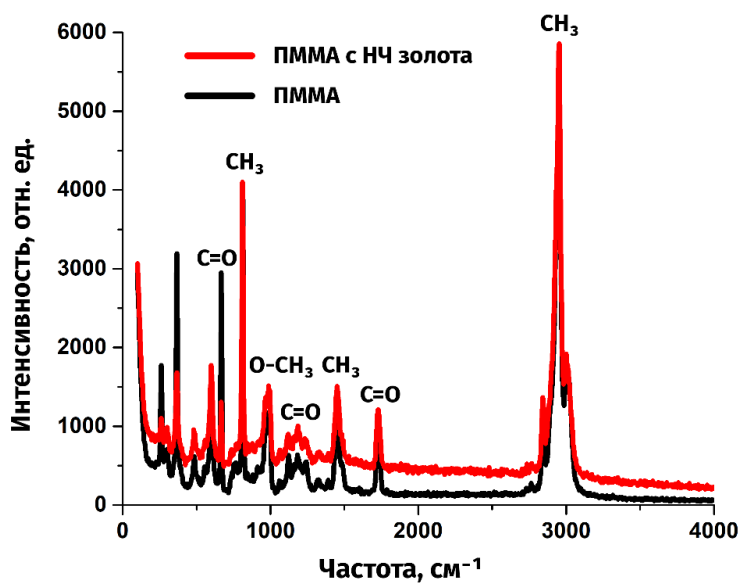


Рис.4.6. Спектры комбинационного рассеяния исходного образца ПММА и нанокompозита ПММА с золотыми наночастицами.

Видно, что никаких новых пиков в спектре КР нанокompозита не появилось, присутствуют только те пики, что и на исходном ПММА. Однако, ряд пиков в низкочастотной области спектра комбинационного рассеяния ПММА в нанокompозите имеет меньшую интенсивность, чем в чистом ПММА. Подобное уменьшение интенсивности в спектре КР свидетельствует о том, что наночастицы золота ослабляют некоторые колебания молекул ПММА. На Рис 4.7. более подробно показана низкочастотная область спектра КР нанокompозита и отмечены пики полимера, на которых происходит подавление частоты золотыми наночастицами.

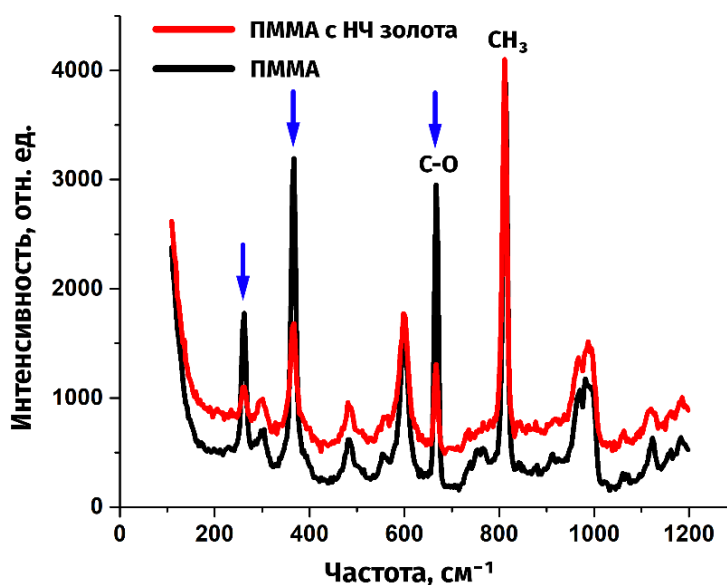


Рис.4.7. Низкочастотная область спектра комбинационного рассеяния исходного ПММА и нанокompозита ПММА с НЧ золота. Стрелками указаны пики полимера, подавленные наночастицами золота

С другой стороны, полимерная матрица оказывает влияние на внедренные в нее наночастицы. Это следует из приведенных ранее спектров экстинкции нанокompозитов. Непосредственно в процессе застывания полимера с наночастицами происходит формирование удлиненных НЧ с большим отношением длины к диаметру.

Несколько иная картина наблюдается в случае использования полимера ЛФ32. Ниже, на Рис.4.8., представлен спектр комбинационного рассеяния этого полимера и нанокompозита на основе ЛФ32 с наночастицами золота, полученными лазерной абляцией в ацетоне.

Видно, что исходные пики КР полимера ЛФ32 в нанокompозите имеют большую амплитуду. Это можно приписать усилению комбинационного рассеяния (т.н. эффект гигантского комбинационного рассеяния, ГКР, SERS) на наночастицах золота в составе нанокompозита [174,175]. Пики, которых происходит усиление сигнала, отмечены буквой S.

Помимо этого, присутствуют два пика, соответствующие разупорядоченному углероду [176], и отмеченные буквой С.

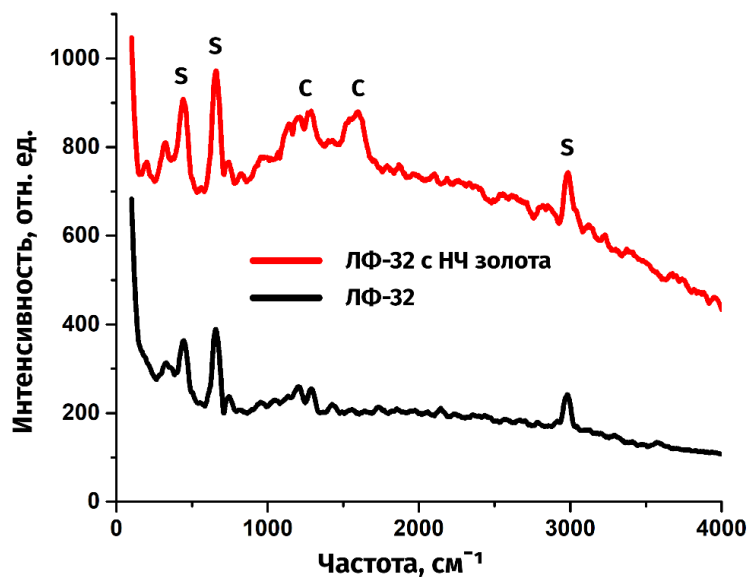


Рис 4.8. Спектры комбинационного рассеяния исходного полимера ЛФ32 и нанокompозита ЛФ32 с наночастицами золота.

На Рис 4.9. представлено сравнение спектров комбинационного рассеяния исходного ЛФ32 и нанокompозита на основе этого полимера с наночастицами серебра, полученными лазерной абляцией в ацетоне.

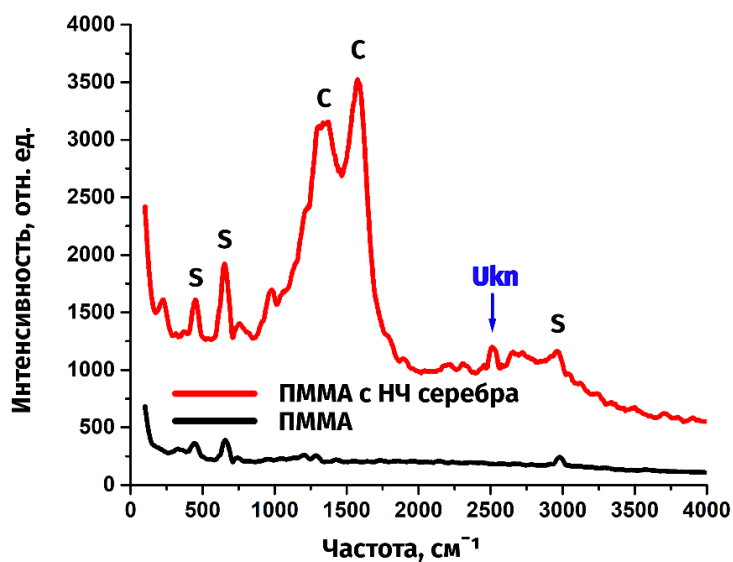


Рис. 4.9. Спектры комбинационного рассеяния исходного полимера ЛФ32 и нанокompозита ЛФ32 с наночастицами серебра.

Как видно из Рис. 4.9., в спектре КР нанокompозита ЛФ32 с НЧ серебра доминируют два пика, также относящиеся к разупорядоченному углероду. Эти пики видны также и на спектре КР

нанокompозита с наночастицами золота (Рис. 4.8.), но имеют меньшую амплитуду. Образование углерода, по всей видимости, происходило при лазерной абляции серебряной и золотой мишеней в жидком ацетоне [177,178]. Остается неясным, почему при абляции серебра в ацетоне углерода образуется больше, чем при абляции золота. С другой стороны, большая амплитуда пиков углерода может быть связана с тем же усилением его сигнала КР на наночастицах серебра. Спектр КР нанокompозита с наночастицами серебра демонстрирует пик в районе 2500 см^{-1} (отмечен Ukn), который отсутствует в спектре исходного полимера ЛФ32.

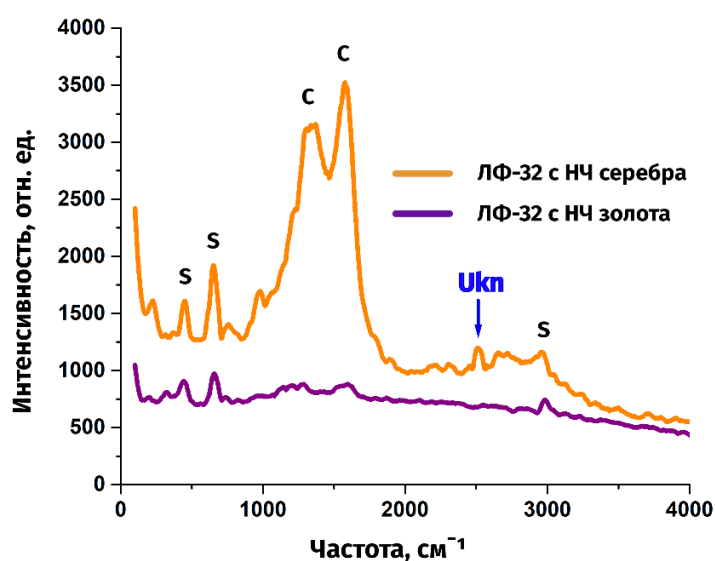


Рис. 4.10. Сравнение спектров комбинационного рассеяния нанокompозитов ЛФ32 с наночастицами золота и серебра.

Из сопоставления спектров комбинационного рассеяния двух нанокompозитов (Рис.4.10.) видно, что усиление сигнала КР на наночастицах серебра больше, нежели на НЧ золота. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наночастицы металлов, генерируемые лазерной абляцией в ацетоне, по-разному влияют на полимерную матрицу ЛФ32.

4.4. Оптические свойства полимерных нанокомпозитов с наночастицами фталоцианинов меди и алюминия, полученными методом лазерной фрагментации в ацетоне

На первом этапе методом лазерной фрагментации в ацетоне были сгенерированы наночастицы фталоцианина алюминия и меди. Как упоминалось ранее, ацетон был выбран в качестве рабочей жидкости, поскольку является растворителем для фторсодержащей полимерной матрицы. Также стоит отметить тот факт, что используемые гетероциклические соединения не растворимы в ацетоне, как и в воде, однако практически сразу погружаются в рабочую жидкость, т.е. смачиваются быстрее, нежели в случае использования в качестве рабочей жидкости воды MQ. Сравнение спектров экстинкции коллоидных растворов НЧ фталоцианинов алюминия и меди со спектрами полимерных нанокомпозитов (матрица из ЛФ32) на их основе, а также их морфология после 10 минутной лазерной экспозиции представлена на Рис.4.11 и 4.12.

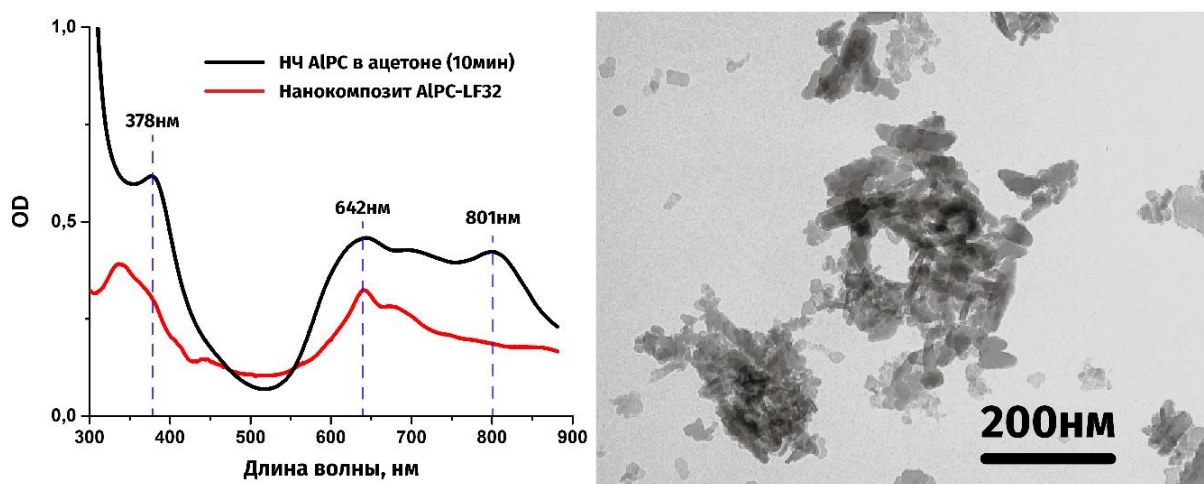


Рис.4.11 Спектры экстинкции исходных НЧ фталоцианина алюминия и полимерного нанокомпозита AlPC-ЛФ32. Внешний вид НЧ фталоцианина алюминия представлен на изображении с ПЭМ. Время лазерной фрагментации составляло 10 минут. Источник лазерного излучения – иттербиевый волоконный лазер с длиной волны генерации 1060-1070 нм, частотой повторения 20 кГц, длительностью импульса 100 нс.

Оба коллоидных раствора в ацетоне демонстрируют наблюдаемые ранее характерные пики поглощения в УФ и красной областях спектра. Анализ ПЭМ-изображений фрагментированных наночастиц фталоцианинов также не выявляет новых особенностей. (Рис.4.11 и 4.12.). Однако видно, что в составе полимерной матрицы ЛФ32 поведение молекулярных стэков ФЦ алюминия и меди изменяется. Наблюдается подавление пика в области 800 нм и сужение пика в районе 642 нм в спектре экстинкции нанокомпозита AlPC-ЛФ32 (Рис.4.11). Спектр поглощения композит CuPC-ЛФ32 демонстрирует похожее поведение. Характерной общей особенностью этих спектров является снижение интенсивности сигнала в

области 400 нм, соответствующей электронным переходам между изоиндольными кольцами в молекуле фталоцианина (пик Soret).

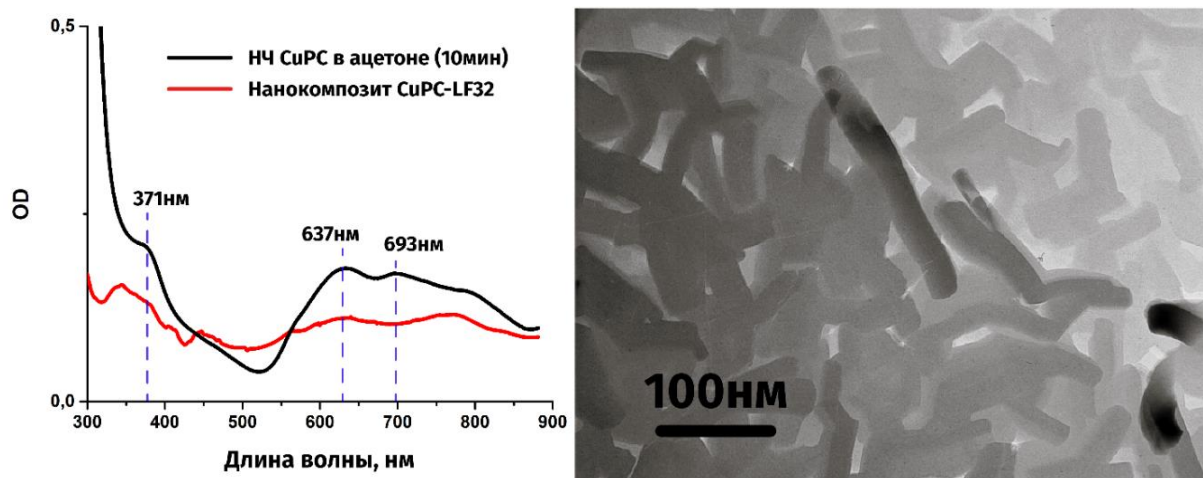


Рис.4.12 Спектры экстинкции исходных НЧ фталоцианина меди и полимерного наноккомпозита CuPC-ЛФ32. Внешний вид НЧ ФЦ меди представлен на изображении с ПЭМ. Время лазерной фрагментации составляло 10 минут. Источник лазерного излучения – иттербиевый волоконный лазер с длиной волны генерации 1060-1070 нм, частотой повторения 20 кГц, длительностью импульса 100 нс.

В дальнейшем проводились исследования фотолюминесценции как исходных коллоидных растворов наночастиц ФЦ алюминия и меди, так и полимерных наноккомпозитов на их основе. Изменения в спектрах люминесценции исследуемых в настоящем разделе объектов представлены на Рис.4.13 и 4.14. На Рис.4.15 представлен спектр люминесценции исходного полимера в зависимости от выбранной длины волны возбуждения. Во всех случаях измерения проводились в диапазоне длин волн 720 – 860 нм. Выбор подобного интервала обусловлен наличием у полимера ЛФ32 собственной люминесценции в области 650 -710 нм. Возбуждение осуществлялось в диапазоне 440 – 530 нм с шагом 5 нм.

Видно, что в спектрах люминесценции коллоидных растворов обоих фталоцианинов наблюдаются области флуоресценции с максимумами в районе 745 нм (Рис.4.13, 4.14) и 820 нм (Рис.4.14) при возбуждении на 490 нм. Как упоминалось ранее, поглощение в этой области (600 – 800 нм) соответствует электронным переходам между изоиндольными кольцами и центральным атомом в молекуле фталоцианина. Иное поведение наночастицы ФЦ демонстрируют в составе наноккомпозита на основе полимера ЛФ32. В первом случае, в спектре люминесценции у НЧ ФЦ алюминия (Рис.4.13), заметно увеличение интенсивности сигнала при возбуждении в диапазоне 490 – 530 нм, не наблюдавшееся в коллоидном растворе. В случае НЧ ФЦ меди наблюдается смещение одного пика люминесценции (в районе 745 нм) в коротковолновую область, а также подавление интенсивности сигнала другого пика (в области 820 нм) (Рис.4.14). Как и в случае синтеза наноккомпозитов с металлическими НЧ золота и

серебра, полимерная матрица, по-видимому, оказывает влияние на внедренные в неё кристаллические наночастицы фталоцианинов меди и алюминия.

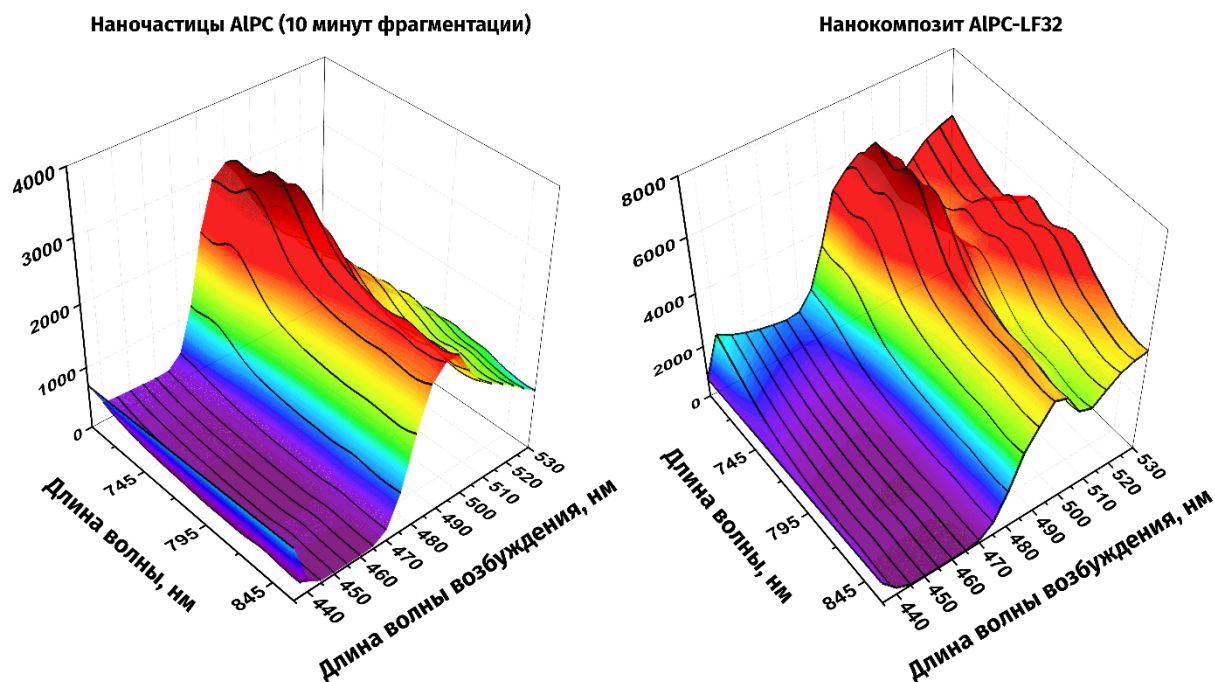


Рис.4.13 Карта люминесценции НЧ ФЦ алюминия в коллоидном растворе (слева) и в составе полимерного наноккомпозита ЛФ32 (справа). Возбуждение осуществлялось в диапазоне 440 – 530 нм с шагом 5 нм.

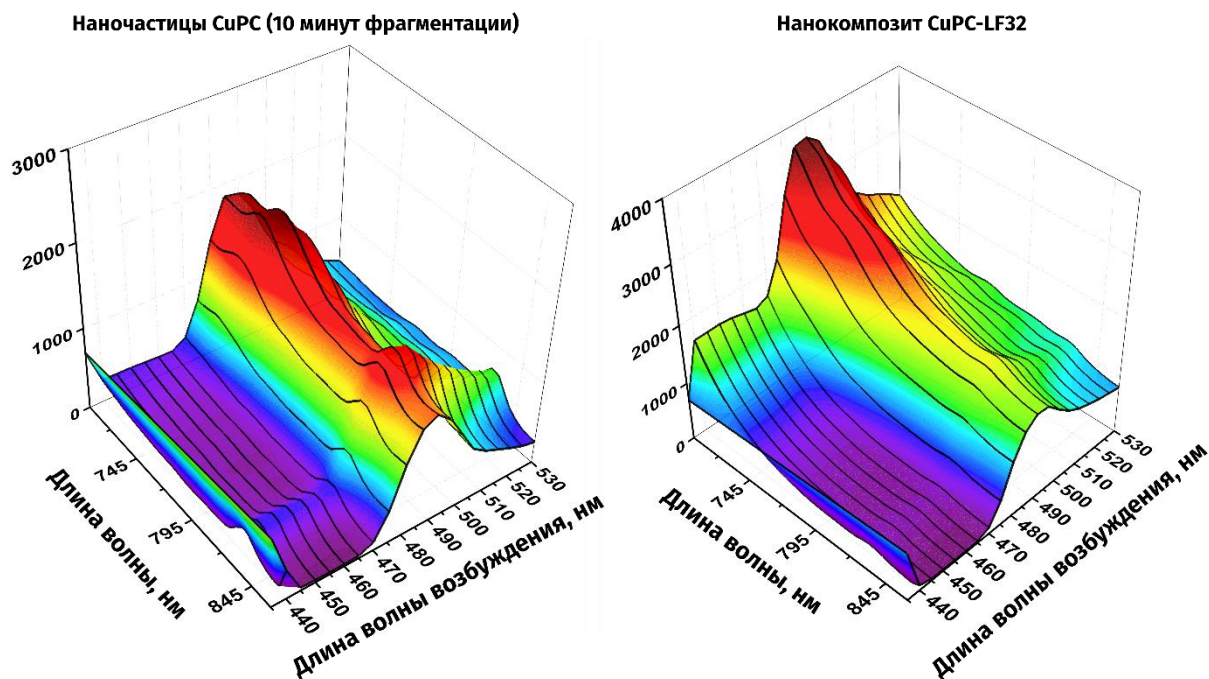


Рис.4.14 Карта люминесценции НЧ ФЦ меди в коллоидном растворе (слева) и в составе полимерного наноккомпозита ЛФ32 (справа). Возбуждение осуществлялось в диапазоне 440 – 530 нм с шагом 5 нм.

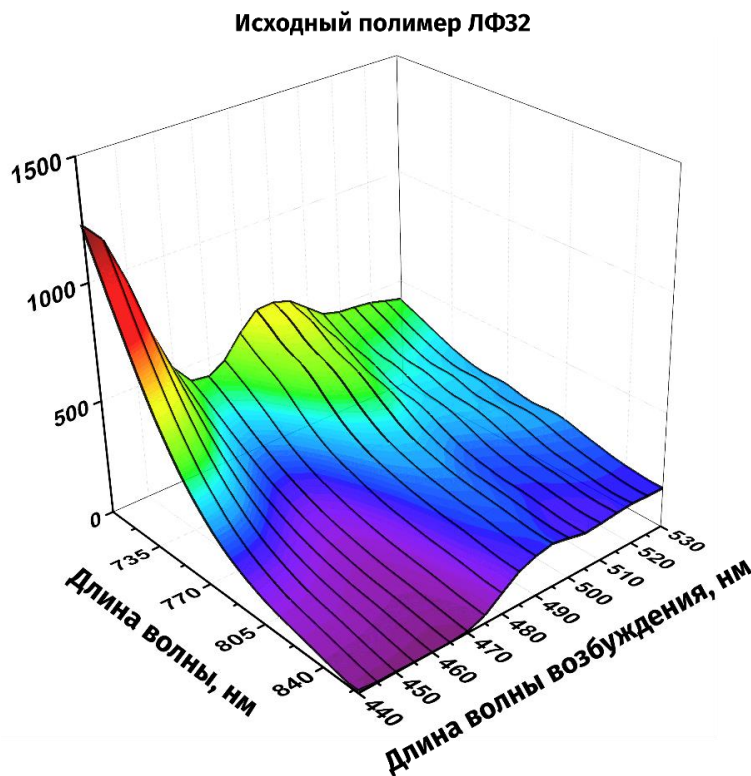


Рис.4.15 Карта люминесценции исходного полимера ЛФ32. Возбуждение осуществлялось в диапазоне 440 – 530 нм с шагом 5 нм.

Дополнительную информацию о поведении кристаллических наночастиц ФЦ в полимерной матрице возможно получить исследуя спектры комбинационного рассеяния соответствующих нанокомпозитов. На Рис.4.16 представлено сравнение спектров КР исходного полимера ЛФ32 и композитных полимерных пленок с НЧ ФЦ алюминия и меди, полученных лазерной фрагментацией в ацетоне в течение 10 минут.

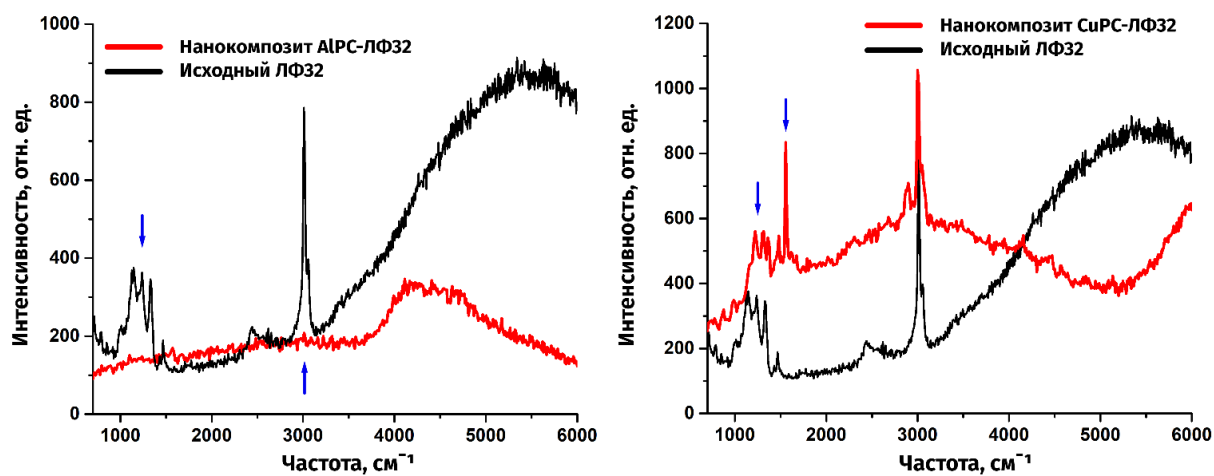


Рис.4.16 Спектры КР исходного полимера ЛФ32 и нанокомпозитов АІРС-ЛФ32 (слева) и СuРС-ЛФ32 (справа). Длина волны возбуждение 532 нм.

Как видно из Рис.4.15, исходный полимер демонстрирует сильную люминесценцию начиная с 3500 см^{-1} . Подобная особенность связана с выбором длины волны возбуждения. Тем не менее, заметно влияние наночастиц ФЦ на полимерную матрицу. В случае нанокompозита AlPC-ЛФ32, наблюдается полное подавление колебаний в низкочастотном диапазоне ($1000 - 1600\text{ см}^{-1}$), а также в области $2800 - 3000\text{ см}^{-1}$ в сравнении с исходным полимером. Другими словами, кристаллические НЧ ФЦ алюминия инициируют процесс перестройки молекулярной структуры ЛФ32 в нанокompозите. Кроме того, в спектре КР нанокompозита присутствует сигнал в области $4000 - 5500\text{ см}^{-1}$ ($675 - 750\text{ нм}$) по всей видимости относящийся либо к остаточной люминесценции исходного полимера, либо к люминесценции наночастиц ФЦ алюминия в структуре полимерного нанокompозита.

Иное поведение демонстрирует спектр КР нанокompозита CuPC-ЛФ32. Видно, что исходные пики полимера ($1000 - 1500\text{ см}^{-1}$ и 3000 см^{-1}) имеют бóльшую амплитуду в нанокompозите. Подобный эффект может приписать усилению комбинационного рассеяния на НЧ ФЦ меди. Похожее поведение демонстрировали наночастицы золота, генерируемые лазерной абляцией в ацетоне, в составе полимерного нанокompозита Au-ЛФ32. Также в спектре КР нанокompозита CuPC-ЛФ32, в диапазоне $5500 - 6000\text{ см}^{-1}$ ($758 - 787\text{ нм}$), присутствует сигнал, отвечающий, по всей видимости, люминесценции НЧ фталоцианина меди в полимерной матрице.

4.5. Анализ результатов

Анализ спектров экстинкции, а также спектров комбинационного рассеяния позволяет сделать вывод о том, что обе исследуемые полимерные матрицы (ПММА и LF-32) объединяют внедренные наночастицы в соответствующие нанокомпозиты. При этом, наночастицы не включаются непосредственно в структуру полимерных цепочек, а полимерная матрица «обволакивает» наночастицы. Подобный вывод обусловлен размерами исследуемых объектов: средний размер молекулы ПММА составляет $\sim 3 - 5$ нм (по данным разных источников), в то время как средний размер наночастиц колеблется в диапазоне $50 - 150$ нм. Схематично процесс образования удлинённых цепочек наночастиц в структуре нанокомпозита представлен на Рис.4.16 на примере ПММА и золотых НЧ.

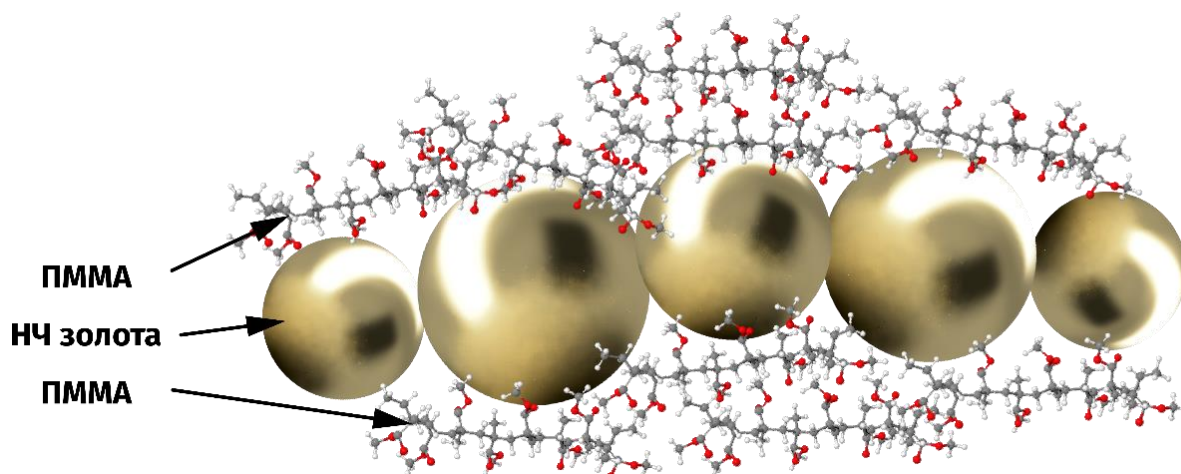


Рис. 4.16. Схема объединения наночастиц золота в полимерной матрице ПММА при синтезе полимерного нанокомпозита.

Подобная агрегация наночастиц сопровождается изменениями в спектрах экстинкции путем смещения положения пика плазмонного резонанса соответствующих металлических НЧ, а также появлением дополнительного крыла поглощения в красной области спектра (Рис.4.3 - 4.5). Спектры поглощения наночастиц фталоцианинов алюминия и меди также демонстрируют нетипичное поведение в составе полимерных нанокомпозитов АІРС-ЛФ32 и CuPC-ЛФ32 (Рис.4.11 - 4.12). Анализ представленных спектров экстинкции полимерных нанокомпозитов показывает, что полимерные матрицы изменяют морфологию включенных в неё НЧ в сравнении с исходной. В процессе полимеризации матрица выстраивает наночастицы золота и серебра в удлинённые цепочки с бóльшим соотношением сторон. Похожий эффект наблюдался в процессе синтеза нанокомпозитов при лазерной абляции золотой мишени в расплавах солей [179,180]. Авторы регистрировали изменения в спектрах экстинкции нанокомпозита Au-NaNO₃ в процессе его остывания с 350°C до комнатной температуры и

последующего затвердевания. Согласно эволюции спектров поглощения, в процессе застывания расплава НЧ золота агрегируют в большие кластеры. При этом, они частично распадаются после растворения нанокompозита в воде, однако в ряде случаев наблюдается эволюция морфологии из сферической в многогранную. Подобный эффект может быть объяснен высоким давлением на наночастиц золота расплава соли при его затвердевании (Рис.4.17).

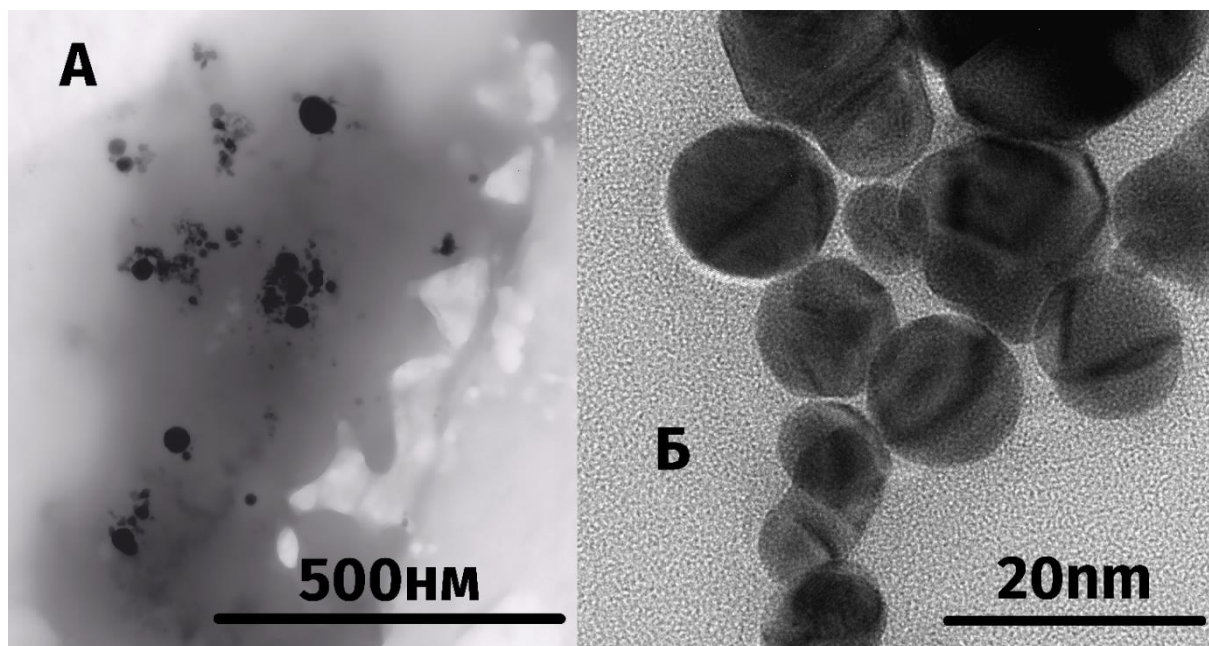


Рис. 4.17. ПЭМ изображение наночастиц золота, генерируемых лазерной абляцией в расплаве NaNO_3 : в составе затвердевшего нанокompозита $\text{Au}-\text{NaNO}_3$, и после промывки водой.

Поведение кристаллических наночастиц фталоцианинов алюминия и меди в полимерной матрице ЛФ32 также отличается от такового в коллоидной системе. Согласно авторам [181], температура и полярность растворителя оказывают значительное влияние на изменения в спектрах поглощения и флуоресценции. Также, авторы [182] представили результаты исследования, в котором похожие изменения в спектрах поглощения объясняются образованием димéров, сложных молекулярных структур. Подобные структуры характеризуются смещениями пиков поглощения от своих типичных положений. Несмотря на то, что в этих работах речь идет о тетрасульфонате и хлориде фталоцианина алюминия, т.е. о заведомо композитном соединении ФЦ, изменения в их спектрах поглощения имеют общие особенности с результатами, представленными на Рис.4.13 и 4.14 настоящей Главы. По всей видимости, полимерная матрица объединяет кристаллические стэки фталоцианинов алюминия и меди в сложные молекулярные структуры, в результате чего наблюдаются изменения в спектрах поглощения синтезируемых полимерных нанокompозитов $\text{AlPC}-\text{ЛФ32}$ и $\text{CuPC}-\text{ЛФ32}$.

Кроме того, важно отметить, что согласно данным с рентгенофазового анализа, представленных в предыдущей Главе 3, при лазерной фрагментации исходного микропорошка фталоцианина меди образуется моноклинная β -модификация фталоцианина меди. Согласно результатам, представленным в работах [183–186], оптические свойства органических материалов, в частности, фталоцианинов, весьма чувствительны к незначительным структурным изменениям. Исходя из этого, в случае α – или иной модификации кристаллических наночастиц, а также выборе другой полимерной матрицы, спектры поглощения и КР имели бы отличный от представленных в настоящей Главе вид.

В свою очередь наночастицы, генерируемые при воздействии лазерного излучения, влияют на полимерную матрицу. Этот вывод следует из анализа спектров комбинационного рассеяния соответствующих нанокомпозитов, а также их сравнения со спектрами исходных полимеров (Рис.4.6 – 4.9 и 4.16). В одном случае наблюдается полное или частичное подавление ряда низкочастотных колебаний молекул полимерной матрицы в нанокомпозите (Au-ПММА, AlPC-ЛФ32), а в другом – наоборот, усиление сигнала в областях спектра, соответствующих исходному полимеру (Ag-ПММА, Au-ЛФ32 и CuPC-ЛФ32).

Отдельно стоит отметить наличие флуоресценции, наблюдаемой как у коллоидных растворов НЧ фталоцианинов алюминия и меди, так и у полимерных нанокомпозитов на их основе (Рис.4.13 - 4.16). В работе [185] приводятся результаты по влиянию различных растворителей на оптические свойства ФЦ меди. Важно отметить, что речь идет о молекулярной форме фталоцианина, т.е. его отдельных молекулах, растворенных в рабочей жидкости. Авторами было показано, что изменения в спектрах поглощения возникают в результате $\pi - \pi$ – взаимодействия между соседними изоиндольными кольцами молекулы ФЦ (между высшими занятыми (ВЗМО) и низшими вакантным (НВМО) молекулярными орбиталями), при этом центральный атом металла не вносит существенного вклада. При этом необходимый для наблюдения люминесценции переход ВЗМО $\rightarrow$ НВМО запрещен правилами симметрии при использовании любого растворителя. Однако, в настоящей работе исследовались коллоидные растворы кристаллических наночастиц фталоцианинов, молекулярных стэков, генерируемых в процессе лазерной фрагментации в ацетоне, который не является растворителем для данного вещества. По всей видимости, в подобной конфигурации молекул ФЦ распределение молекулярных орбиталей в стэке будет отличаться от единичных молекул, вследствие чего возможно существование ВЗМО $\rightarrow$ НВМО перехода и наблюдение люминесценции. Также, в работе [187], авторы сообщают об активации люминесценции наночастиц ФЦ алюминия путем добавления биологически совместимых ПАВов. Утверждается, что коллоидный раствор кристаллических наночастиц фталоцианинов не люминесцирует. Однако, согласно Рис.4.13 и

4.14, а также результатам спектроскопии КР, флуоресценция в ближнем ИК диапазоне присутствует, более того, положение её пика в спектре совпадает с результатами, представленными в других работах [188–191]

Интересной является перестройка молекулярной структуры у полимерного нанокомпозита CuPC-ЛФ32 (Рис.4.16). При длине волны возбуждающего излучения в 532 нм отчетлива видна люминесценция исходного полимера (диапазон $3200–6000\text{ см}^{-1}$). Однако, спектр КР нанокомпозита с НЧ ФЦ меди демонстрирует собственную люминесценцию, положение пика которого (781 нм) близко по расположению к пику люминесценции, представленному на Рис.4.14. Кроме того, включение наночастиц фталоцианина в полимерную матрицу, по всей видимости, подавляет собственную люминесценцию исходного полимера.

4.6. Выводы к Главе 4

В настоящей Главе экспериментально исследованы оптические свойства полимерных нанокомпозитов, синтезированных при смешивании полимерных матриц ПММА и ЛФ-32, находящихся в жидкой фазе, и наночастиц, генерируемых при воздействии инфракрасного лазерного излучения наносекундного диапазона длительностей.

Показано, что полимерная матрица изменяет морфологию металлических наночастиц в структуре нанокомпозита путем выстраивания их в удлиненные цепочки. Помимо этого, установлено, что наночастицы оказывают влияние на полимерную матрицу. В одном случае в спектрах комбинационного рассеяния регистрируется частичное или полное подавление ряда низкочастотных колебаний полимера, а в другом наблюдается значительное усиление амплитуды исходных пиков комбинационного рассеяния полимера в составе нанокомпозитов. Подобный эффект обуславливается изменением молекулярной структуры полимерной матрицы.

Во второй части главы представлены результаты по исследованию оптических свойств полимерных пленок с кристаллическими наночастицами фталоцианинов алюминия и меди. Впервые продемонстрирована флуоресценция таких наночастиц, причем как в коллоидной системе, так и в составе полимерного нанокомпозита.

Глава 5. Синтез углеродных нанокompозитов при лазерном облучении границы раздела стекло-толуол

5.1. Введение к Главе 5

Углеродные наноматериалы, такие как одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (SWCNT и MWCNT), графен и его оксид, наноалмазы, а также углеродные наночастицы, представляются перспективными объектами для исследований. Подобный интерес обусловлен уникальной структурой, большой площадью поверхности, электропроводностью, химической инертностью, биосовместимостью, механической и термической стабильностью [192–194]. Важным для физики функциональных наноматериалов является изучение не только свойств отдельных наноразмерных углеродных объектов, но и их взаимодействия с различными материалами и веществами, например, в составе нанокompозитов. Нанокompозиты такого типа могут служить идеальными износостойкими покрытиями благодаря своему составу, высокой твердости и низкому коэффициенту трения. Потенциальные применения включают машиностроение (армирование и упрочнение различных компонентов и узлов, работающих в экстремальных условиях), медицину (разработка биосовместимых покрытий), микроэлектронику и другие области [195–198].

Одной из важнейших форм аморфного углерода является алмазоподобная модификация, состоящая из смеси sp^3 и sp^2 аллотропов. Подобные гидрогенизированные углеродные пленки обладают исключительной твердостью ($4000 - 5000 \text{ кг/мм}^2$), химической инертностью, теплопроводностью, износостойкостью ($1,6 \cdot 10^{-9} \text{ мм}^3/\text{мН}$), низкими коэффициентами трения ($0,1 - 0,2$) и перестраиваемой шириной запрещенной зоны [199–201].

Наиболее распространенным и исследованным методом создания алмазоподобных (DLC) покрытий в настоящее время является импульсное лазерное осаждение (PLD). Мощное импульсное лазерное излучение фокусируется на углеродосодержащей мишени в вакуумной камере, благодаря чему происходит ее испарение в плазменном факеле. Испаряющийся материал попадает на подложку (например, пластинку кремния), расположенную на определенном расстоянии от мишени. Одной из важнейших характеристик осажденных пленок является присутствие в них определенных аллотропных модификаций углерода – sp^3 и sp^2 . Первый тип связи атомов углерода в структуре покрытия соответствует метастабильной алмазной фазе, а второй – стабильному графиту. Их процентное соотношение в напыляемой пленке может варьироваться в широких пределах в зависимости от экспериментальных параметров и внешних условий [202]. Процесс осаждения может происходить как в сверхвысоком вакууме, так и в присутствии фоновых газов [199,203]. С увеличением плотности осаждаемой пленки наблюдается

переход от аморфного углерода (a - C) к алмазоподобному и тетраэдрическому аморфному углероду (ta - C) [204].

Помимо импульсного лазерного осаждения существует технология синтеза алмазоподобных пленок при помощи ионизированного газа. Такая методика основана на локализованном зажигании дуговой плазмы в условиях вакуума и называется методом термоэлектронной вакуумной дуги (TVA). Среди техник нанесения тонкослойных покрытий методом вакуумного осаждения, при этом характеризующихся высокой чистотой, минимальной шероховатостью и хорошей адгезией к подложкам, термоэлектронная дуга является самым перспективным и подходящим. Это обусловлено универсальностью метода, возможностью работать сразу с несколькими плазменными дугами, от разных источников и на разных материалах в одной камере [205]. Однако, необходимость использования барокамеры и источников высокого напряжения, а также высокотехнологичная и сложная реализация процесса синтеза тонких пленок подобным образом заставляет обратиться к более простым техникам осаждения.

Также известны работы по синтезу и модификации различных аллотропных состояний углерода с использованием лазерного излучения. В частности, авторы [206] использовали первую гармонику пикосекундного Nd:YAG лазера для восстановления оксида графита до графена. Подобный подход позволил создать электро- и теплопроводящие графеновые домены в изолированной подложке из графитного оксида. В [207] показано, что лазерное разложение карбида кремния может приводить к образованию множества графеновых структур в зависимости от времени и мощности излучения. В частности, облучение микрочастиц карбида при условиях, близких к окружающим, приводит к образованию на их поверхности многослойных эпитаксиальных пленок графита. По мере увеличения времени экспозиции постепенно растет толщина графитного слоя, который в конечном итоге преобразуется в трехмерную графеновую пену (GF).

Как было сказано ранее, импульсное лазерное осаждение широко изучено и является эффективным методом выращивания тонких пленок с различной стехиометрией. Однако, постепенно увеличивается интерес к более простым технологиям лабораторного производства углеродных композитов и материалов, в том числе и наноалмазов. В частности, в астрофизике, где существует потребность в быстром синтезе и исследовании оптических свойств таких наноалмазов, поскольку они являются модельными объектами для изучения состава меж- и околозвездных пространств [208]. Одним из таких методов является лазерная абляция в жидкости, сочетающая в себе преимущества классического PLD и так называемой «мягкой» химии, которая характеризуется реакциями при температуре окружающей среды в открытых

сосудах. Известно, что эта методика позволяет синтезировать материалы, требующие высокого давления для формирования, например наноалмазы [209,210]. В общем случае, при достаточно высокой интенсивности лазерного излучения на поверхности мишени, возникает расплав, который диспергируется в рабочую жидкость. При этом, на границе раздела мишень-жидкость образуется область высокого давления. Также, сама жидкость ограничивает расширение и движение плазмы, что приводит к дальнейшему повышению давления на границе раздела.

Авторы [211] исследовали процесс синтеза наноалмазов при лазерной абляции мишени из пиролитического графита с использованием третьей гармоники Nd:YAG лазера (355 нм, 5 нс, 10 Гц) в воде. Была показана зависимость кинетики роста алмазных структур, внедренных в sp^2 углерод, от плотности плазмы и концентрации диуглерода в плазменном факеле в процессе абляции. При этом установлено, что граница равновесной фазы между графитом и алмазом находится в области 10 - 15 ГПа и ~ 4500 К, и обусловлена термодинамической неустойчивостью. Мониторинг процесса посредством монохроматора (временное разрешение 5 нс) выявил, что наноалмазы образуются в достаточно узком временном диапазоне, на самой ранней стадии формирования плазменного факела. Такой интервал ограничен длительностью ударной волны, индуцированной лазерным импульсом. Впоследствии давление становится слишком низким, в результате чего возможно формирование только sp^2 модификации углерода либо органических соединений.

Похожие результаты представлены в работе [210], в которой графитовая мишень, помещенная в воду, облучалась второй гармоникой Nd:YAG лазера (532 нм, 15 нс) при нормальных условиях. Оптическая эмиссионная спектроскопия, проводимая в процессе абляции, показала присутствие атомов водорода, кислорода и углерода в плазменном факеле. Авторы полагают, что ОН – группы, образованные в процессе облучения, играют ключевую роль в синтезе наноалмазов на поверхности графитовой мишени. Подобные выводы обусловлены сравнением механизма формирования sp^3 фракции при лазерной абляции с процессами, наблюдаемыми при химическом осаждении из газовой среды (CVD) [212]. Также важно отметить, что анализ состава продуктов абляции продемонстрировал выход наноалмазных частиц в районе 5 – 7 %, оставшаяся часть – это частицы графита. При этом в обоих исследованиях времена облучения мишени составляли порядка 2х часов. Кроме того, не удавалось контролировать размер полученных алмазных фракций, что по всей видимости, связано с неверно подобранными параметрами лазерного излучения.

Глава 5 посвящена экспериментальному исследованию морфологии и аллотропного состава углеродных нанокомпозитов, осаждаемых на стеклянную подложку при лазерном облучении ароматического углеводорода (толуола).

5.2. Техника эксперимента

Осаждение углерода из жидкого толуола (метилбензол, C_7H_8) на стеклянную подложку осуществлялось при помощи интенсивного лазерного излучения ИК диапазона. Кювета с толуолом облучалась импульсным иттербиевым волоконным лазером, работающем в диапазоне длин волн 1060 – 1070 нм с частотой 20 кГц длительностью импульса 100 нс. Плотность энергии лазерного излучения в жидкости составляла порядка 6 – 7 Дж/см². Процесс облучения границы раздела жидкость – стекло сопровождается интенсивным образованием пузырьков газа. Их размер увеличивается до 100 – 200 мкм на расстоянии около 1 – 2 мм от поверхности стекла. Для обеспечения эффективного удаления этих пузырьков из зоны осаждения, лазерное излучение заводилось в кювету снизу при помощи двух диэлектрических зеркал. Таким образом, газ покидал рабочую область естественным образом, не препятствуя поглощению и осаждению углерода. Схема экспериментальной установки представлена на Рис.5.1.

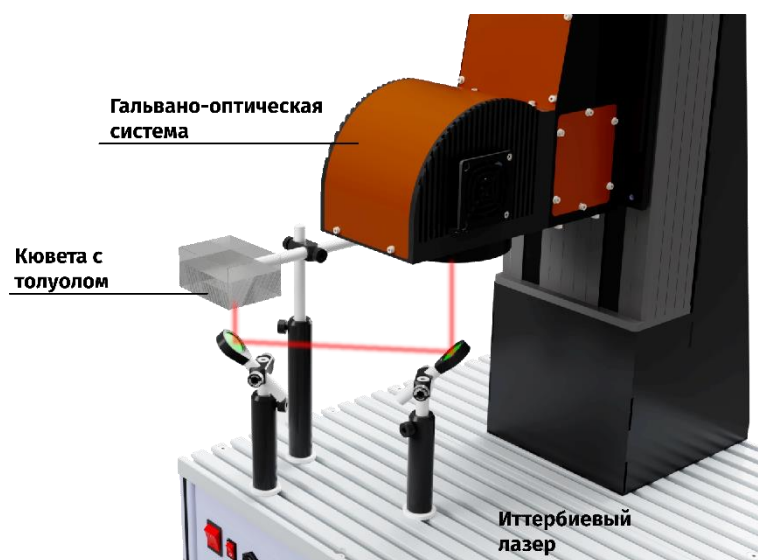


Рис.5.1. Схема экспериментальной установки по лазерному осаждению углерода из жидкого толуола.

Фокусировка излучения осуществлялась F-Theta объективом непосредственно на границу раздела стекло-жидкость, обеспечивая однородность плотности энергии на всей облучаемой поверхности. Для перемещение лазерного пучка использовалась гальвано-оптическая зеркальная система. Поиск оптимальных параметров лазерного излучения показал, что наиболее стабильный и повторяющийся результат достигается при энергии в импульсе ~ 0,5 мДж. Превышение этого порогового значения приводит к необратимым изменениям структуры стеклянной подложки и окончанию процесса осаждения.

Для определения скорости образования углеродной пленки, а также зависимости её толщины от количество поглощенной энергии, лазерный пучок перемещался по матрице из

точек, в каждой из которых поглощалось определенное число импульсов. Количество импульсов, приходящих в одну точку, задавалось программно-аппаратным комплексом лазера. Диаметр каждой точки в матрице эквивалентен размеру перетяжки лазерного пучка в фокусе и составляет ~ 70 мкм. Расстояние между точками составляло 250 мкм. Количество импульсов, приходящих в одну точку, подбиралось экспериментально, и в итоге были выбраны следующие значения – 10, 100, 1000, 5000 и 10000. Крайние значения не вносят существенного вклада, поскольку при 10 импульсах количества энергии явно недостаточно для инициации процесса осаждения, а при максимальном количестве энергии, поглощенной в точечной области, происходит разрушение стеклянной подложки.

Состав полученных углеродных покрытий, а также исходного углерода, образовавшегося в процессе лазерного разложения ароматического углеводорода, исследовался при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния на спектрометре U1000. Для возбуждения использовался непрерывный аргоновый лазер с длиной волны 457,9 нм. Толщина и морфология поверхности углеродных нанокompозитов определялась методами атомно – силовой микроскопии (АСМ) (Nanopics 2100 KLA-Tencor) и с помощью модуляционного интерференционного микроскопа Amphora MIM-321 (CW 405 нм). Общий вид алмазоподобных пленок на поверхности стеклянной подложки был получен на сканирующей электронной микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-5910LV с ускорением первичного пучка 20 кэВ и углом падения 15° .

5.3. Лазерное осаждение углеродных нанокompозитов из жидкого толуола

После окончания процесса осаждения углеродных нанокompозитов производилась очистка подложки от продуктов разложения толуола для последующих оптических исследований. Очистка производилась механически и в ультразвуковой ванне с этанолом. Подобная обработка не повлияла на стабильность и морфологию пленок, что свидетельствует о достаточно высокой адгезии нанокompозитов к поверхности подложки.

Первоначальная оценка толщины осажденных покрытий в зависимости от количества поглощенных лазерных импульсов проводилась с помощью интерференционной спектроскопии. Внешний вид углеродных нанокompозитов и их профилограммы приведены на Рис.5.2.

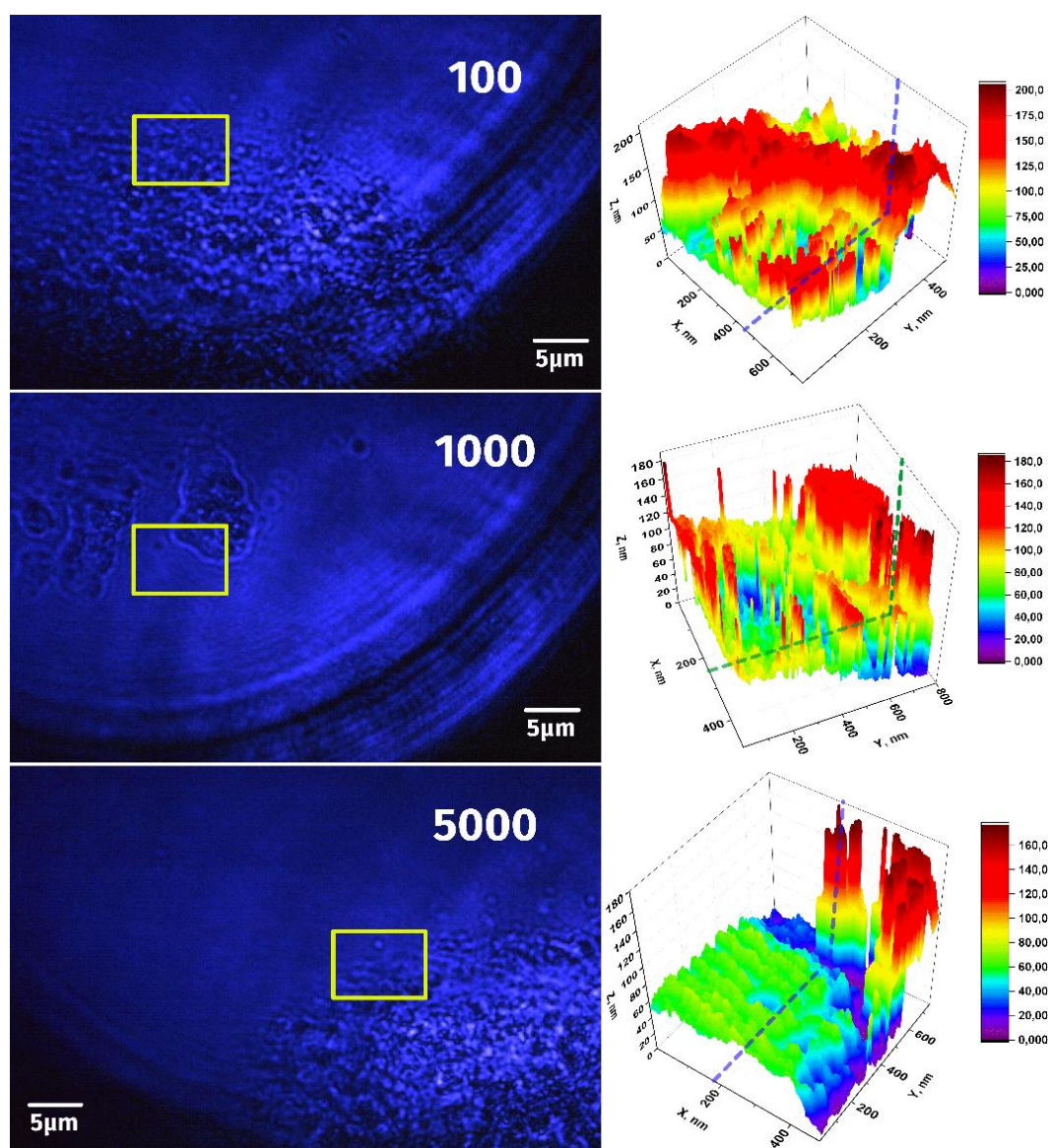


Рис.5.2. Внешний вид и профилограммы углеродных нанокompозитов, осажденных при разном количестве импульсов. Количество импульсов указано на снимках.

Из сравнения профилограмм видно, что увеличение количества лазерных импульсов, т.е. поглощенной в области энергии, приводит к изменению толщины осажденной пленки. При малом количестве импульсов (100 имп/точку) толщина нанокompозита составляет около 150 – 160 нм, в то время как при 5000 имп/точку она превышает 200 нм. Разрешение по оси Z ограничено рабочей длиной волны лазерного диода самого интерференционного микроскопа (405 нм). Кроме того, более точная оценка толщины осажденных пленок была выполнена с использованием атомно-силового микроскопа. Профили нанокompозитов, осажденных при разных значениях поглощенной энергии, представлены на Рис.5.3.

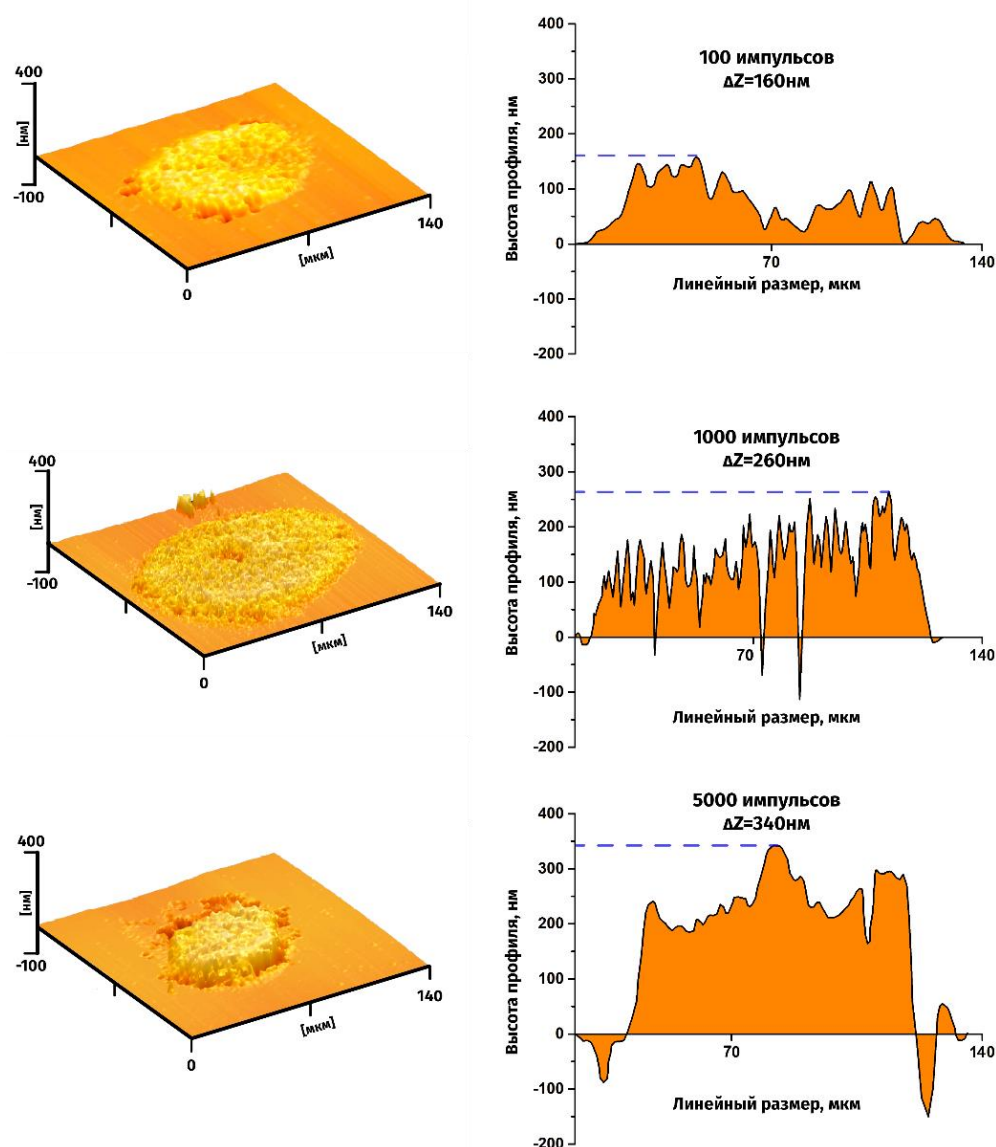


Рис.5.3. АСМ-изображения углеродных нанокompозитов, осажденных при разном количестве поглощенных лазерных импульсов: (1) – 100 имп/точку, (2) – 1000 имп/точку, (3) – 5000 имп/точку.

При сравнении этих изображений отчетливо видна разница в толщине осажденных нанокompозитов. Уже при 100 поглощенных импульсах высота углеродной пленки над поверхностью подложки составляет порядка 160 нм (1). Время осаждения в этом случае равно времени нахождения пучка в данной точке и составляет 10 мкс. Увеличение числа лазерных импульсов приводит к изменению толщины нанесенного покрытия. При 5000 импульсах на точку толщина нанокompозита приблизительно равна 340 нм (3), а время осаждения увеличилось до 50 мс.

Кроме того, можно сделать вывод о том, что процесс осаждения не приводит к травлению самой стеклянной подложки. Пленка расположена на поверхности стекла и, по всей видимости, остается прозрачной для ИК излучения (Рис.5.3(1) и (2)). На Рис.5.3(3) видны углубления, находящиеся ниже поверхности подложки, что свидетельствует о ее разрушении. Вероятно, это связано с достижением максимальной толщины нанокompозита, при которой количество поглощенной им энергии превышает некую критическую величину. Подобные выводы подкрепляются анализом изображений осажденных нанокompозитов, полученных с использованием просвечивающего электронного микроскопа (Рис.5.4).

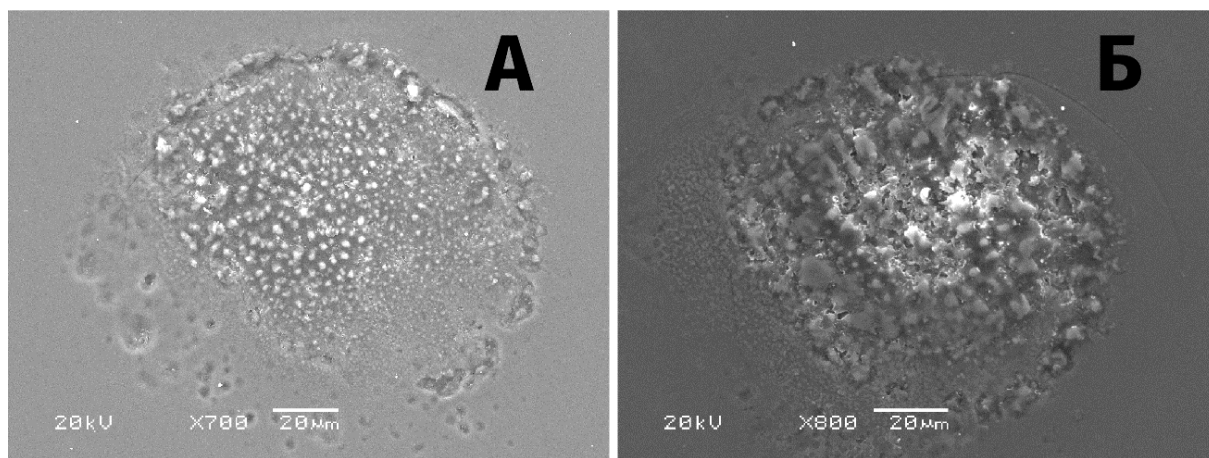


Рис.5.4. Изображения углеродных нанокompозитов со сканирующего электронного микроскопа: (А) – 1000 имп/точку, (Б) – 5000 имп/точку. Источник лазерного излучения – иттербиевый волоконный лазер, длина волны генерации 160-1070 нм, длительность импульса - 100 нс, частота повторения – 20 кГц плотность энергии – 7 Дж/см².

Хорошо видно, что при меньшем количестве поглощенной энергии (А) углеродный нанокompозит имеет несколько разрозненную структуру. При этом наблюдается формирование островковых областей на периферии пучка. Увеличение количества импульсов приводит к образованию достаточно однородной конфигурации, с максимумом в центральной области. Кроме того, в ряде случаев заметно начало процесса разрушения подложки (Б). По всей

видимости, он обусловлен локальным превышением толщины и плотности нанокompозита, вследствие чего происходит более эффективное поглощение энергии лазерного излучения самим покрытием.

На следующем этапе проводились исследования состава осажденных нанокompозитов. Анализ осуществлялся с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Для возбуждения использовался непрерывный аргонный лазер с длиной волны 457.9 нм. Спектры КР углеродных нанокompозитов различной толщины представлены на Рис.5.5. Важно отметить, что эти спектры являются результирующими от разницы двух сигналов: самого покрытия и подложки. Там же, для сравнения, показан исходный спектр самого стеклянного основания.

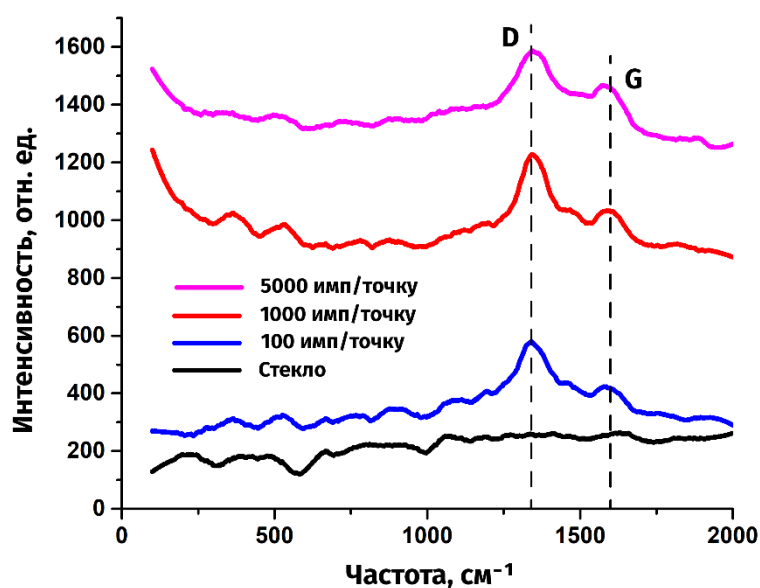


Рис.5.5. Эволюция спектров КР углеродных нанокompозитов в зависимости от количества лазерных импульсов, пришедших в точку. Для возбуждения использовался непрерывный аргонный лазер с длиной волны 457,9 нм. Спектр стекла представлен для сравнения.

В спектрах комбинационного рассеяния всех трех углеродных нанокompозитов явно доминируют два пика: в области 1350 см^{-1} и 1600 см^{-1} . Согласно [213,214], эти пики соответствуют sp^3 и sp^2 аллотропным формам углерода в составе композита, причем имеющим необычную модификацию. По всей видимости, колебания в области 1350 см^{-1} соответствуют алмазной фракции (D) в структуре осажденного покрытия, а линия в районе 1600 см^{-1} — графиту (G). Сигнал в области 500 см^{-1} также отвечает за sp^2 колебания атомов углерода, характерные для химических связей в стеклогуглероде. Также, с увеличением толщины осаждаемых нанокompозитов наблюдается рост интенсивности рассеянного излучения в спектрах КР. Также стоит отметить, что наличие в углеродных образцах близко расположенных sp^3 и sp^2 модификаций приводит к возникновению фотолюминесценции в видимой области [215]. Видно, что по мере увеличения толщины осажденных нанокompозитов, спектры КР сдвигаются вверх,

что может соответствовать росту толщины фотолюминесцентной подложки. Подобный эффект, по всей видимости, связан с графитизацией образцов, о чем также свидетельствует уширение пика в области 1600 см^{-1} .

Кроме того, было проведено сравнение спектров комбинационного рассеяния углеродного нанокompозита и аморфного углерода, образующегося в процессе облучения толуола лазерным излучением. Подобное сопоставление необходимо чтобы убедиться в том, что наблюдаемые на Рис.5.5. аллотропные модификации углерода (D) и (G) не являются продуктами разложения толуола. В качестве образца аморфного углерода был использован осадок, оставшийся в кювете по окончании процесса осаждения и высушенный на кремниевой пластинке. Сравнение спектров комбинационного рассеяния нанокompозита и стеклоуглерода показано на Рис.5.6.

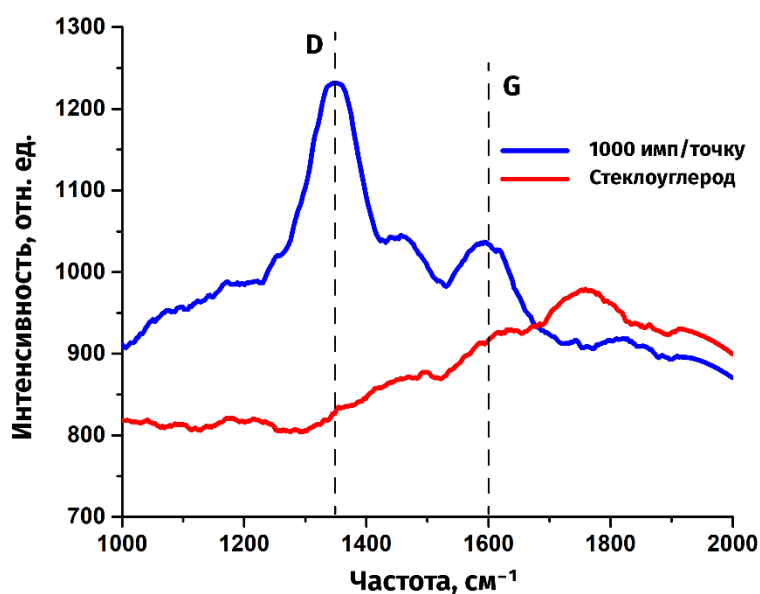


Рис.5.6. Спектры КР нанокompозита (синяя линия) и стеклоуглерода (красная линия), образующегося в кювете в результате лазерного разложения толуола. Для возбуждения использовался непрерывный аргоновый лазер с длиной волны $457,9\text{ нм}$.

Видно, что в спектре КР аморфного углерода отсутствуют пики, соответствующие sp^3 и sp^2 аллотропным модификациям. Наблюдается небольшой пик в области 1800 см^{-1} , относящийся, по всей видимости, к углеводородной функциональной группе (СН) толуола, испарившегося в процессе приготовления образца углеродного осадка на пластинке кремния. Таким образом, можно заключить, что алмаз и графит, формирующие нанокompозит, образуются исключительно на стеклянной подложке, причем при строго определенных условиях. Воздействие лазерного излучения на метилбензол приводит к образованию частиц аморфного углерода (стеклоуглерода), которые в дальнейшем участвуют в процессе осаждения нанокompозита.

Также, было проведено сравнение спектров комбинационного рассеяния синтезированного нанокompозита и спектра разупорядоченного углерода, представленного в работе [216]. Авторы этой публикации делают вывод о наличии в образцах наноалмазов, однако метод синтеза принципиально отличается от представленного в настоящей Главе и заключается в нагреве до 500°C смеси углеродосодержащего газа, азота и органического вещества при давлении 1000 бар. Сравнение спектров приведено на Рис.5.7.

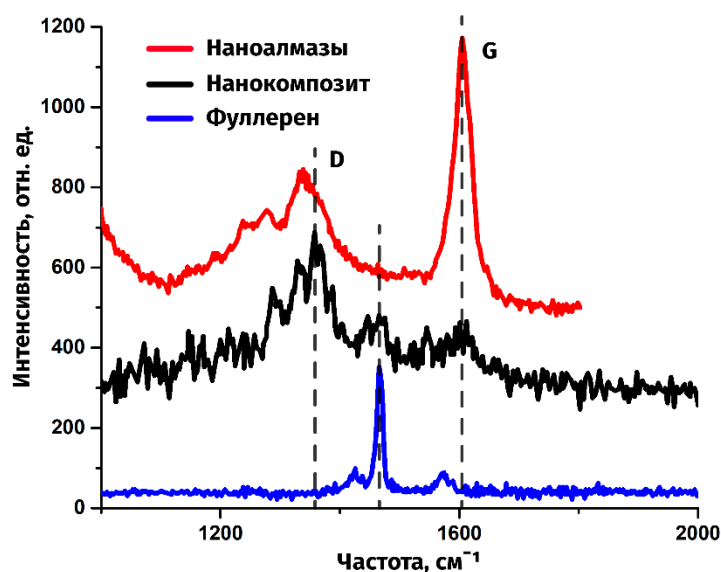


Рис.5.7. Сравнение спектров КР: нанокompозита (усреднение по трем образцам, черная линия), фуллерена и наноалмазов [216].

Важно отметить, что образцы синтезированы с применением совершенно разных методик, однако их КР спектры имеют ряд общих особенностей. Например, видно практически полное совпадение положений характерных D и G пиков как в составе осажденного из толуола нанокompозита, так и у наноалмазов. Кроме того, при сравнении спектров КР фуллерена и углеродного нанокompозита, наблюдается совпадение пиков в области 1560 см⁻¹, что согласно литературным данным, может соответствовать наличию sp² аллотропной модификации углерода (фуллерена) в структуре нанокompозита [217].

5.4. Анализ результатов

На начальном этапе лазерной излучение поглощается примесями, содержащимися в жидком толуоле. В результате, наблюдаются редкие оптические пробои малой интенсивности, вблизи которых начинается процесс разложения толуола. Одним из продуктов распада являются частицы стеклоглерода, состоящие из чистого углерода с небольшим содержанием высокотемпературных углеводородов [218]. В дальнейшем, большая часть лазерного излучения поглощается именно на этих частицах, в результате чего они значительно нагреваются. Сильный нагрев приводит к образованию парогазовой оболочки вокруг стеклоглеродных частиц, внутри которой, в свою очередь, наблюдается высокоинтенсивная плазма. Механизм образования подобных оптических пробоев на отдельных частицах, а также некоторые свойства такой плазмы, описаны в [146,219]. В Таблице 5.1 представлены значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности всех материалов, участвующих в синтезе углеродных нанокompозитов.

Табл.5.1. Значения тепло- и температуропроводности материалов

Материал	Коэффициент	
	Теплопроводность (при 20°C), Вт/м*К	Температуропроводность, м ² /с
Толуол	0,113	$6,9 \cdot 10^{-6}$
Пары толуола	0,009	-
Алмаз	1000-2600	$\sim 2,5 \cdot 10^{-4}$
Графит	280-2000	$1,22 \cdot 10^{-6}$
Стеклоуглерод	3-8	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Стекло	1,15	$3,4 \cdot 10^{-7}$

Таким образом, в тонком слое жидкости на границе раздела стекло-толуол наблюдается неравновесный процесс, сопровождающийся диссоциацией толуола, образованием плазмы пробоя, активным газообразованием, высокой температурой и давлением. Разница почти на три порядка между теплопроводностью стекла и паров толуола ($1,15 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $0,009 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, соответственно), приводит к формированию большого градиента температуры на границе раздела. Следовательно, при схлопывании парогазовой оболочки, некоторые сильно нагретые частицы стеклоглерода попадают на условно холодную стеклянную подложку и мгновенно затвердевают (закаляются) на ней, образуя углеродный нанокompозит.

Этот процесс может быть описан с использованием достаточно простой теоретической модели [220]. Предположим, что $z = 0$ является границей между прозрачной (стеклянная подложка) (I) и поглощающей (толуол) (II) средой. Представим условно гауссов пучок, падающий со стороны стекла и имеющий пространственный профиль типа $I(r) = I_0 \exp(-r^2/r_0^2)$. Кроме того, необходимо минимизировать вклад части неравновесных процессов, в связи с чем допустим, что тепловой поток и температура непрерывны на всем пути распространения пучка. Таким образом, стационарное распределение температурного поля на границе раздела может быть найдено из решения краевой задачи (1) с граничными условиями (2) и (3):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{I_0 \alpha (1-R)}{k} e^{-r^2/r_0^2} e^{-\alpha z} \theta(z) = 0 \quad (1)$$

$$T|_{z=-0} = T|_{z=+0}; \quad k_0 \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=-0} = k \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=+0} \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow \infty} = T|_{\sqrt{z^2+r^2} \rightarrow \infty} = \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{\sqrt{z^2+r^2} \rightarrow \infty} = 0 \quad (3)$$

где α – коэффициент поглощения среды (II), k – её теплопроводность, k_0 – теплопроводность среды (I), R – коэффициент отражения стекла.

Для удобства введем следующие безразмерные величины:

$$\xi = r/r_0; \quad \eta = z/r_0; \quad \Phi = kT/I_0 (1-R)r_0; \quad \gamma = \alpha r_0; \quad \mu = k/k_0 \quad (4)$$

В этом случае распределение температурного поля зависит только от двух параметров – γ и μ . Решение краевой задачи (1) может быть найдено стандартным способом [221], и если $\eta > 0$, то оно имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Phi(\xi, \eta) = & \frac{\gamma}{2} \frac{1}{1+\mu} \int_0^\infty \frac{s J_0(\xi, s) e^{-s^2/4} (e^{-\gamma \eta} - e^{-s \eta})}{s^2 - \gamma^2} ds \\ & + \frac{\gamma}{2} \frac{1}{1+\mu} \int_0^\infty \frac{J_0(\xi, s) e^{-s^2/4} (s e^{-\gamma \eta} - \gamma e^{-s \eta})}{s^2 - \gamma^2} ds \end{aligned} \quad (5)$$

а в случае $\eta < 0$, соответственно:

$$\Phi(\xi, \eta) = \frac{\gamma}{2} \frac{1}{1 + \mu} \int_0^{\infty} \frac{J_0(\xi, s) e^{-s^2/4} e^{s\eta}}{s + \gamma} ds \quad (6)$$

На Рис.5.8 представлена зависимость распределения температурного поля на границе раздела от решения краевой задачи и отношения коэффициентов теплопроводности двух сред ($\mu = k/k_0$).

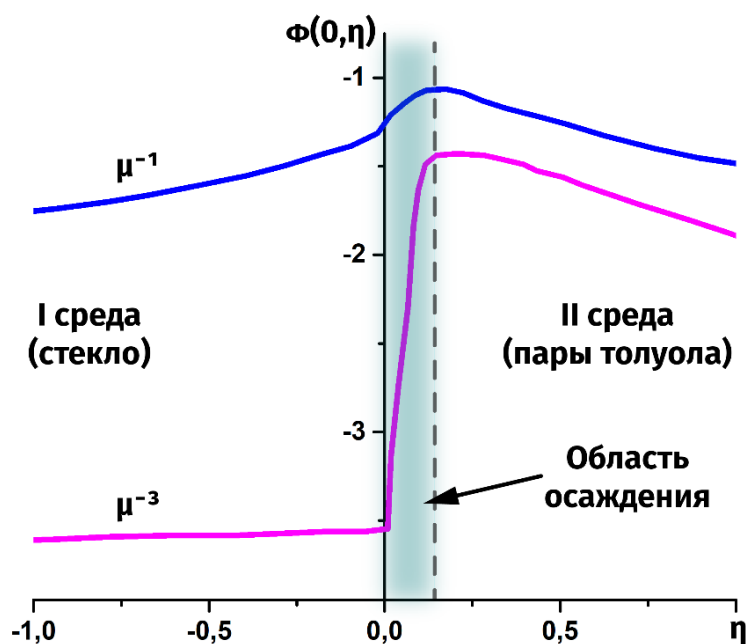


Рис.5.8. Распределение температурного поля на границе раздела стекло-толуол при различных значениях μ . ($\gamma = 10$ зафиксирована как константа).

Видно, что при $\mu < 1$ и фиксированном значении γ , максимум температурного поля устанавливается, причем достаточно резко (ступенчато), в поглощающей среде (II) непосредственно у границы раздела (выделенная область осаждения). В настоящей работе значение μ соответствует нижней кривой, представленной на Рис.5.7 ($\mu \approx 7,8 \cdot 10^{-3}$). Из этого следует, что в представленной экспериментальной схеме, у поверхности стекла внутри кюветы образуется существенный скачок температурного поля, обеспечивающий закалку стеклоглеродных частиц, о которой говорилось ранее. Подробно этот механизм проиллюстрирован на Рис.5.8.

Стоит отметить, что представленная теоретическая модель описывает процесс травления полупроводников в атмосфере галогенов (йод и бром) излучением CO_2 - лазера [220]. Однако, как и в работе [35], так и в настоящем исследовании, речь идет о воздействии лазерного излучения на поверхность, находящуюся на границе раздела различных сред (жидкость-твердое тело или газ-твердое тело). Представленная теоретическая модель разработана для непрерывного

лазерного излучения, однако за время действия одного лазерного импульса (100 нс) значения температуропроводности стекла и толуола практически не меняются. Также учитывая значительный температурный градиент, возникающий на границе раздела двух сред, возможно допустить использование такой модели для качественного описания процесса осаждения углеродных нанокомпозитов из жидкого толуола.

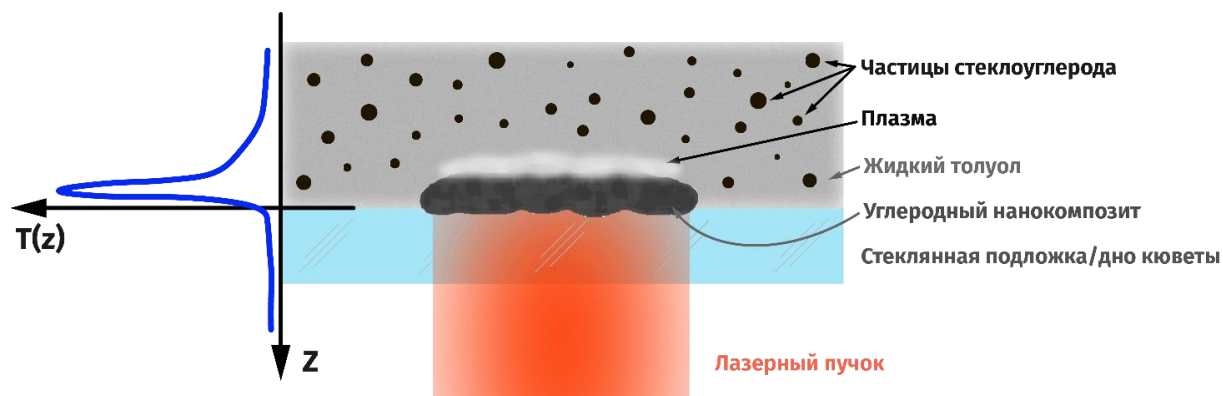


Рис.5.9. Схематичное изображение механизма осаждения углеродного нанокомпозита при лазерном облучении толуола.

Еще одна особенность прослеживается при анализе изображений, полученных с просвечивающего электронного микроскопа (Рис.5.4). Ранее, во введении к настоящей Главе упоминалась работа [207], авторы которой синтезировали различные графеновые структуры на поверхности частиц карбида кремния путем его лазерной экспозиции с различными параметрами излучения. Было показано, что увеличение времени облучения приводит к росту толщины графитного слоя, который в дальнейшем трансформируется в графеновую пену. На Рис.5.10 представлено сравнение ПЭМ-изображения поверхности синтезированного углеродного нанокомпозита с СЭМ-изображением графеновой пены на поверхности карбида кремния.

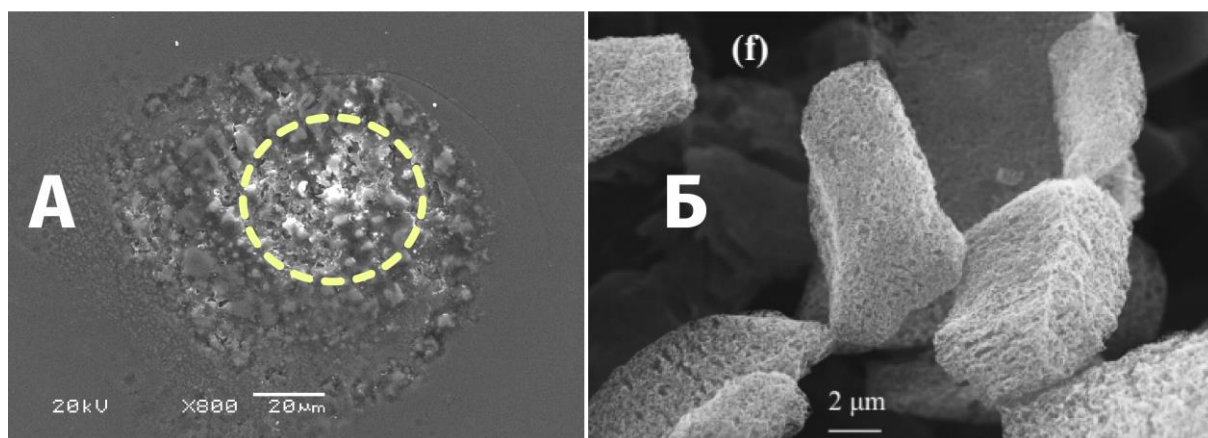


Рис.5.10. СЭМ изображение поверхности углеродного нанокомпозита (А) (5000 имп/точку) и трехмерной графеновой пены (Б) [207].

Видно, что в центральной части углеродной пленки сосредоточена область, отличающаяся по контрасту. Важно отметить, что подобные области также присутствуют в случае меньшего количества поглощенной энергии (Рис.5.4(А)), но имеют существенно меньший размер и «разбросаны» по поверхности нанокompозита. Такую особенность можно приписать образованию областей, состоящих, предположительно, из графеновой пены, в ряде случаев при осаждении алмазоподобной пленки при воздействии лазерного излучения на толуол. Аллотропная модификация, соответствующая графену, наблюдается в спектрах КР нанокompозитов (Рис.5.7), однако сделать вывод, касающийся его внешнего вида затруднительно в связи с низким разрешением ПЭМ - изображений.

5.5. Выводы к Главе 5

Таким образом, в настоящей Главе впервые экспериментально исследована зависимость морфологии и аллотропного состава углеродных нанокомпозиов, осаждаемых при облучении метилбензола импульсным инфракрасным излучением наносекундного диапазона длительности, от количества поглощенных лазерных импульсов.

Показано, что в процессе облучения кюветы с толуолом через прозрачное окно, на границе раздела (стекло-толуол) инициируется осаждение углеродной пленки, которая, согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния, содержит несколько аллотропных модификаций, в основном алмаз, фуллерен и графит (sp^3 и sp^2). Также установлено, что изменение количества лазерных импульсов, поглощенных в одной точке, с 1000 до 5000 приводит к увеличению толщины осаждаемого углеродного нанокомпозиата в 2,5 раза (со 160 до 340 нм). Дальнейшее увеличение количества лазерных импульсов приводит к разрушению поверхности стеклянной подложки в области осаждения.

Показано, что аллотропный состав, а именно содержание графита (sp^2) в алмазоподобной пленке, зависит от количества поглощенной энергии. По мере увеличения количества импульсов и роста углеродного нанокомпозиата, инициируется процесс его графитизации. Близкое расположение sp^3 и sp^2 связей обуславливает появление фотолюминесценции в видимой области, увеличивающейся по мере роста композиата. При большом числе импульсов на поверхности пленки образуется графеновая пена.

Заключение

Таким образом, при синтезе нанокompозитов с использованием лазерного излучения возможно получить гибридные наноматериалы с различными физико-химическими свойствами и морфологией. Один из подходов по управлению этими свойствами проиллюстрирован на примере приложения сильного постоянного магнитного поля к коллоидному раствору удлинённых композитных наночастиц золота, генерируемых при лазерной абляции золотой мишени в жидкости, содержащей двухвалентные ионы. Показано, что последовательное увеличение напряжённости магнитного поля от 0 до 7 Тл включительно, а также последовательное снижение до исходных значений, влияет на морфологию исходных удлинённых композитных наночастиц золота в коллоидном растворе. Впервые установлено, что воздействие постоянного магнитного поля на исходный коллоидный раствор удлинённых композитных НЧ золота ($Q = 8 \div 9$) приводит к образованию вытянутых нанопечок, у которых отношение продольного размера к поперечному составляет уже $17 \div 18$. Кроме того, при снижении напряжённости поля обратно с 7 до 0 Тл, интенсивность пика поглощения в красной области спектра несколько снижается, что свидетельствует о том, что некоторая часть нанопечок распадается на исходные фрагменты. Однако, при длительном нахождении (90 мин) исходного коллоида в сильном магнитном поле (7 Тл) подобный эффект не наблюдается, из чего следует, что удлинённые золотые нанопечки образуются путем сплавления соседних НЧ золота между собой. Результаты обсуждаются с точки зрения взаимодействия магнитных полей, внешнего постоянного и создаваемого колебаниями свободных электронов в металлической наночастице, а также нагрева золотых НЧ вследствие преобразования энергии высокочастотных плазмонных колебаний в тепло.

Впервые продемонстрировано наведение оптической анизотропии на частотах плазмонных резонансов металлических наночастиц, генерируемых при лазерной абляции в водных растворах энантиомерных соединений. Рассмотрены возможные варианты морфологии композитных наночастиц золота и серебра с молекулами β – циклодекстрина, а также сделаны выводы о характере их взаимодействия. Показано, что размер получаемых при лазерной абляции наночастиц не позволяет им образовывать соединения включения во внутреннюю полость молекулы циклического олигомера, а нанокompозит образуется путем конъюгации поверхности частицы молекулами β – циклодекстрина. Обсуждается возможный механизм наведения эффекта Коттона на частотах плазмонного резонанса наночастиц золота и серебра в спектрах кругового дихроизма. Также обнаружено усиление сигнала в спектрах кругового дихроизма на собственной частоте β – циклодекстрина (230 – 250 нм). При этом в случае абляции золотой мишени регистрировалось усиление в 4 раза, и в 2 раза – при облучении серебряной.

Помимо этого, впервые продемонстрирована возможность генерации наночастиц фталоцианинов меди и алюминия путем лазерной фрагментации исходного микропорошка в рабочей жидкости, не являющейся растворителем. Установлено, что такие наночастицы имеют кристаллическую структуру, что обусловлено механизмом их формирования, а размер стэков не превышает 150 нм. Обнаружено, что при длительной лазерной экспозиции (120 мин) происходит деградация молекулярной структуры фталоцианинов.

Также представлены экспериментальные результаты по исследованию взаимодействия наночастиц высших гетероциклических соединений с золотыми наночастицами, генерируемыми методом лазерной абляции в воде. Показано, что добавление некоторого количества фталоцианиновых наночастиц (до 400 мкл) в коллоидный раствор золотых наночастиц приводит к изменению морфологии последних, а также наблюдается образование нанокompозитных частиц Au-ALPC и Au-CuPC. В частности, выявлена монотонная зависимость значений оптической плотности на частоте плазмонного резонанса золотых частиц в спектрах поглощения при последовательном увеличении концентрации фталоцианиновых наночастиц в коллоидном растворе. Наблюдается постепенное подавление пика плазмонного резонанса, свидетельствующее о наличии в коллоидном растворе крупных агрегатов золотых наночастиц (> 1 мкм), при этом их поверхность покрыта оболочкой из фталоцианиновых стэков. Результаты обсуждаются с точки зрения нековалентного $\pi - \pi$ -взаимодействия ароматических колец фталоцианинов между собой. При этом взаимодействие такого типа достаточно сильное, и, по-видимому, доминирует при образовании подобных кластеров. Обнаружено, что подобный эффект носит селективный характер и не воспроизводится в случае использования при смешивании наночастиц другого благородного металла – серебра, также генерируемых методом лазерной абляции в воде. Подобная селективность обсуждается в контексте индуцированной на частоте плазмонного резонанса золотых наночастиц ($\approx 5.6 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$) поляризованности молекулярных кристаллов фталоцианинов.

Другой подход по управлению свойствами нанокompозитов, синтезируемых с использованием лазерного излучения, реализован путем внедрения в полимерные матрицы наночастиц благородных металлов и фталоцианинов, генерируемых с использованием лазерного излучения в соответствующих растворителях. Показано, что полимерная матрица меняет морфологию металлических наночастиц в структуре нанокompозита путем выстраивания их в удлиненные цепочки. При этом соседние частицы в нанокompозите соприкасаются друг с другом, о чем свидетельствуют изменения в спектрах поглощения. Помимо этого, установлено, что наночастицы оказывают влияние на полимерную матрицу. В одном случае в спектрах комбинационного рассеяния регистрируется частичное или полное подавление ряда

низкочастотных колебаний полимера, а в другом наблюдается значительное усиление амплитуды исходных пиков комбинационного рассеяния полимера в составе нанокомпозитов. Подобный эффект обуславливается изменением молекулярной структуры полимерной матрицы. Кроме того, впервые продемонстрирована флуоресценция наночастиц фталоцианинов, причем как в коллоидной системе, так и в составе полимерного нанокомпозита. Результаты объясняются с точки зрения различий в электронных переходах у одиночных молекул фталоцианинов и их молекулярных стэков, образованных в результате лазерной фрагментации в жидкости.

Также представлен метод, позволяющий контролировать свойства синтезируемого лазерным излучением нанокомпозита непосредственно в процессе экспозиции. Показано, что воздействие инфракрасного излучения наносекундного диапазона длительности на кювету с толуолом инициирует процесс осаждения углеродного нанокомпозита на границе раздела стекло-жидкость. Выявлена зависимость толщины синтезируемых алмазоподобных пленок от числа поглощенных лазерных импульсов. Установлено, что повышение числа лазерных импульсов (до некоторого предела) приводит к увеличению толщины нанокомпозита примерно на 200 нм. Продemonстрировано изменение аллотропного состава синтезируемого углеродного нанокомпозита по мере увеличения его толщины.

Результаты объясняются мгновенной закалкой частиц стеклоглерода, образованных при лазерном разложении толуола, на поверхности стекла. Приводится теоретическая модель, демонстрирующая наличие большого градиента температур, и как следствие, скачок температурного поля, на границе раздела стекло-толуол. Наличие этого градиента является критическим условием синтеза углеродного нанокомпозита.

Экспериментальные результаты, представленные в работе, имеют значимость с точки зрения понимания фундаментальных процессов, определяющих свойства нанокомпозитов при их синтезе с использованием лазерного излучения. Практическая значимость результатов работы заключается в возможности использования выявленных зависимостей для получения композитных наноматериалов с заданными свойствами. Большинство полученных в настоящей работе результатов имеют мировой приоритет.

Список сокращений и условных обозначений

АПП – алмазоподобные пленки

АСМ – атомно-силовой микроскоп

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ГКР – гигантское комбинационное рассеяние

ИЭК – индуцированный эффект Коттона

КД – круговой дихроизм

КР – комбинационное рассеяние

НВМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь

НЧ – наночастицы

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПММА – полиметилметакрилат (оргстекло)

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ФЦ – фталоцианин

AlPC – наночастицы фталоцианина алюминия

Aspect ratio (Q) – отношение продольного размера к поперечному

CuPC – наночастицы фталоцианина меди

CVD – chemical vapor deposition, химическое парофазное осаждение

Nd:YAG – алюмо-иттриевый гранат, легированный ионами неодима

Список литературы

1. Schönfeld S., Lechner F. Nanocomposites // *Kunststoffe Plast Europe*. – 2003. – Vol. 93. – № 7. – P. 9–13.
2. Luo G. et al. Composite Nanoparticles // *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. – 2015. – P. 453–460.
3. Camargo P. H. C., Satyanarayana K. G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities // *Materials Research*. – 2009. – Vol. 12. – № 1. – P. 1–39.
4. Omanović-Miklićanin E. et al. Nanocomposites: a brief review // *Health and Technology*. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 51–59.
5. Wong K. C., Goh P. S., Ismail A. F. Thin film nanocomposite: The next generation selective membrane for CO₂ removal // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4. – № 41. – P. 15726–15748.
6. Isenberg C. et al. Generation of twisted nanowires with achiral organic amphiphilic copper complexes // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 1807–1813.
7. Bhagyaraj S. M. et al. Quantum-dot-filled epoxy nanocomposites with enhanced thermal, mechanical, and optical properties // *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*. – 2018. – P. 237–267.
8. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials // *Materials Science and Engineering R: Reports*. – 2000. – Vol. 28. – № 1. – P. 1–63.
9. Zha J., Roggendorf H. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing // *Advanced Materials*. – 1991. – Vol. 3. – № 10. – P. 522–522.
10. Di Y. et al. Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2003. – Vol. 41. – № 7. – P. 670–678.
11. Messersmith P. B., Giannelis E. P. Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites // *Chemistry of Materials*. – 1994. – Vol. 6. – № 10. – P. 1719–1725.
12. Kanoun O. et al. Carbon nanotube polymer composites for high performance strain sensors // *2015 1st Workshop on Nanotechnology in Instrumentation and Measurement, NANOFIM 2015*. – 2018. – P. 1–4.
13. Nasiri P., Doranian D., Sari A. H. Synthesis of Au/Si nanocomposite using laser ablation method // *Optics and Laser Technology*. – 2019. – Vol. 113. – P. 217–224.
14. Schlenkrich F. et al. Pulsed laser deposition of polymer-metal nanocomposites // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – № 12. – P. 5362–5365.

15. Kamigaito O. What can be improved by nanometer composites? // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 1991. – Vol. 38. – № 3. – P. 315–321.
16. Brady B. et al. Nanostructuring solar cells using metallic nanoparticles // *Metal Nanostructures for Photonics*. – 2018. – P. 197–221.
17. Barmina E. V., Shafeev G. A. Solar Cells Based on Laser-Modified Silicon // *Physics of Wave Phenomena*. – 2018. – Vol. 26. – № 2. – P. 93–98.
18. Charitidis C. A. et al. Manufacturing nanomaterials: From research to industry // *Manufacturing Review*. – 2014. – Vol. 1. – P. 11.
19. Frens G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions // *Nature Physical Science*. – 1973. – Vol. 241. – № 105. – P. 20–22.
20. Murphy C. J. et al. Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109. – № 29. – P. 13857–13870.
21. Jin R. et al. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // *Science*. – 2001. – Vol. 294. – № 5548. – P. 1901–1903.
22. Rane A. V. et al. Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites // *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. – 2018. – P. 121–139.
23. Sastry M. et al. Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete // *Current Science*. – 2003. – Vol. 85. – № 2.
24. Oliveira M. M. et al. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 292. – № 2. – P. 429–435.
25. Fojtik A., Giersig M., Henglein A. Formation of Nanometer-Size Silicon Particles in a Laser Induced Plasma in SiH₄ // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1993. – Vol. 97. – № 11. – P. 1493–1496.
26. Dolgaev S. I. et al. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment // *Applied Surface Science*. – 2002. – Vol. 186. – № 1–4. – P. 546–551.
27. Mafuné F. et al. Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105. – № 22. – P. 5114–5120.
28. Lim Y. T. et al. Paramagnetic gold nanostructures for dual modal bioimaging and phototherapy of cancer cells // *Chemical Communications*. – 2008. – № 40. – P. 4930–4932.
29. Toma H. E. et al. The coordination chemistry at gold nanoparticles // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2010. – Vol. 21. – № 7. – P. 1158–1176.
30. Correard F. et al. Gold nanoparticles prepared by laser ablation in aqueous biocompatible solutions: Assessment of safety and biological identity for nanomedicine applications //

- International Journal of Nanomedicine. – 2014. – Vol. 9. – № 1. – P. 5415–5430.
31. Petriev V. M. et al. Nuclear nanomedicine using Si nanoparticles as safe and effective carriers of ^{188}Re radionuclide for cancer therapy // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 1–10.
 32. Stepanov A. L. et al. Excimer laser-assisted annealing of silicate glass with ion-synthesized silver nanoparticles // *Technical Physics*. – 2009. – Vol. 54. – № 10. – P. 1504–1510.
 33. Rybaltovskii A. O. et al. Synthesis of Film Nanocomposites under Laser Ablation and Drift Embedding of Nanoparticles into Polymer in Supercritical Carbon Dioxide // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2018. – Vol. 12. – № 7. – P. 1160–1165.
 34. Deniz A. E. et al. Gold nanoparticle/polymer nanofibrous composites by laser ablation and electrospinning // *Materials Letters*. – 2011. – Vol. 65. – № 19–20. – P. 2941–2943.
 35. Simakin A. V., Shafeev G. A., Loubnin E. N. Laser deposition of diamond-like films from liquid aromatic hydrocarbons // *Applied Surface Science*. – 2000. – Vol. 154. – № 4. – P. 405–410.
 36. Yang S. B. et al. Recent advances in hybrids of carbon nanotube network films and nanomaterials for their potential applications as transparent conducting films // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3. – № 4. – P. 1361.
 37. Duy L. X. et al. Laser-induced graphene fibers // *Carbon*. – 2018. – Vol. 126. – P. 472–479.
 38. ISO-ISO/TR 27628:2007 - Workplace atmospheres [Electronic resource]. URL: <https://www.iso.org/standard/44243.html>.
 39. ISO-ISO/TS 27687:2008 - Nanotechnologies [Electronic resource]. URL: <https://www.iso.org/standard/44278.html>.
 40. Enustun B. V., Turkevich J. Coagulation of Colloidal Gold // *Journal of the American Chemical Society*. – 1963. – Vol. 85. – № 21. – P. 3317–3328.
 41. Katherine C. Grabar et al. Kinetic Control of Interparticle Spacing in Au Colloid-Based Surfaces: Rational Nanometer-Scale Architecture // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118. – № 5. – P. 1148–1153.
 42. Pileni M. P. Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies // *Langmuir*. – 1997. – Vol. 13. – № 13. – P. 3266–3276.
 43. Kortenaar M.V., Zvonimir I.K., Tichelaar F.D. Formation of Long-Lived Silver Clusters in Aqueous Solution by Anodic Dispersion // *J. Phys. Chem.* – 1999. – Vol. 103. – № 12. – P. 2054–2060.
 44. D'Amato R. et al. Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 104. – P. 461–469.
 45. Le-The H. et al. Large-scale fabrication of highly ordered sub-20 nm noble metal nanoparticles on silica substrates without metallic adhesion layers // *Microsystems & Nanoengineering*. – 2018.

- Vol. 4. – № 1. – P. 4.
46. Singh L. P. et al. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 214. – P. 17–37.
 47. Willets K. A., Van Duyne R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2007. – Vol. 58. – № 1. – P. 267–297.
 48. Creighton J. A., Eadon D. G. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1991. – Vol. 87. – № 24. – P. 3881–3891.
 49. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters // *Optical properties of metal clusters*. – 1995. – P. 532.
 50. Maier S. A. Localized Surface Plasmons // *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. – 2007. – P. 65–88.
 51. Faraday M. Experimental relations of gold (and other metals) to light // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1857. – Vol. 147. – P. 145–181.
 52. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // *Annalen der Physik*. – 1908. – Vol. 330. – № 3. – P. 377–445.
 53. Stewart M. E. et al. Nanostructured plasmonic sensors // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 108. – № 2. – P. 494–521.
 54. Baptista P. et al. Gold nanoparticles for the development of clinical diagnosis methods // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2008. – Vol. 391. – № 3. – P. 943–950.
 55. Luo P. G., Stutzenberger F. J. Nanotechnology in the Detection and Control of Microorganisms // *Advances in Applied Microbiology*. – 2008. – Vol. 63. – P. 145–181.
 56. Huang X. et al. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles // *Lasers in Medical Science*. – 2008. – Vol. 23. – № 3. – P. 217–228.
 57. Das M. et al. Review on gold nanoparticles and their applications // *Toxicology and Environmental Health Sciences*. – 2011. – Vol. 3. – № 4. – P. 193–205.
 58. Berkowitz J., Chupka W. A. Mass spectrometric study of vapor ejected from graphite and other solids by focused laser beams // *The Journal of Chemical Physics*. – 1964. – Vol. 40. – № 9. – P. 2735–2736.
 59. Dietz T. G. et al. Laser production of supersonic metal cluster beams // *The Journal of Chemical Physics*. – 1981. – Vol. 74. – № 11. – P. 6511–6512.
 60. Milani P., DeHeer W. A. Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters // *Review of Scientific Instruments*. – 1990. – Vol. 61. – № 7. – P. 1835–1838.

61. Maruyama S., Anderson L. R., Smalley R. E. Direct injection supersonic cluster beam source for FT-ICR studies of clusters // *Review of Scientific Instruments*. – 1990. – Vol. 61. – № 12. – P. 3686–3693.
62. Sibbald M. S., Chumanov G., Cotton T. M. Reduction of Cytochrome c by Halide-Modified, Laser-Ablated Silver Colloids // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100. – № 11. – P. 4672–4678.
63. Tsuji T., Kakita T., Tsuji M. Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water // *Applied Surface Science*. – 2003. – Vol. 206. – № 1–4. – P. 314–320.
64. Zhang K. et al. Pulse duration and wavelength effects of laser ablation on the oxidation, hydrolysis, and aging of aluminum nanoparticles in water // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9. – № 5.
65. Shih C. Y. et al. The effect of pulse duration on nanoparticle generation in pulsed laser ablation in liquids: Insights from large-scale atomistic simulations // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 22. – № 13. – P. 7077–7099.
66. Musaev O. R. et al. The effect of magnetic fields on the products of laser ablation // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2016. – Vol. 122. – № 2. – P. 1–5.
67. M.S.Al-hddad R., Jumaa T., Hamid M. K. The effect of applied external magnetic field on the synthesis of nanogold particles via laser ablation // *UJEAS*. – 2014. – Vol. 02. – № 03. – P. 65–73.
68. Besner S. et al. Synthesis of size-tunable polymer-protected gold nanoparticles by femtosecond laser-based ablation and seed growth // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – № 22. – P. 9526–9531.
69. Amendola V., Meneghetti M. Controlled size manipulation of free gold nanoparticles by laser irradiation and their facile bioconjugation // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol. 17. – № 44. – P. 4705–4710.
70. Salmaso S. et al. Cell up-take control of gold nanoparticles functionalized with a thermoresponsive polymer // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – Vol. 19. – № 11. – P. 1608–1615.
71. Schwenke A. et al. Non-agglomerated gold-PMMA nanocomposites by in situ-stabilized laser ablation in liquid monomer for optical applications // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2013. – Vol. 111. – № 2. – P. 451–457.
72. Kutrovskaya S. et al. Nanocomposite Metamaterials Based on Self-assembled Titanium Dioxide Rolls with Embedded Gold Nanoparticles // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 1–7.

73. Kucherik A. O. et al. Structure and Morphology Effects on the Optical Properties of Bimetallic Nanoparticle Films Laser Deposited on a Glass Substrate // *Journal of Nanomaterials*. – 2017. – Vol. 5. – P. 9.
74. Mamleyev E. R. et al. Laser-induced hierarchical carbon patterns on polyimide substrates for flexible urea sensors // *Flexible Electronics*. – 2019. – Vol. 3. – № 1. – P. 1–11.
75. Lyalin A. A. et al. Laser deposition of amorphous diamond-like films from liquid aromatic hydrocarbons // *Kvantovaya Elektronika*. – 1999. – Vol. 27. – № 1. – P. 77.
76. Zavedeev E.V. et al. Formation of nanostructures upon laser ablation of silver in liquids // *Quantum Electronics*. – 2006. – Vol. 36. – № 10. – P. 978–980.
77. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. Nanoparticle formation during laser ablation of solids in liquids // *Physics of Wave Phenomena*. – 2007. – Vol. 15. – № 4. – P. 218–240.
78. Yurevich V. I. et al. Optical design and performance of F-Theta lenses for high-power and high-precision applications // *Optical Systems Design 2015: Optical Design and Engineering VI*. – 2015. – Vol. 9626. – P. 96261S.
79. Serkov A. A. et al. Influence of external magnetic field on laser-induced gold nanoparticles fragmentation // *Applied Physics Letters*. – 2016. – Vol. 109. – № 5. – P. 1–6.
80. Saini R., Saini S., Sharma S. Nanotechnology: The future medicine // *Journal of Cutaneous and Aesthetic Surgery*. – 2010. – Vol. 3. – № 1. – P. 32.
81. Treuel L., Malissek M. Interactions of nanoparticles with proteins: Determination of equilibrium constants // *Methods in Molecular Biology*. – 2013. – Vol. 991. – P. 225–235.
82. Spaeth P. et al. Circular Dichroism Measurement of Single Metal Nanoparticles Using Photothermal Imaging // *Nano Letters*. – 2019. – Vol. 19. – № 12. – P. 8934–8940.
83. Govorov A. O. et al. Chiral nanoparticle assemblies: Circular dichroism, plasmonic interactions, and exciton effects // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – № 42. – P. 16806–16818.
84. Hu Z. et al. Plasmonic Circular Dichroism of Gold Nanoparticle Based Nanostructures // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – Vol. 7. – № 10. – P. 1801590.
85. Sokolov V. I. Chiral stereochemistry of nanoparticles // *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya*. – 2009. – Vol. 35. – № 8. – P. 553–565.
86. Gautier C., Bürgi T. Vibrational circular dichroism of N-acetyl-L-cysteine protected gold nanoparticles // *Chemical Communications*. – 2005. – № 43. – P. 5393–5395.
87. Gautier C., Bürgi T. Chiral N-isobutyryl-cysteine protected gold nanoparticles: Preparation, size selection, and optical activity in the UV-vis and infrared // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 34. – P. 11079–11087.

88. Yao H. et al. Large optical activity of gold nanocluster enantiomers induced by a pair of optically active penicillamines // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – № 44. – P. 15536–15543.
89. Kimura Y. et al. Preparation of Gold Nanoparticles by the Laser Ablation in Room-temperature Ionic Liquids // *Chemistry Letters*. – 2007. – Vol. 36. – № 9. – P. 1130–1131.
90. Zhil'nikova M. I. et al. Spectral features of colloidal solutions of elongated gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous solutions // *Quantum Electronics*. – 2020. – Vol. 50. – № 6. – P. 608–612.
91. Zhilnikova M. I. et al. Laser-assisted generation of elongated Au nanoparticles in aqueous solutions of divalent ions // *Gold Bulletin*. – 2020.
92. Harilal S. S. et al. Confinement and dynamics of laser-produced plasma expanding across a transverse magnetic field // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 69. – P. 11.
93. Kuzmin P. G. et al. Laser-assisted fragmentation of Al particles suspended in liquid // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 294. – P. 15–19.
94. Serkov A. A. et al. Laser-induced agglomeration of gold nanoparticles dispersed in a liquid // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 336. – P. 96–102.
95. Demikhov T. et al. 9 T NbTi Cryogen Free HTS Test Stand // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2012. – Vol. 22. – № 3. – P. 9501004–9501004.
96. Crini G. Review: A history of cyclodextrins // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114. – № 21. – P. 10940–10975.
97. Chang S.-S. et al. The Shape Transition of Gold Nanorods // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15. – № 3. – P. 701–709.
98. Link S., El-Sayed M. A. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2003. – Vol. 54. – P. 331–366.
99. Creighton J. A., Eadon D. G. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1991. – Vol. 87. – № 24. – P. 3881–3891.
100. Sokolov V. I., Bondareva V. L., Golovaneva I. F. The cyclodextrin inclusion complexes of acylferrocenes: their preparation, and the induced Cotton effects in their circular dichroism spectra // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1988. – Vol. 358. – № 1–3. – P. 401–403.
101. J.F. Stoddard, R. Zarzycki. Cyclodextrins as second sphere ligands for transition metal complexes – Stoddart Mechanostereochemistry Group // *Rec. Trav. Chim.* – 1988. – Vol. 107. – P. 515.
102. Sylvestre J. P. et al. Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – № 23.

- P. 7176–7177.
103. Suzuki M. et al. Measurement of a pauli and orbital paramagnetic state in bulk gold using x-ray magnetic circular dichroism spectroscopy // *Physical Review Letters*. – 2012. – Vol. 108. – № 4. – P. 047201.
 104. Suda M. et al. Size-reduction induced ferromagnetism and photo-magnetic effects in azobenzene-thiol-passivated gold nanoparticles // *Polyhedron*. – 2009. – Vol. 28. – № 9–10. – P. 1868–1874.
 105. He L. Unexpected Magnetic Moments in Ultrafine Diamagnetic Systems // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – № 29. – P. 12487–12489.
 106. Nealon G. L. et al. Magnetism in gold nanoparticles // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4. – № 17. – P. 5244–5258.
 107. Nordebo S., Sjöberg D., Bayford R. Inductive heating of conductive nanoparticles // *arXiv:1604.00035*. – 2016.
 108. Brown W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle // *Physical Review*. – 1963. – Vol. 130. – № 5. – P. 1677–1686.
 109. Rosensweig R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 252. – № 1-3 SPEC. ISS. – P. 370–374.
 110. Collins C. B. et al. Radiofrequency heating pathways for gold nanoparticles // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – № 15. – P. 8459–8472.
 111. Wang X., Yuan Y., Yue T. The application of starch-based ingredients in flavor encapsulation // *Starch - Stärke*. – 2015. – Vol. 67. – № 3–4. – P. 225–236.
 112. Jin Z.-Y. Cyclodextrin chemistry: preparation and application // *Cyclodextrin chemistry: preparation and application*. – 2013. – P. 269.
 113. Sun W. L. et al. Effect of natural organic matter (NOM) on Cu(II) adsorption by multi-walled carbon nanotubes: Relationship with NOM properties // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – Vol. 200–202. – P. 627–636.
 114. Lieberman I. et al. Plasmon-resonance-enhanced absorption and circular dichroism // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – № 26. – P. 4855–4857.
 115. Lu F. et al. Discrete nanocubes as plasmonic reporters of molecular chirality // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13. – № 7. – P. 3145–3151.
 116. Yang X. et al. Influence of ionic strength and pH on the limitation of latex microsphere deposition sites on iron-oxide coated sand by humic acid // *Environmental Pollution*. – 2011. – Vol. 159. – № 7. – P. 1896–1904.
 117. Yang K., Lin D., Xing B. Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25. – № 6. – P. 3571–3576.

118. Sylvestre J.-P. et al. Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004.
119. Zhang Y. et al. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles // *Water Research*. – 2009. – Vol. 43. – № 17. – P. 4249–4257.
120. Ghosh S. et al. Colloidal stability of Al₂O₃ nanoparticles as affected by coating of structurally different humic acids // *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*. – 2010. – Vol. 26. – № 2. – P. 873–879.
121. Diegoli S. et al. Interaction between manufactured gold nanoparticles and naturally occurring organic macromolecules // *Science of the Total Environment*. – 2008. – Vol. 402. – № 1. – P. 51–61.
122. Johnson R. L. et al. Natural organic matter enhanced mobility of nano zerovalent iron // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – Vol. 43. – № 14. – P. 5455–5460.
123. Chen K. L., Elimelech M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C₆₀) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – Vol. 309. – № 1. – P. 126–134.
124. Navarro D. A. G. et al. Natural organic matter-mediated phase transfer of quantum dots in the aquatic environment // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – Vol. 43. – № 3. – P. 677–682.
125. Vasir J., Reddy M., Labhasetwar V. Nanosystems in Drug Targeting: Opportunities and Challenges // *Current Nanoscience*. – 2005. – Vol. 1. – № 1. – P. 47–64.
126. Díaz M., Vivas-Mejia P. Nanoparticles as Drug Delivery Systems in Cancer Medicine: Emphasis on RNAi-Containing Nanoliposomes // *Pharmaceuticals*. – 2013. – Vol. 6. – № 11. – P. 1361–1380.
127. Sharma A., Rani S., Goel M. Navigating the structure–function–evolutionary relationship of CsaA chaperone in archaea // *Critical Reviews in Microbiology*. – 2018. – Vol. 44. – № 3. – P. 274–289.
128. Nambiar S., Karippot A. Multiple Cutaneous Metastases as Initial Presentation in Advanced Colon Cancer // *Case Reports in Gastrointestinal Medicine*. – 2018. – Vol. 2018. – P. 1–3.
129. Zhou J. et al. A novel local drug delivery system: Superhydrophobic titanium oxide nanotube arrays serve as the drug reservoir and ultrasonication functions as the drug release trigger // *Materials Science and Engineering C*. – 2018. – Vol. 82. – P. 277–283.
130. Devanand Venkatasubbu G. et al. Folate targeted PEGylated titanium dioxide nanoparticles as a nanocarrier for targeted paclitaxel drug delivery // *Advanced Powder Technology*. – 2013. – Vol. 24. – № 6. – P. 947–954.

131. Lee C. S. et al. Doxorubicin-loaded oligonucleotide conjugated gold nanoparticles: A promising in vivo drug delivery system for colorectal cancer therapy // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2017. – Vol. 142. – P. 416–423.
132. Dolatabadi J. E. N. et al. Formulation, characterization and cytotoxicity studies of alendronate sodium-loaded solid lipid nanoparticles // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2014. – Vol. 117. – P. 21–28.
133. Jamali A. A. et al. Nanomaterials on the road to microRNA detection with optical and electrochemical nanobiosensors // *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 55. – P. 24–42.
134. Schultz D. A. Plasmon resonant particles for biological detection // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2003. – Vol. 14. – № 1. – P. 13–22.
135. Marie-Christine D, Astruc D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – № 1. – P. 293–346.
136. Connor D. M., Broome A. M. Gold Nanoparticles for the Delivery of Cancer Therapeutics // *Advances in Cancer Research*. – 2018. – Vol. 139. – P. 163–184.
137. Carvalho A., Fernandes A. R., Baptista P. V. Nanoparticles as Delivery Systems in Cancer Therapy // *Applications of Targeted Nano Drugs and Delivery Systems*. – 2019. – P. 257–295.
138. Urusov A. E. et al. Application of gold nanoparticles produced by laser ablation for immunochromatographic assay labeling // *Analytical Biochemistry*. – 2015. – Vol. 491. – P. 65–71.
139. Miller J. D. et al. Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc 4: The case experience with preclinical mechanistic and early clinical-translational studies // *Toxicology and Applied Pharmacology*. – 2007. – Vol. 224. – № 3. – P. 290–299.
140. Alfredsson Y. et al. Electronic structure of a vapor-deposited metal-free phthalocyanine thin film // *Journal of Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 122. – № 21. – P. 214723.
141. Kobayashi N., Fukuda T. Recent progress in phthalocyanine chemistry: Synthesis and characterization // *Recent progress in phthalocyanine chemistry: Synthesis and characterization*. – 2006. – P. 1–45.
142. Kotiaho A. et al. Photoinduced charge and energy transfer in phthalocyanine-functionalized gold nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – № 1. – P. 162–168.
143. Freitas L. F. et al. Zinc phthalocyanines attached to gold nanorods for simultaneous hyperthermic and photodynamic therapies against melanoma in vitro // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2017. – Vol. 173. – P. 181–186.

144. Kogan B. et al. On the mechanism of pulsed laser ablation of phthalocyanine nanoparticles in an aqueous medium // *Laser Physics Letters*. – 2018. – Vol. 15. – № 6.
145. Barmina E. V., Shafeev G. A. Contactless Transfer of an Angular Momentum to a Liquid Layer Using a Scanning Laser Beam // *Physics of Wave Phenomena*. – 2018. – Vol. 26. – № 4. – P. 259–263.
146. Serkov A. A. et al. Influence of laser-induced breakdown on the fragmentation of gold nanoparticles in water // *Quantum Electronics*. – 2016. – Vol. 46. – № 8. – P. 713–718.
147. ICDD Database Search – ICDD [Electronic resource]. URL: <https://www.icdd.com/pdfsearch/>.
148. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. – Vol. 1918. – P. 98–100.
149. Bozon-Verduraz F. et al. Production of nanoparticles by laser-induced ablation of metals in liquids // *Quantum Electronics*. – 2003. – Vol. 33. – № 8. – P. 714–720.
150. Hanack M., Dini D. Stacked Polymeric Phthalocyanines: Synthesis and Structure-Related Properties // *ChemInform*. – 2004. – Vol. 35. – № 14.
151. Engel M. K. Single-Crystal Structures of Phthalocyanine Complexes and Related Macrocycles // *The Porphyrin Handbook*. – 2003. – Vol. 34. – № 41. – P. 1–246.
152. Herbst W., Hunger K. Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications, 3rd, Completely Revised Edition // *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications, 3rd, Completely Revised Edition*. – 2005. – P. 678.
153. Masilela N., Nyokong T. Conjugates of low-symmetry Ge, Sn and Ti carboxy phthalocyanines with glutathione capped gold nanoparticles: An investigation of photophysical behaviour // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2011. – Vol. 223. – № 2. – P. 124–131.
154. Chen X. et al. Gold nanoparticles-pyrrolidinonyl metal phthalocyanine nanoconjugates: Synthesis and photophysical properties // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 195. – P. 348–355.
155. Bottari G. et al. Covalent and noncovalent phthalocyanine - Carbon nanostructure systems: Synthesis, photoinduced electron transfer, and application to molecular photovoltaics // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 110. – № 11. – P. 6768–6816.
156. Hunter C. A., Sanders J. K. M. The Nature of π - π Interactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – Vol. 112. – № 14. – P. 5525–5534.
157. Youssry M. et al. Physical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for enhanced dispersibility in aqueous medium // *Emergent Materials*. – 2020. – Vol. 3. – № 1. – P. 25–32.
158. Rakov I. I., Pridvorova S. M., Shafeev G. A. Generation of phthalocyanine nanoparticles by laser fragmentation // *Laser Physics Letters*. – 2020. – Vol. 17. – № 1. – P. 016004.

159. Endo A., Matsumoto S., Mizuguchi J. Interpretation of the Near-Infrared Absorption of Magnesium Phthalocyanine Complexes in Terms of Exciton Coupling Effects // *Journal of Physical Chemistry A*. – 1999. – Vol. 103. – № 41. – P. 8193–8199.
160. Chegel V. I. et al. Plasmonic nanochips for application in surface-enhanced fluorescence spectroscopy: Factor of dielectric substrate // *Springer Proceedings in Physics*. – 2015. – Vol. 167. – P. 395–412.
161. Badi N. et al. Laser engineered core-shell nanodielectrics with giant electrical permittivity // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 108. – P. 225–227.
162. Ray S. S., M. Bousmina. Polymer nanocomposites and their applications // *Polymer nanocomposites and their applications*. – 2006. – P. 600.
163. Pecharromás C., Moya J. S. Experimental Evidence of a Giant Capacitance in Insulator-Conductor Composites at the Percolation Threshold // *Advanced Materials*. – 2000. – Vol. 12. – № 4. – P. 294–297.
164. Crosby A. J., Lee J. Polymer Nanocomposites: The “Nano” Effect on Mechanical Properties // *Polymer Reviews*. – 2007. – Vol. 47. – № 2. – P. 217–229.
165. Wing M. Y. et al. Polymer Nanocomposites and Their Applications // *HKIE Transactions*. – 2003. – Vol. 10. – № 4. – P. 67–73.
166. Basavaiah K., Pavan Kumar Y., Prasada Rao A. V. A facile one-pot synthesis of polyaniline/magnetite nanocomposites by micelles-assisted method // *Applied Nanoscience*. – 2013. – Vol. 3. – № 5. – P. 409–415.
167. Stepanov A. L. et al. Ion synthesis of silver nanoparticles in viscous-fluid epoxy resin // *Technical Physics*. – 2009. – Vol. 54. – № 8. – P. 1162–1167.
168. Wang Y. et al. Preparation of silver nanoparticles dispersed in polyacrylonitrile nanofiber film spun by electrospinning // *Materials Letters*. – 2005. – Vol. 59. – № 24–25. – P. 3046–3049.
169. He D. et al. Large-Scale Synthesis of Flexible Free-Standing SERS Substrates with High Sensitivity: Electrospun PVA Nanofibers Embedded with Controlled Alignment of Silver Nanoparticles // *ACS Nano*. – 2009. – Vol. 3. – № 12. – P. 3993–4002.
170. Touka N. et al. Copper phthalocyanine nanocrystals embedded into polymer host: Preparation and structural characterization // *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. – 2013. – Vol. 13. – № 1. – P. 52–56.
171. Deyab M. A., De Riccardis A., Mele G. Novel epoxy/metal phthalocyanines nanocomposite coatings for corrosion protection of carbon steel // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – Vol. 220. – P. 513–517.
172. Inamura I. et al. Preparation of metal phthalocyanine (MPc)–polymer complexes: the possible

- anti-cancer properties of FePc–polymer complexes // *Heliyon*. – 2019. – Vol. 5. – № 3. – P. e01383.
173. Babak Nikoobakht and Mostafa A. El-Sayed. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 15. – № 10. – P. 1957–1962.
 174. Navas-Moreno M. et al. Nanoparticles for live cell microscopy: A surface-enhanced Raman scattering perspective // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 4471.
 175. Bora T. Recent Developments on Metal Nanoparticles for SERS Applications // *Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications*. – 2018.
 176. Tallant D. R. et al. Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon // *MRS Proceedings*. – 1997. – Vol. 498. – P. 37.
 177. Zhang H. et al. The formation of onion-like carbon-encapsulated cobalt carbide core/shell nanoparticles by the laser ablation of metallic cobalt in acetone // *Carbon*. – 2013. – Vol. 55. – P. 108–115.
 178. Jay-Gerin J.-P. et al. Evidence for CO formation in irradiated methanol and acetone: Contribution of low-energy electron-energy-loss spectroscopy to γ -radiolysis // *Radiation Physics and Chemistry*. – 1997. – Vol. 50. – № 3. – P. 263–265.
 179. Zhilnikova M. I., Voronov V. V., Shafeev G. A. Laser ablation of metals in salts melts // *Chemical Physics Letters*. – 2020. – Vol. 755. – P. 137778.
 180. Zhilnikova M. I. et al. Dynamics of laser ablation of gold in melts of inorganic salts // *Quantum Electronics*. – 2021. – Vol. 51. – № 4. – P. 320–322.
 181. Vilsinski B. H. et al. Spectroscopic study of aluminum phthalocyanine chloride (AlPcCl) in homogeneous and micro-heterogeneous media consisting of P-123 AND F-127 polymeric micelles // *Quimica Nova*. – 2015. – Vol. 38. – № 5. – P. 631–639.
 182. Reinot T. et al. Q-band splitting and relaxation of aluminum phthalocyanine tetrasulfonate // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – Vol. 299. – № 5. – P. 410–416.
 183. Zou T. et al. Controllable Molecular Packing Motif and Overlap Type in Organic Nanomaterials for Advanced Optical Properties // *Crystals*. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 22.
 184. Shaibat M. A. et al. Distinguishing polymorphs of the semiconducting pigment copper phthalocyanine by solid-state NMR and raman spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – Vol. 114. – № 13. – P. 4400–4406.
 185. Rauf M. A. et al. Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Cu(II)-phthalocyanine and DFT calculations // *Journal of Molecular Liquids*. – 2012. – Vol. 168. – P. 102–109.

186. Yilmaz Y., Zengin H., Sönmez M. Synthesis and photoluminescence properties of saccharide conjugated copper phthalocyanine via click reaction // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*. – 2014. – Vol. 45. – № 3. – P. 337–341.
187. Zolotareva J. O. et al. Aluminum phthalocyanine nanoparticles activation for local fluorescence spectroscopy in dentistry // *Biomedical Photonics*. – 2018. – Vol. 7. – № 3. – P. 4–20.
188. Watkins Z. et al. Fluorescence behaviour and singlet oxygen production of aluminium phthalocyanine in the presence of upconversion nanoparticles // *Journal of Fluorescence*. – 2015. – Vol. 25. – № 5. – P. 1417–1429.
189. Lobo A. C. S. et al. Phthalocyanine Labels for Near-Infrared Fluorescence Imaging of Solid Tumors // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2016. – Vol. 59. – № 10. – P. 4688–4696.
190. Vincett P. S., Voigt E. M., Rieckhoff K. E. Phosphorescence and fluorescence of phthalocyanines // *The Journal of Chemical Physics*. – 1971. – Vol. 55. – № 8. – P. 4127–4131.
191. Vilsinski B. H. et al. Spectroscopic study of aluminum phthalocyanine chloride (AlPcCl) in homogeneous and micro-heterogeneous media consisting of P-123 AND F-127 polymeric micelles // *Quimica Nova*. – 2015. – Vol. 38. – № 5. – P. 631–639.
192. Allen M. J., Tung V. C., Kaner R. B. Honeycomb carbon: A review of graphene // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 110. – № 1. – P. 132–145.
193. Vairavapandian D., Vichchulada P., Lay M. D. Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing // *Analytica Chimica Acta*. – 2008. – Vol. 626. – № 2. – P. 119–129.
194. Gopiraman M., Soo Kim I. Carbon Nanocomposites: Preparation and Its Application in Catalytic Organic Transformations // *Nanocomposites - Recent Evolutions*. – 2019.
195. Bonaccorso F. et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage // *Science*. – 2015. – Vol. 347. – № 6217.
196. Mittal G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 21. – P. 11–25.
197. Shao Y. et al. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review // *Electroanalysis*. – 2010. – Vol. 22. – № 10. – P. 1027–1036.
198. Jo Gunho et al. The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices // *Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 23. – № 11. – P. 112001.
199. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2002. – Vol. 37. – № 4–6. – P. 129–281.
200. Bewilogua K., Hofmann D. History of diamond-like carbon films - From first experiments to

- worldwide applications // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 242. – P. 214–225.
201. Zeng A. et al. Diamond-like carbon (DLC) films as electrochemical electrodes // *Diamond and Related Materials*. – 2014. – Vol. 43. – P. 12–22.
 202. Bäuerle D. Thin-Film Formation by Pulsed-Laser Deposition and Laser-Induced Evaporation // *Laser Processing and Chemistry*. – 2000. – P. 459–495.
 203. Vaziri M.R. Rashidian. Microscopic description of the thermalization process during pulsed laser deposition of aluminium in the presence of argon background gas // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – Vol. 43. – № 42. – P. 425205.
 204. Bonelli M. et al. Structure and mechanical properties of low stress tetrahedral amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition // *European Physical Journal B*. – 2002. – Vol. 25. – № 3. – P. 269–280.
 205. Vladoiu R. et al. DLC Thin Films and Carbon Nanocomposite Growth by Thermionic Vacuum Arc (TVA) Technology // *Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites*. – 2016.
 206. Trusovas R. et al. Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation // *Carbon*. – 2013. – Vol. 52. – P. 574–582.
 207. Antonelou A., Dracopoulos V., Yannopoulos S. N. Laser processing of SiC: From graphene-coated SiC particles to 3D graphene froths // *Carbon*. – 2015. – Vol. 85. – P. 176–184.
 208. Guillois O., Ledoux G., Reynaud C. Diamond Infrared Emission Bands in Circumstellar Media // *The Astrophysical Journal*. – 1999. – Vol. 521. – № 2. – P. L133–L136.
 209. Sun J. et al. Ultrafine diamond synthesized by long-pulse-width laser // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 89. – № 18. – P. 183115.
 210. Yang L. et al. Growth of diamond nanocrystals by pulsed laser ablation of graphite in liquid // *Diamond and Related Materials*. – 2006. – Vol. 16. – № 4–7. – P. 725–729.
 211. Amans D. et al. Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids // *Diamond and Related Materials*. – 2009. – Vol. 18. – № 2–3. – P. 177–180.
 212. Paul M B. W. Diamond thin films: a 21st-century material // *Trans. R. Soc. Lond. A*. – 2000. – Vol. 358. 473–495 p.
 213. Dennison H. R., Spectroscopy S. Raman Spectroscopy of Carbon Materials. – 1996. – Vol. 11. – № 8. 1 p.
 214. Wang Y., Alsmeyer D. C., McCreery R. L. Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra // *Chemistry of Materials*. – 1990. – Vol. 2. – № 5. – P. 557–563.
 215. Karavanskiĭ V. A., Mel'nik N. N., Zavaritskaya T. N. Preparation and study of the optical properties of porous graphite // *JETP Letters*. – 2001. – Vol. 74. – № 3. – P. 186–189.
 216. Simakov S. Metastable Nanosized Diamond Formation from Fluid Systems // *Nature Precedings*.

- 2010.
217. Wu J. Bin et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47. – № 5. – P. 1822–1873.
218. Toyota K. et al. Analysis of products from breakdown of liquid benzene, toluene and cyclohexane caused by Nd³⁺:YAG pulsed laser irradiation // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2001. – Vol. 141. – № 1. – P. 9–16.
219. Chaudhary K., Rizvi S. Z. H., Ali J. Laser-Induced Plasma and its Applications // *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*. – 2016.
220. Karlov N. V et al. Etching of semiconductors by products of laser thermal dissociation of molecular gases // *Soviet Journal of Quantum Electronics*. – 1985. – Vol. 15. – № 4. – P. 522–526.
221. Baklanov M.R. et al. Initiation of a surface chemical reaction between single-crystal germanium and bromine gas by using a powerful argon laser // *Doklady Akademii nauk SSSR*. – 1974. – Vol. 19. – P. 312–314.

Приложение. Список публикаций автора по теме диссертации

1. **Rakov I. I.**, Kuzmin P. G., Shafeev G. A., Abramova N. V., Babievsky K. K. and Sokolov V. I., Induced circular dichroism on plasmon-resonance bands of gold and silver obtained by laser ablation of metal targets in aqueous solutions of natural materials // *Physics of wave phenomena*. – 2014. – V. 22. – №. 4 – P. 232-235.
2. Barmina E. V., Mel'nik N. N., **Rakov I. I.** and Shafeev G. A. Optical properties of nanocomposites based on polymers and metal nanoparticles // *Physics of wave phenomena*. – 2017. – V. 25. – №. 3 – P. 165-169.
3. Barmina E. V., Mel'nik N. N., **Rakov I. I.**, Ivanov V. E., Simakin A. V., Gudkov S. V. and Shafeev G. A. Spectral properties of nanocomposites based on fluorine containing polymer and gold nanoparticles // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 347. – №. 1
4. Shafeev G. A., **Rakov I. I.**, Ayyyzhy K. O., Mikhailova G. N., Troitskii A. V., Uvarov O. V. Generation of Au nanorods by laser ablation in liquid and their further elongation in external magnetic field // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 466 – P. 477-482.
5. **Rakov I. I.**, Pridvorova S. M., Shafeev G. A. Generation of phthalocyanine nanoparticles by laser fragmentation // *Laser Physics Letters*. – 2020. – V. 17 – P. 5.
6. **Rakov I. I.**, Pridvorova S. M., Shafeev G. A. Interaction of gold and phthalocyanines nanoparticles generated by laser radiation in water // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – V. 618. – P. 126491.
7. Zhilnikova M. I., **Rakov I. I.**, Uvarov O. V., Shafeev G. A. Dynamics of laser ablation of gold in melts of inorganic salts // *Quantum Electronic*. – 2021. – V. 51 – №. 4 – P.320-322.