

**Н.В. Тарасенко<sup>1</sup>, А.В. Буцень<sup>1</sup>, Г.П. Шевченко<sup>2</sup>, Н.Н. Тарасенко<sup>1</sup>**

**<sup>1</sup>ГНУ «Институт физики имени Б.И. Степанова» НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь**

**<sup>2</sup>НИИ ФХП БГУ, Минск, Беларусь**

### **ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ**

В последние годы большое внимание уделяется разработке способов получения наноразмерных частиц различного состава с узким распределением по размерам. Одним из путей решения этой проблемы может быть облучение синтезируемых частиц лазерными импульсами достаточной интенсивности [1]. Результат модификации частицы в поле лазерного излучения управляется совокупностью взаимосвязанных процессов взаимодействия лазерного излучения с частицей и релаксации возмущения при взаимодействии с окружающей средой. Поэтому для целенаправленного изменения морфологии и структуры

наночастицы необходимо управлять эффективностью этих процессов, что возможно, в частности, при вариации параметров зондирующего излучения.

Целью настоящей работы является выяснение влияния импульсного лазерного излучения УФ и видимого диапазона спектра на морфологию наноразмерных частиц серебра в растворах, содержащих в качестве стабилизаторов различные комплексоны (карбоксилированные амины).

В качестве объектов исследования использовались золи серебра, стабилизированные трилоном Б, НТА и ДТПА, которые получали по методике, предложенной в работе [2]. Для получения золь применяли растворы 0,1 М  $\text{AgNO}_3$ , 0,008 М комплексона и 0,075 М  $\text{NaOH}$ . Процедура приготовления состояла из нескольких этапов. Сначала при комнатной температуре смешивали комплексон и щелочь до  $\text{pH} = 12,5$ . Полученный раствор термостатировали 20 минут при комнатной температуре и 10 минут при 80 °С. После этого к горячему раствору при интенсивном перемешивании добавляли раствор серебра, при этом появляется слабая желтая окраска. Полученный раствор перемешивали еще в течение 20 минут при 80 °С, после чего золь быстро охлаждали до комнатной температуры. Концентрация серебра в полученном золе составляла  $1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а его  $\text{pH} = 10,7$  (трилон Б).

Для исследования влияния лазерного облучения все коллоидные растворы подвергали воздействию 2-й и 4-й гармоники алюмоиттриевого лазера с энергией импульса 8–90 мДж (длина волны 532 нм, время облучения 3 мин, частота повторения импульсов 10 Гц). Свойства золь до и после облучения исследовались методами оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Оптические спектры поглощения записывали на двухлучевом спектрофотометре “Сагу 500” в диапазоне длин волн 200–800 нм. Размер и форму частиц определяли на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К с увеличением 40 000.

Спектроскопические исследования показали (рисунок 1), что в оптических спектрах исходных золь наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом в области 420–430 нм. Согласно теории Ми, это может указывать на формирование золя, который содержит наночастицы серебра с широким распределением по размерам. Этот вывод подтверждается и результатами микроскопического исследования исходных золь (рисунок 2). После воздействия лазерного излучения с  $\lambda = 532$  нм с плотностью энергии 450 мДж/см<sup>2</sup> средний размер частиц уменьшается до 10 нм (рисунок 2), а максимум поглощения серебра смещается с 426 нм до 409 нм.

Исследование влияния времени облучения на оптические свойства золь показало, что при длительном облучении золь наблюдается

насыщение: при увеличении времени воздействия не происходит каких-либо изменений в спектрах. Каждой плотности энергии лазерного излучения соответствует свой конечный размер модифицированных частиц. Для получения частиц меньшего размера необходимо изменить плотность энергии или длину волны излучения.

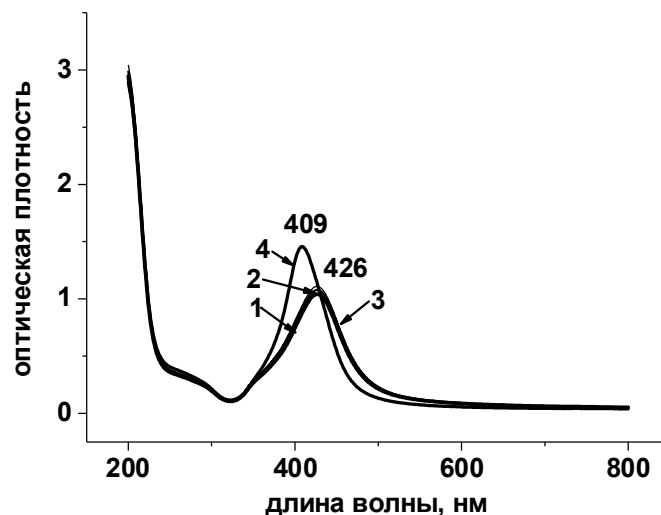


Рисунок 1 – Спектр поглощения золя трилон Б – серебро,  
1 – исходный золь,

- 2 – после лазерного облучения на длине волны  $\lambda = 266$  нм ( $\tau = 3$  мин,  $J = 40$  мДж/см<sup>2</sup>), 3 – после лазерного облучения на длине волны  $\lambda = 532$  нм ( $\tau = 3$  мин,  $J = 40$  мДж/см<sup>2</sup>), 4 – после облучения лазером ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau = 3$  мин,  $J = 450$  мДж/см<sup>2</sup>)

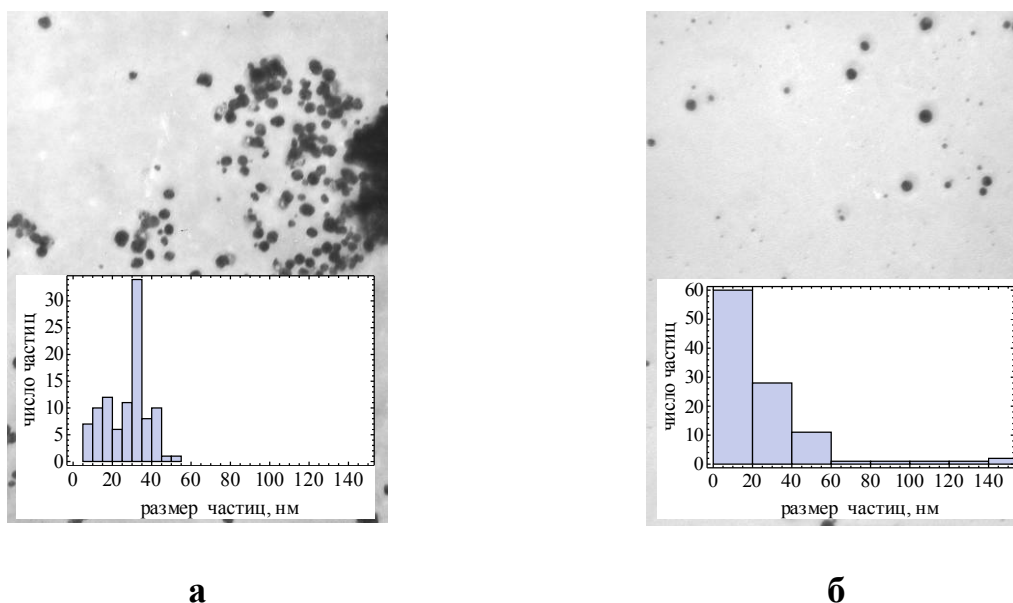


Рисунок 2 – Электронно-микроскопическое (ПЭМ) изображение и распределение по размерам частиц золя трилон Б – серебро до (а) и после (б) облучения ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau = 3$  мин,  $J = 450$  мДж/см<sup>2</sup>)

При исследовании влияния длины волны возбуждающего излучения было получено, что после облучения излучением на длине волны 266 нм не происходит существенного изменения размеров или формы наночастиц серебра, что подтверждает спектроскопическое исследование облученных зольей. Это можно объяснить тем, что при преобразовании второй гармоники в четвертую происходит значительное уменьшение энергии импульса: коэффициент преобразования обычно составляет порядка 8 %. Полученной энергии недостаточно для эффективного изменения размера наночастиц.

Лазерно-индуцированные эффекты наблюдались не только при воздействии излучения на приготовленные золи серебра с комплексонами, но и при облучении растворов исходных компонентов, в частности смеси ДТПА – Ag–NaOH. Указанный раствор готовили быстрым смешиванием при комнатной температуре 0,008 М раствора комплексона и 0,075 М раствора NaOH и добавлением к полученной смеси 0,1 М раствора AgNO<sub>3</sub>, количество которого рассчитывали с учетом соотношения ДТПА:серебро=1:1.475 (концентрация золя 1·10<sup>-3</sup> моль/л). В спектре поглощения приготовленной смеси практически отсутствует полоса поглощения с максимумом в области 400–420 нм. Затем отбирали по 3 мл раствора и облучали в течение 5 и 10 мин излучением лазера с длиной волны  $\lambda = 532$  нм и плотностью энергии  $J = 450$  мДж/см<sup>2</sup>. После 5 минут облучения раствор приобретал соломенно-желтый цвет, а в спектре поглощения проявлялась интенсивная полоса плазмонного поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 404$  нм, свидетельствующая о формировании наночастиц серебра с узким распределением частиц по размерам (рисунок 3). При увеличении времени воздействия интенсивность полосы поглощения возрастала, указывая на увеличение концентрации наночастиц в растворе. Возможным механизмом формирования наночастиц в данном случае является образование некоторого количества наночастиц при смешивании реагентов, которые при действии лазерного излучения способны разогреваться и инициировать процесс фотовосстановления ионов серебра в растворе. Таким образом, использование лазерного излучения для получения зольей серебра позволяет получать наночастицы малого размера с узким распределением по размеру, что является его преимуществом по сравнению с другими методами.

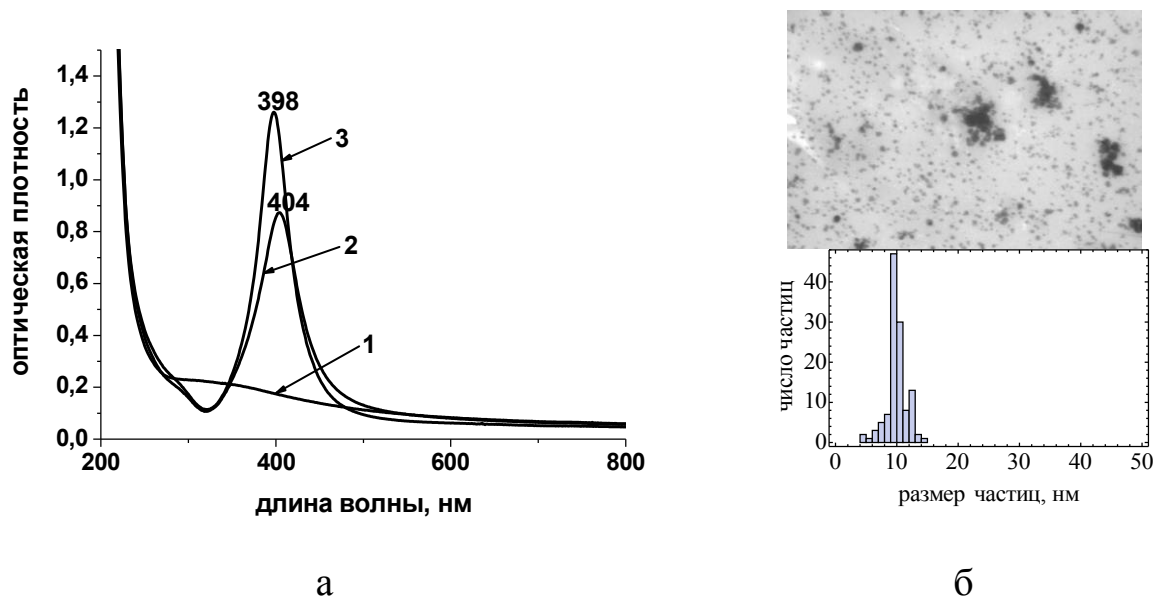


Рисунок 3 – а – спектр поглощения золей, полученных лазерным облучением раствора ДТПА–NaOH–Ag, где 1 – исходный раствор, 2 – раствор, после облучения в течение 5 мин ( $\lambda = 532$  нм,  $J = 450$  мДж/см<sup>2</sup>), 3 – раствор, после облучения в течение 10 мин; б – микрофотография и распределение по размерам частиц золя ДТПА – серебро, полученного облучением лазером ( $\lambda = 532$  нм, 5 мин).

### Литература

1. Тарасенко, Н.В. Лазерный синтез и модификация композитных наночастиц в жидкостях / Н.В. Тарасенко, А.В. Буцень // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 11. – С. 986–1003.
2. Fabrikanos, Von A. Darstellung stabiler hydrosolle von gold and silber durch reduktion mit Äthylendiamintetraessigsäure / Von A. Fabrikanos, S. Athanassiou, K.H. Lieser // Z. Naturforschg. – 1963. – V. 18b. – P. 612–617.