

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

## **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК**

Сборник научных трудов  
X Международной конференция студентов и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 23–26 апреля 2013 г.

## **PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT**

**X INTERNATIONAL CONFERENCE OF STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS**

RUSSIA, TOMSK, April 23–26, 2013

Томск 2013

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И  
ИОННЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**

Д.А. Гончарова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: darya.goncharova.1991@mail.ru

**STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOPARTICLES MIXTURES OF NOBLE METALS AND  
IONIC POLYMETHINE DYES**

D.A. Goncharova

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: darya.goncharova.1991@mail.ru

*The properties of alcoholic solutions of ionic polymethine dyes containing silver and gold nanoparticles obtained by laser ablation are studied. It is shown that in the mixtures between nanoparticles and the dye molecules are not effective interaction. Dyes do not change their spectral-luminescent properties. At the same time it was discovered that, in the presence of gold nanoparticles irradiated by the second harmonic Nd: YAG laser (532 nm), there is a significant (in 10 times) increase in the quantum yield of photodestruction of dyes. Suggested that the mechanism of the decay associated with photochemical processes.*

Интенсивное развитие нанотехнологий в последние десятилетия стимулирует развитие и совершенствование методов синтеза различных наноматериалов, в частности наночастиц. При переходе от макро- к наноформам многие материалы приобретают новые свойства, обусловленные квантово-размерными эффектами и возрастающей ролью поверхностных атомов и взаимодействий. Поэтому они представляют интерес, как для практического использования, так и для фундаментальной науки. Так же активно исследуются процессы взаимодействия наноструктур с различными органическими соединениями и биологическими объектами.

Взаимодействие наночастиц с органическими соединениями может быть интересно, например, с точки зрения изменения оптических свойств, стабильности красителей при взаимодействии для создания новых эффективных материалов для оптоэлектроники и нелинейной оптики. Другие интересные применения могут быть связаны с экологическими задачами – эффективным фоторазложением органических загрязнителей в присутствии наночастиц, с использованием частиц в биологически системах: в качестве сенсоров, для доставки лекарственных препаратов, для терапевтических целей и др. [1–3]. Для таких применений не требуется большого количества наноматериалов, но важную роль играет их чистота, отсутствие химических загрязнителей, активная поверхность.

Эффективным методом для получения коллоидных растворов наночастиц в чистых растворителях является метод лазерной абляции. При воздействии на объемную мишень, погруженную в прозрачную жидкость, мощного лазерного импульса происходит быстрый нагрев и вырывание материала мишени в окружающую среду в виде пароплазменного облака. При его охлаждении в жидкости формируются наночастицы. Таким способом можно получить коллоидные растворы, содержащие наночастицы различных материалов – от металлов до керамики и полимеров [4].

Целью работы является исследования взаимодействия наночастиц серебра и золота, полученных

методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости с ионными органическими красителями полиметинового ряда.

**Экспериментальная часть** Синтез коллоидных растворов наночастиц серебра и золота методом лазерной абляции в жидкости был проведен на установке, изображенной на рис. 1. Металлическая мишень (пластина серебра или золота с чистотой 99,95) помещалась в мерный цилиндрический стакан с растворителем (этанол) объемом 50 мл. Лазерный пучок Nd:YAG лазера (длина волны 1064 нм, энергия в импульсе 120 мДж, частота следования импульсов 15 Гц, длительность импульсов 7 нс) через боковую поверхность фокусировался короткофокусной линзой на поверхность мишени. По мере наработки наночастиц в среде раствор окрашивался. Массовая концентрация частиц в растворителе определялась весовым методом: мишени взвешивались до и после синтеза, по потере массы мишени вычислялась концентрация. Для проведения исследований исходно были получены коллоидные растворы наночастиц в этаноле с концентрациями  $c(\text{Au})=0.148\text{г/л}$  и  $c(\text{Ag})=0.06\text{г/л}$ , а так же в этаноле с добавкой 0,2 масс. % высокомолекулярного ПАВ в качестве стабилизатора (поливинилпирролидон (ПВП) с молекулярной массой 55 000) с концентрациями наночастиц  $c(\text{Au})=0.156\text{г/л}$  и  $c(\text{Ag})=0.16\text{г/л}$ .

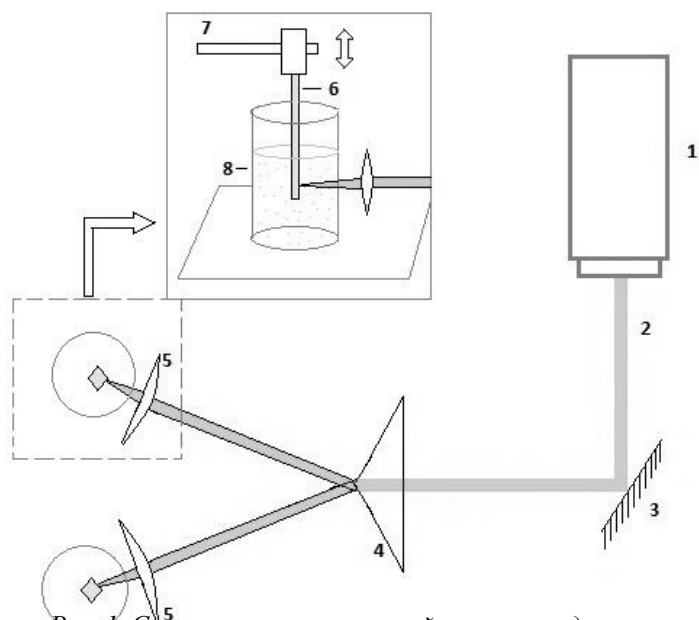


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для синтеза коллоидных растворов наночастиц методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости. 1 – лазер, 2 – ход луча, 3 – зеркало, 4 – призма, 5 – фокусирующая линза, 6 – мишень, 7 – держатель, 8 – стакан с растворителем

Для работы использовали три ионных цианиновых красителя, отличающихся только длиной полиметиновой цепочки (рис. 2). Были приготовлены исходные матричные растворы красителей с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л в этаноле или этаноле с добавлением 0,2 мас. % ПВП.

Из матричных растворов были получены растворы для исследования с концентрациями красителей  $10^{-4}$  моль/л и концентрациями наночастиц золота 0,1 г/л и серебра 0,1 (в этаноле с ПВП) и 0,05 (в этаноле) г/л.

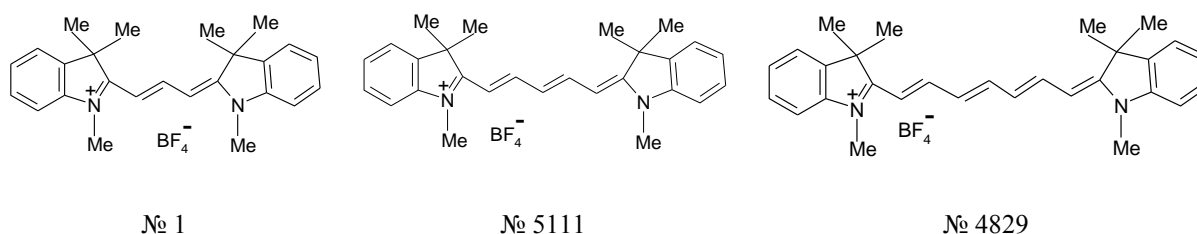


Рис. 2. Структурные формулы органических красителей

Были исследованы:

- Спектрально-люминесцентные свойства приготовленных растворов: спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц, растворов красителей и смесей наночастиц с красителями, спектры флуоресценции последних двух систем. С использованием спектрофлуориметра с функцией

спектрофотометра СМ2203 (спектральный диапазон 200-1100 нм, разрешение 1 нм, оптическая плотность до 3 бел).

- Размерные характеристики наночастиц. С использованием просвечивающего электронного микроскопа СМ12.

Синтезированные среды были подвергнуты:

- центрифугированию – для осаждения наночастиц и определения процесса сорбции молекул красителя на наночастицах;

- нагреву в сушильном шкафу в закрытых емкостях (30 минут при 70 °С) для исследования влияния наночастиц на термостабильность красителей;

- облучению импульсным излучением лазера с длиной волны 532 нм для исследования влияния наночастиц на фотостабильность красителей.

**Результаты исследования** В табл. 1 приведены оптические свойства коллоидных растворов наночастиц, рассчитанные из спектров поглощения и средний размер наночастиц, определенный из микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе. На рис. 3 для примера представлены спектр поглощения и ПЭМ-изображение наночастиц золота в этаноле. А в табл. 2 представлены спектрально-люминесцентные свойства исследованных красителей.

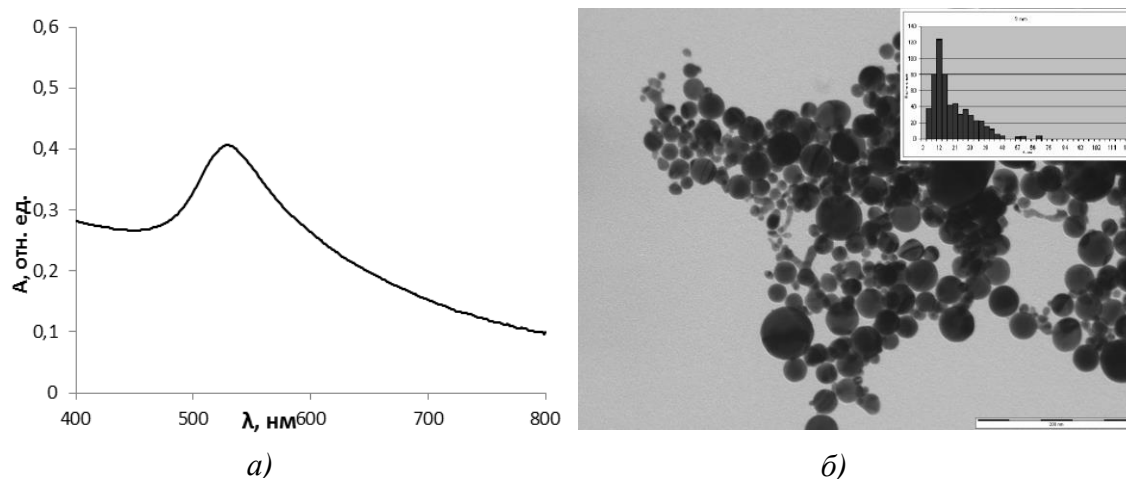


Рис. 3. Спектр поглощения (а), ПЭМ фотография и распределение по размерам (на вкладке) (б) для наночастиц золота в этаноле

Сравнение спектров поглощения смесей красителей с наночастицами со спектрами отдельно исследованных растворов наночастиц и красителей показали, что они являются их суперпозицией. В спектрах смесей не обнаружено новых полос и изменения интенсивности существующих. Исследование люминесценции красителей в растворах без наночастиц и с наночастицами серебра и золота показали, что в присутствии наночастиц не происходит значимого изменения, как в положении максимума, так и в интенсивности полос флуоресценции красителей. В растворах красителей с добавлением наночастиц, как правило, наблюдается уменьшение интенсивности излучения. Что связано с поглощением части излучения наночастицами. Такие результаты наблюдаются для всех комбинаций трех красителей и наночастиц серебра и золота в этаноле в присутствии ПВП и без него, а так же для образцов смесей, которые были получены не путем смешивания коллоидных растворов наночастиц и растворов красителей, а при синтезе наночастиц методом лазерной абляции сразу в растворе красителя.

Таблица 1.

*Характеристики коллоидных растворов наночастиц*

	Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$A_{\text{макс}}$	$d_{\text{ср}}$ , нм
Au (0,1 г/л)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	523	0,145	17
Au (0,1 г/л)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + ПВП	520	0,148	4
Ag (0,05 г/л)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	407	0,087	34
Ag (0,1 г/л)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + ПВП	400	0,892	6

Таблица 2.

*Спектрально-люминесцентные свойства красителей в этаноле*

	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\epsilon$ , л/(см×моль)	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм
Краситель №1	545	$1,34 \cdot 10^5$	572
Краситель № 5111	639	$2,13 \cdot 10^5$	672
Краситель № 4829	742	$2,32 \cdot 10^5$	770

На основании полученных результатов было предположено, что между наночастицами и молекулами красителей не происходит эффективного взаимодействия вне зависимости от заряда наночастиц (для наночастиц золота дзета-потенциал отрицательный, а для наночастиц серебра – положительный) и красителей (хромофоры выбранных ионных красителей (рис. 2) заряжены положительно). Для подтверждения этого растворы смесей были центрифугированы 30 мин на высокоскоростной центрифуге (33 000 об/мин). До и после центрифугирования контролировались спектры поглощения растворов. В результате центрифугирования произошло практически полное осаждение наночастиц в жидкости, концентрация молекул красителей осталась неизменной.

В [5] было показано, что при нагреве мероцианинового (несимметричного полиметинового красителя) M540 в присутствии золотых наночастиц частицы проявляют защитные свойства, препятствуя термораспаду красителя. Мы провели нагрев красителей № 1, 5111, 4829 в присутствии наночастиц серебра и золота. Однако термостабильность данных красителей оказалась гораздо выше, чем у мероцианина 540 и распад не был зафиксирован, как в растворах без наночастиц, так и с наночастицами.

Далее была исследована фотостабильность красителей при облучении импульсным излучением второй гармоники Nd:YAG лазера (зеленая линия 532 нм) в присутствии наночастиц и без них. Результаты исследования приведены в табл. 3 и на рис 3.

Таблица 3.

*Квантовый выход фотораспада красителей*

Краситель	Наночастицы	$E_{\text{погл}}$ , Дж/см <sup>3</sup>	$N_{\text{част.расп}}$ , %	$\eta \times 10^4$
№1	–	939	35,8	0,09
	Au (0,1 г/л)	240	100	1,06
	Au (0,1 г/л)	90,6	55,6	1,25
	Ag (0,05 г/л)	903	47,2	0,13
№ 5111	–	456	43,9	0,2
	Au (0,1 г/л)	179,9	100	1,23
	Au (0,1 г/л)	95,1	75,2	1,75
	Ag (0,05 г/л)	95,4	29,1	0,6
№ 4829	–	236,25	42,4	0,48
	Au (0,1 г/л)	109,9	77,6	1,9
	Au (0,1 г/л)	39,15	61,1	4,23
	Ag (0,05 г/л)	231,75	48,9	0,5

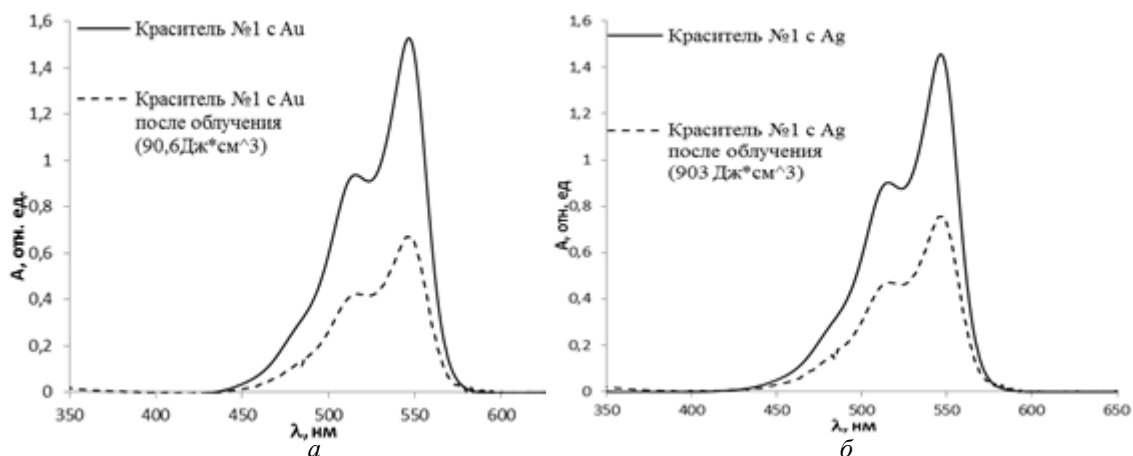


Рис 4. Спектры поглощения смесей красителя №1 с наночастицами золота (а) и серебра (б) до и после облучения

В результате исследования было обнаружено, что в присутствии наночастиц Au наблюдается увеличение квантового выхода фотораспада всех исследованных красителей в 8-10 раз. В присутствии наночастиц Ag значимое увеличение квантового выхода фотораспада – в 3 раза наблюдалось только для красителя № 5111. При исследовании фотораспада красителей возбуждение зеленым светом осуществлялось практически в максимум полосы плазмонного резонанса наночастиц Au, что приводит к их эффективному фотовозбуждению. Можно предположить 2 механизма, приводящих к увеличению эффективности распада молекул красителя, термический и фотохимический. Первый механизм, например, был реализован в [6] при возбуждении водных растворов яичного белка в присутствии золотых наночастиц. Оценки приведенные в [6] показывают, что при импульсном лазерном возбуждении происходит разогрев частиц в пучке до температур более 1000°C и их сегментации, а локальный и объемный разогрев среды приводит к 2 (быстрому и медленному) механизмам термической денатурации белка. В то же время исследования фотостабильности M540 в таких же условиях в водных растворах не продемонстрировали увеличения скорости фотораспада в присутствии наночастиц Au. Исследованные в настоящей работе красители еще более термостабильны, чем M540, таким образом, вероятность их термического распада при облучении мала и можно предположить, что основным каналом распада будет фотохимический – взаимодействие возбужденных наночастиц с молекулами красителей в основном или возбужденном состоянии. Для определения механизмов увеличения эффективности фотораспада красителей в присутствии наночастиц планируется провести дальнейшие исследования их фотостабильности при различных параметрах облучения (длины волны и интенсивности).

Полученные результаты важны, как с фундаментальной точки зрения – для установления механизмов взаимодействия наночастиц с органическими молекулами в возбужденном состоянии, так и для возможных практических приложений – изучения возможности фотокаталитического разложения органических экотоксикантов при облучении видимым светом и медицинских приложений (фототерапия).

*Автор благодарит к.х.н. Шабалину А.В. за проведение исследований размерных характеристик наночастиц серебра и золота на просвечивающем электронном микроскопе.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005 – 416 с.
2. Кобелева О.И., Валова Т.М., Барачавский В.А. и др. Спектрально-кинетическое проявление

взаимодействия фотохромных диарилэтанов с наночастицами серебра // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 109. – № 1. – С. 106–110.

3. Fukushima M., Yanagi H., Hayashia S., et al. Fabrication of gold nanoparticles and their influence on optical properties of dye-doped sol-gel films // Thin Solid Films. – 2003. – V. 438–439. P. 39–43.

4. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твёрдых тел в жидкостях // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. – 2004. – Т.60. – С.83–107.

5. Мешалкин Ю.П., Лапин И.Н., Томшина А.А., Светличный В.А. Термобесцвечивание красителя мероцианин 540 в присутствии наночастиц золота // Медицинская физика. – 2012 – № 3. С. 70–76.

6. Мешалкин Ю.П., Лапин И.Н., Светличный В.А. Термическая денатурация яичного белка при наносекундном лазерном разогреве золотых наночастиц // Квантовая электроника. – 2011. – Т. 41. – № 8. – С. 754–758.

#### ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СИЛИКАГЕЛЯ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

А.С. Горбунова, В.В. Дутов

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов

Томский государственный университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: nura-du@mail.ru

#### CHANGING OF POROUS STRUCTURE OF SILICA AFTER HYDROTHERMAL AND THERMAL TREATMENTS

A.S. Gorbunova, V.V. Dutov

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nura-du@mail.ru

*Silica is promising material for wide applications. Porous structure of silica may be changed depending on specification of materials based on the silica. Hydrothermal treatment is one of approaches to create of desired porous structure. In the present work the influence of combining of hydrothermal and thermal treatments on the porosity of silica was studied. It was shown that silica prepared by sol-gel method had high surface area (684 m<sup>2</sup>/g) and pore with size less than 5 nm. After high temperature treatments (900 and 1100 °C) porous structure of silica was collapsed and surface area after calcinations at 1100 °C was less than 1 m<sup>2</sup>/g. After hydrothermal treatment the silica had middle surface area and pores with size 4-17 nm. The porous structure of treated silica was more stable to high temperature treatments. Even after calcination at 1100 °C the surface area of silica was 2,4 m<sup>2</sup>/g. Thus, combination of hydrothermal and thermal treatments allows creating stable silica with specified porous structure which may be used as support or template for functional materials.*