

На правах рукописи



Раков Игнат Игоревич

Лазерный синтез наночастиц в жидкости и нанокompозитов на их основе

1.3.19 - лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2021

Работа выполнена в лаборатории макрокинетики неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» Научного центра волновых исследований (филиал) (НЦВИ ИОФ РАН)

Научный руководитель:

Шафеев Георгий Айратович

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории макрокинетики неравновесных процессов НЦВИ ИОФ РАН

Официальные оппоненты:

Завестовская Ирина Николаевна

доктор физико-математических наук, высококвалифицированный ведущий научный сотрудник отдела космических излучений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Гладских Игорь Аркадьевич

кандидат физико-математических наук, научный сотрудник центра «Информационные оптические технологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Ведущая организация

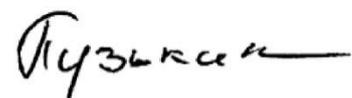
Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Защита диссертации состоится «24» ноября 2021 г. в 15:00 ч. на заседании Диссертационного Совета 24.1.223.01 при Институте общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОФ РАН.

Автореферат разослан « » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.223.01
доктор физико-математических наук



/Кузькин В.М./

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Нанокompозиты, 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 нанокompозита происходит объединение двух или более физически и химически различных фаз, а свойства получаемого продукта отличаются от свойств отдельных компонентов [2]. 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 нанокompозитом. 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) [3], двух (нановолокна, нанопровода, углеродные нанотрубки и т.д.) [4] или трех (наночастицы (НЧ), фуллерены, квантовые точки) [5].

На сегодняшний день существует несколько наиболее часто применяемых методов синтеза нанокompозитов: интеркаляция (обратимое внедрение) полимера [6], золь-гель процесс [7], включение в расплав [8], полимеризация in-situ (непосредственно в полимерной матрице) [9], прямое смешивание [10], лазерная абляция [11], импульсное лазерное осаждение [12] и др. В свою очередь, одним из популярных и перспективных объектов, используемых при синтезе нанокompозитов, 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 [13]. Подобные свойства наночастиц объясняются большой площадью поверхности, которая доминирует над вкладом, вносимым даже небольшим объемным материалом. Например, солнечные элементы на основе наночастиц [14] или наноструктурированных лазерным излучением кремниевых подложек [15] демонстрируют рост коэффициента полезного действия до 20% в сравнении с тонкопленочными листовыми покрытиями.

Известны различные методы получения наночастиц, обладающих разной морфологией, например, механический [16], метод восстановления [17], двухэтапный синтез [18] и др. Используются технологии синтеза, включающие методы электрохимического, сонохимического, термического и фотохимического восстановления [19]. 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 [20]. Также часто используются различные соединения и функциональные группы, предотвращающие агломерацию наночастиц, их осаждение или связь с продуктами реакции [21].

Наиболее эффективным физическим методом генерации металлических наночастиц является лазерная абляция в жидкости [22]. 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 [23].

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 нанокompозитов 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 [24]. 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 [25]. 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 [26], 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 [27], 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, нанокompозита, в состав которого будут включены наночастицы, полученные с использованием техники лазерной абляции в жидкости. Известен ряд методик синтеза нанокompозитов подобного типа [28,29]. Например, авторы [28] 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 [30,31] продемонстрировали различные подходы к процессу генерации углеродных нанокompозитов 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 нанокompозитов, уделяется недостаточное внимание.

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование процесса синтеза нанокompозитов, 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 удлиненных 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, исследовано взаимодействие коллоидных растворов НЧ золота с рядом полимерных соединений, а также коллоидными растворами фталоцианинов меди и алюминия, генерируемыми лазерной фрагментацией в чистой воде. 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 нанокompозитов, осаждаемых при лазерном разложении жидкого толуола, путем увеличения числа лазерных импульсов.

Положения, выносимые на защиту

1. Электромагнитное поле плазмонных наночастиц, полученных при лазерной абляции в жидкости, в составе нанокompозита может влиять на его морфологию и оптические свойства.
2. В нанокompозитах матрица и наночастицы, получаемые при воздействии лазерного излучения, оказывают взаимное влияние друг на друга.

3. Толщина и аллотропный состав углеродного нанокompозита, 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 у 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 нанокompозитов 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 нанокompозитов, осаждаемых при лазерном нагреве границы раздела жидкого ароматического соединения с прозрачным для лазерного излучения твердым телом, зависят от числа лазерных импульсов.

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».

Личный вклад автора

Цель работы и методы исследования были определены под руководством д.ф.-м.н. Шафеева 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.

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_А, 15-32-20926_мол_а_вед, 16-02-01054_А, 18-32-01044_мол_а, 19-02-00061_А, 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.

Практическая значимость работы

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

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 наименования.

Краткое содержание работы

Во Введении представлен литературный обзор, обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель исследований, а также раскрываются новизна и практическая значимость результатов работы.

В ходе выполнения работы использовалась техника лазерной абляции в жидкости. Подробно эта методика описана в [32]. Типичная схема экспериментальной установки по лазерной абляции в жидкости представлена на Рис.1. 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 расстояниями, выбор которых был обусловлен экспериментальной схемой. Использование подобной

фокусирующей оптики обеспечивает однородность плотности энергии лазерного излучения на всей поверхности сканирования [33].

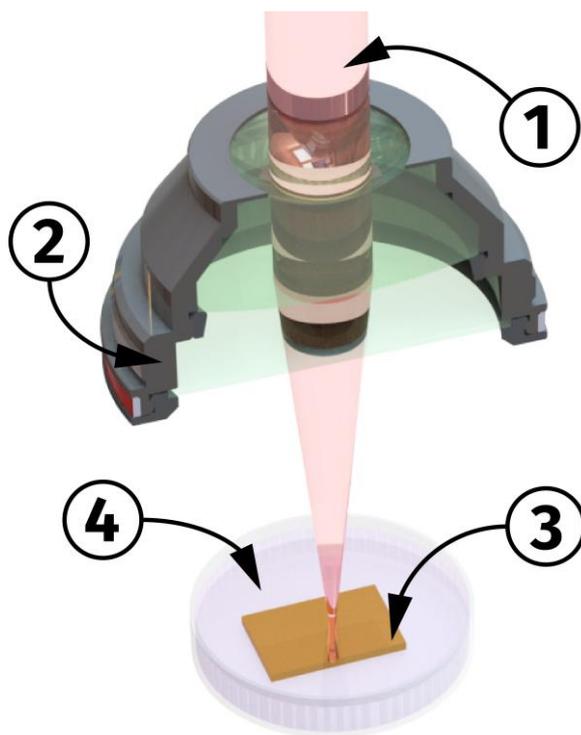


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по лазерной абляции в жидкости: 1 – лазерный пучок; 2 – фокусирующая линза (в основном используется F-Theta объектив); 3 – мишень; 4 – кювета с рабочей жидкостью.

Параметры используемых источников лазерного излучения наносекундного диапазона длительности приведены в Табл.1.

Табл.1. Параметры 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

Анализ поверхностей проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5910LV с ускорением первичного пучка в

20 кэВ, сканирующего атомно-силового микроскопа Nanopics 2100 KLA-Tencor и модуляционного интерференционного микроскопа Amphora MIM-321.

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 SolarsLab. Для возбуждения использовался непрерывный аргоновый лазер с длиной волны 457.9 нм и 514.53 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 (ИК) 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 генерируемые 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.

Вторая глава посвящена экспериментальному исследованию влияния плазмонного резонанса металлических наночастиц, генерируемых при лазерной абляции в жидкости, на морфологию и оптические свойства нанокомпозитов. В первой части главы изучалось поведение коллоидных растворов композитных наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в воде с добавлением двухвалентных ионов, при воздействии на них постоянного внешнего магнитного поля напряженностью до 7 Тл. Для генерации наночастиц золота использовался Nd:YAG лазер, работающий на длине волны 1064 нм, с частотой 10 кГц, длительностью импульса 10 нс и плотностью энергии 16 Дж/см².

Показано, что постоянное внешнее магнитное поле влияет на морфологию исходно удлиненных композитных наночастиц золота (Рис.2).

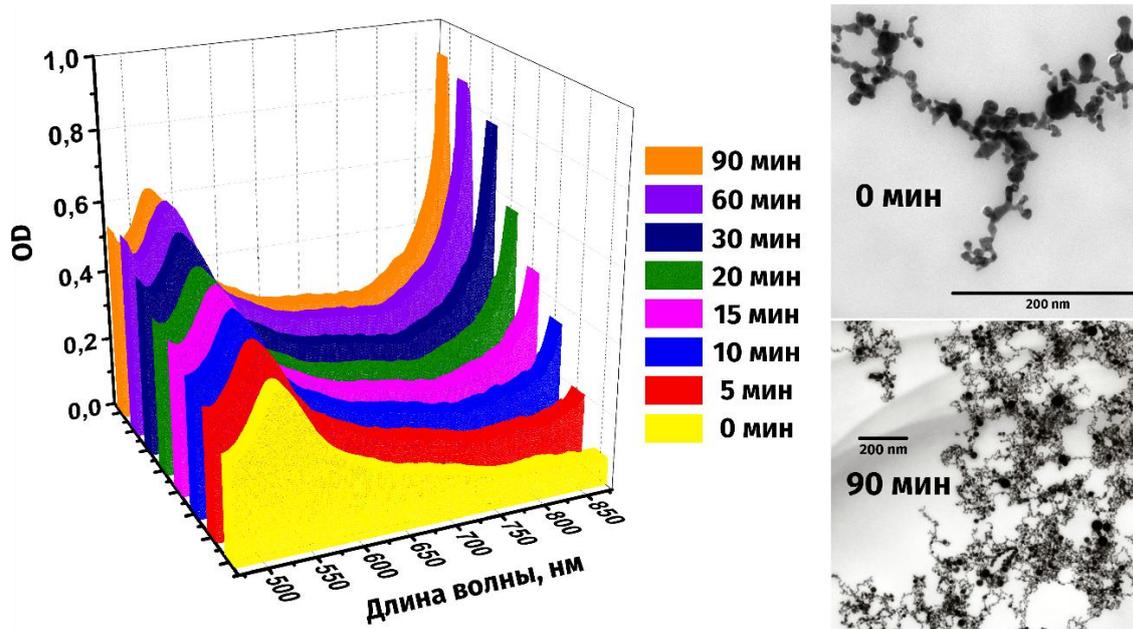


Рис.2. Эволюция спектров экстинкции (слева) и морфологии (справа) коллоидного раствора композитных НЧ золота при длительном нахождении в магнитном поле напряженностью 7 Тл.

Видно, что при длительном пребывании (90 мин) коллоидного раствора таких наночастиц в магнитном поле с напряженностью 7 Тл, происходит смещение максимума распределения НЧ по размерам в область бóльших значений. Зафиксирован рост поглощения в красной области спектров экстинкции, что свидетельствует об образовании целых кластеров из удлиненных наночастиц золота. В качестве возможного механизма влияния магнитного поля на морфологию композитных наночастиц золота рассматривается взаимодействие магнитных полей: постоянного внешнего и меняющегося с оптической частотой ($\omega_{\text{прод}} \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$) магнитного поля, создаваемого колебаниями свободных электронов в наночастицах (продольный плазмонный резонанс). В результате такого взаимодействия НЧ золота ориентируются по направлению внешнего магнитного поля, а благодаря нагреву, источником которого служат плазмонные колебания, имеют возможность сплавиться с соседними наночастицами.

Во второй части главы представлены результаты по исследованию индуцированного кругового дихроизма на частотах плазмонного резонанса композитных наночастиц золота и серебра, полученных при лазерной абляции соответствующих мишеней в водных растворах энантиомерных и олигомерных органических соединений (метионины, цистеины, циклодекстрины). Для генерации наночастиц в качестве источника лазерного излучения использовался иттербиевый волоконный лазер, работающий на длине волны генерации 1060-1070 нм, с частотой 20 кГц и длительностью импульса 80 нс.

В ходе исследований было показано, что полученные лазерной абляцией наночастицы благородных металлов могут быть координированы некоторыми лигандами, т.е. образуется композитное соединение наночастица-молекула. Кроме того, коллоидные растворы золотых и серебряных наночастиц с β -циклодекстрином демонстрируют наведенную оптическую анизотропию на собственных частотах плазмонного резонанса (520 и 400 нм, соответственно). Различные коэффициенты поглощения право и лево – поляризованного света в спектрах кругового дихроизма таких коллоидных растворов свидетельствуют о наличии индуцированных эффектов Коттона. Результаты обсуждаются с учетом возможного присоединения молекул β – циклодекстрина к поверхности металлических наночастиц путем электростатического взаимодействия.

В третьей главе приводятся результаты исследований по функционализации поверхности наночастиц, генерируемых лазерной абляцией в воде, частицами фталоцианинов меди и алюминия. Первая часть главы посвящена исследованию процесса лазерной фрагментации микропорошка фталоцианинов меди и алюминия в чистой воде. Для генерации наночастиц в качестве источника лазерного излучения использовался иттербиевый волоконный лазер (1060-1070 нм, 20 кГц, длительность импульса 80 нс).

Показано, что увеличение времени экспозиции приводит к уменьшению размера наночастиц фталоцианинов, при этом не происходит разрушения их молекулярной структуры, поскольку длина волны лазерного излучения отдалена от положения пиков поглощения исследуемых гетероциклических соединений. Установлено, что при относительно небольших временах (до

20 мин) лазерной фрагментации происходит процесс образования наночастиц фталоцианинов малого размера (~ 100 нм) (Рис.3).

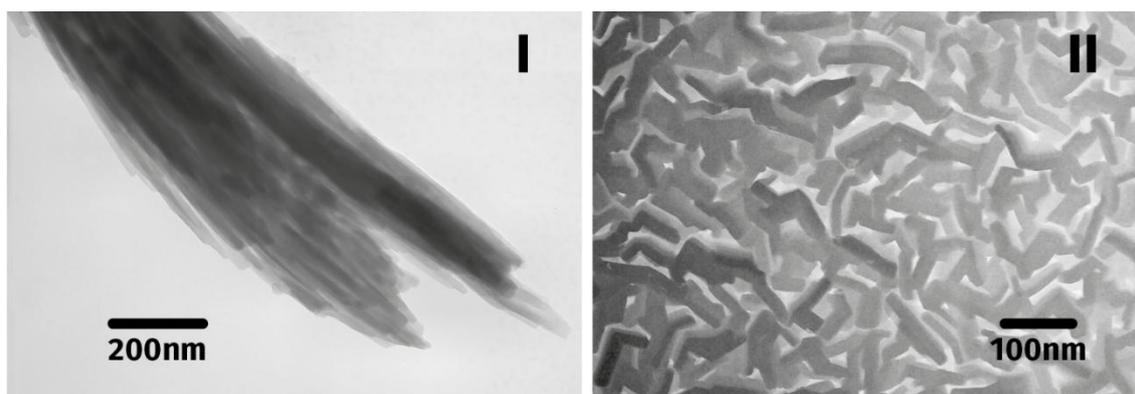


Рис.3. ПЭМ изображения наночастиц фталоцианина меди на разных стадиях лазерной фрагментации. (1) – начальная стадия; (2) – после 10 минут лазерной фрагментации.

Источник излучения – иттербиевый волоконный лазер с длиной волны генерации 1060-1070 нм, частотой повторения 20 кГц, длительностью импульса 100 нс.

При этом, полученные частицы имеют кристаллическую структуру, схожую с исходными частицами, что подтверждается рентгенофазовым анализом. Дальнейшее облучение коллоидных растворов высших гетероциклических соединений мало влияет на размер наночастиц, однако меняет их молекулярный состав, обеспечивая деградацию связей между изоиндольными кольцами. Результаты объясняются сильным межмолекулярным π – взаимодействием сублимированных в процессе лазерной фрагментации наночастиц фталоцианинов с последующим образованием т.н. скелетных кристаллов в виде стэков («упаковки» молекул).

Во второй части главы исследовано взаимодействие коллоидных растворов наночастиц фталоцианинов меди и алюминия с наночастицами золота, полученными лазерной абляцией в воде. Смешивание коллоидов происходило поэтапно, с регистрацией изменений в спектрах экстинкции при последовательном увеличении концентрации примеси. Установлено, что добавление некоторого количества наночастиц фталоцианинов (до 400 мкл, 10^{12} шт/мл) в коллоидный раствор наночастиц золота (2 мл, 10^{14} шт/мл), приводит к образованию агломератов золотых частиц, размер которых превышает 1 мкм (Рис.4).

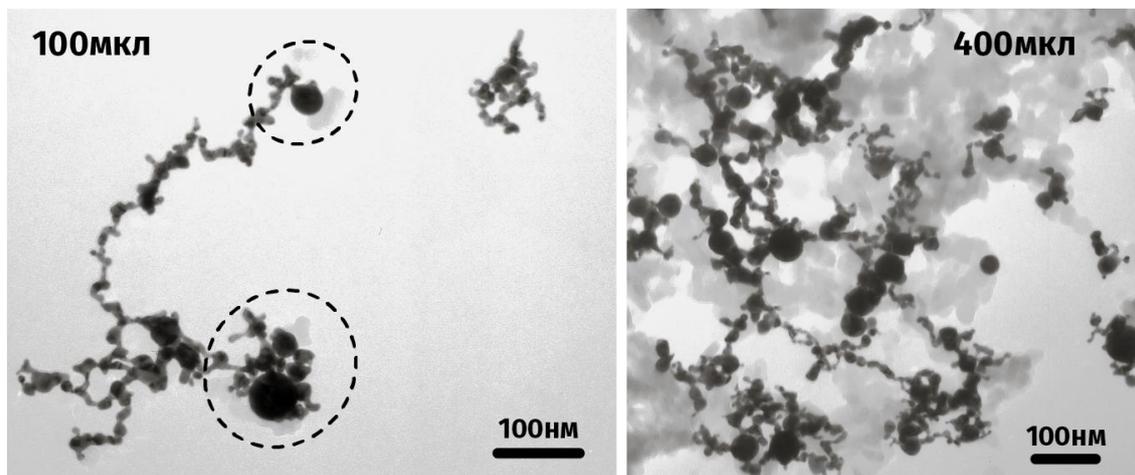


Рис.4. ПЭМ изображения наночастиц золота при добавлении различных объемов коллоидного раствора НЧ фталоцианина алюминия: слева – добавлено 100 мкл, справа – 400 мкл.

Уже на начальном этапе смешивания, при малой концентрации примеси (100 мкл) видно, что поверхность некоторых НЧ золота покрыта контрастной фталоцианиновой оболочкой. Подобное явление объясняется электростатическим взаимодействием на начальных этапах смешивания, и нековалентным $\pi - \pi$ -взаимодействием ароматических колец фталоцианинов между собой при повышении их концентрации в дальнейшем.

Четвертая глава посвящена изучению оптических свойств полимерных нанокомпозитов, синтезированных из полимеров, находящихся в жидкой фазе, металлических наночастиц золота и серебра, полученных при лазерной абляции в жидкости, а также наночастиц фталоцианинов меди и алюминия, образованных при лазерной фрагментации. Генерация наночастиц на всех этапах осуществлялась с применением иттербиевого волоконного лазера, работающего на длине волны генерации 1060 – 1070 нм и длительностью импульса 100 нс при частоте 20 кГц. Основным изменяемым параметром являлось время лазерной экспозиции.

Первая часть главы посвящена исследованию оптических свойств полимерных нанокомпозитов, образованных металлическими наночастицами золота и серебра в составе полимерных матриц полиметилметакрилата (ПММА) и фторсодержащего промышленного лака ЛФ-32. В частности, продемонстрирована лазерная абляция мишеней из благородных металлов в

ацетоне и этаноле, которые являются растворителями используемых полимеров.

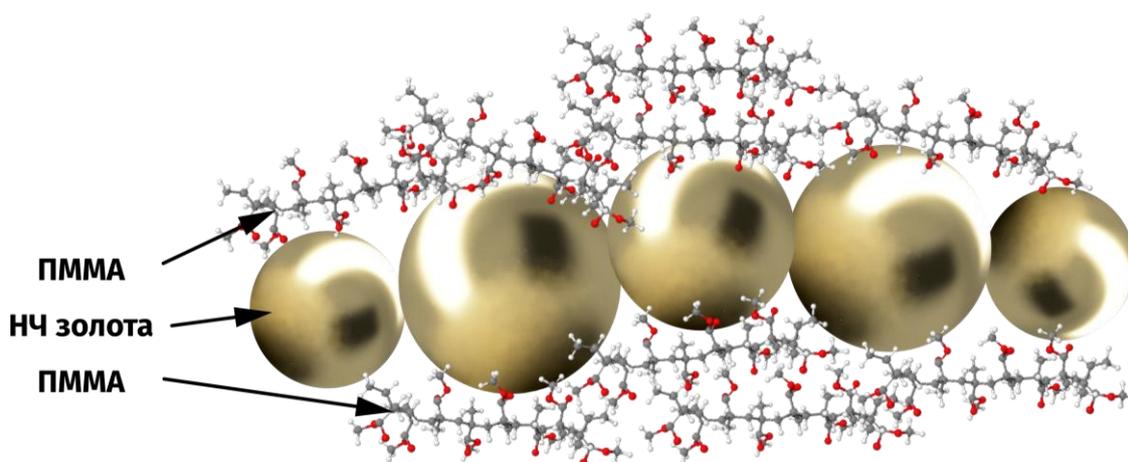


Рис.5. Схема объединения золотых наночастиц в удлиненные цепочки в полимерной матрице ПММА при синтезе полимерного нанокомпозита Au-ПММА.

Показано, что полимерная матрица влияет на морфологию наночастиц в составе композита, обеспечивая образование удлиненных цепочек в процессе полимеризации. Схематично этот процесс представлен на Рис.5. Кроме того, экспериментально установлено, что наночастицы золота и серебра, в свою очередь, оказывают влияние на ряд низкочастотных колебаний молекул полимеров в составе полимерной пленки. 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. Этот эффект обуславливается изменением молекулярной структуры полимерной матрицы.

Во второй части главы описан процесс синтеза полимерных нанокомпозитов на основе ЛФ-32 с наночастицами фталоцианинов меди и алюминия, полученными лазерной фрагментацией в ацетоне. Как и в случае с металлическими наночастицами, продемонстрировано влияние полимерной матрицы на морфологию наночастиц фталоцианинов в составе полимерных нанокомпозитов. В ходе исследования было установлено, что коллоидные растворы наночастиц фталоцианинов, а также их полимерные нанокомпозиты демонстрируют фотолюминесценцию в ближнем ИК диапазоне (Рис.6).

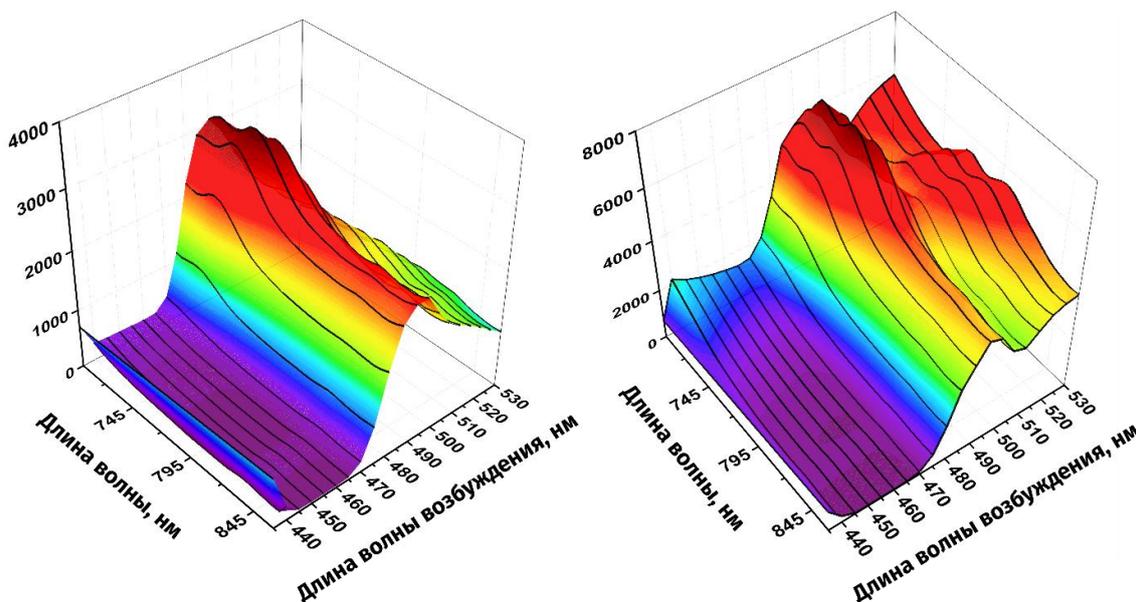


Рис.6. Карты люминесценции НЧ ФЦ алюминия в коллоидном растворе (слева) и в составе полимерного нанокompозита АРС-ЛФ32 (справа). Возбуждение осуществлялось в диапазоне 440 – 530 нм с шагом 5 нм.

Обсуждаются возможные механизмы возникновения люминесценции у такого типа наночастиц фталоцианинов с учетом, в частности, зависимости положения пиков поглощения и флуоресценции у фталоцианинов от их морфологии и окружающей среды. Показано, что при подобной конфигурации молекул фталоцианинов, распределение молекулярных орбиталей (МО) в наночастицах будет отличаться от единичных молекул, вследствие чего возможно существование электронного перехода между высшей занятой и низшей вакантной молекулярными орбиталями (ВЗМО → НВМО переход) и наблюдение люминесценции, причем как в коллоидном растворе, так и в составе полимерного нанокompозита.

В пятой главе представлены результаты исследования процесса осаждения углеродных нанокompозитов при облучении толуола интенсивным ИК излучением наносекундного диапазона. Разложение метилбензола осуществлялось с использованием иттербиевого волоконного лазера (1060 - 1070 нм, 20кГц, 100 нс, 6 - 7 Дж/см²), излучение которого заводилось в кювету с толуолом снизу и фокусировалось на минимальном расстоянии от дна (~ 1.0 – 1.5 мм). Показано, что такое воздействие лазерного излучения на ароматический углеводород приводит к образованию углеродных

нанокompозитов с различной толщиной и аллотропными модификациями на границе раздела стекло – толуол. Установлено, что изменение числа лазерных импульсов, поглощенных в одной точке (со 100 до 5000 имп) приводит к увеличению толщины осаждаемого углеродного покрытия в 2,5 раза (со 160 до 340 нм) (Рис.7).

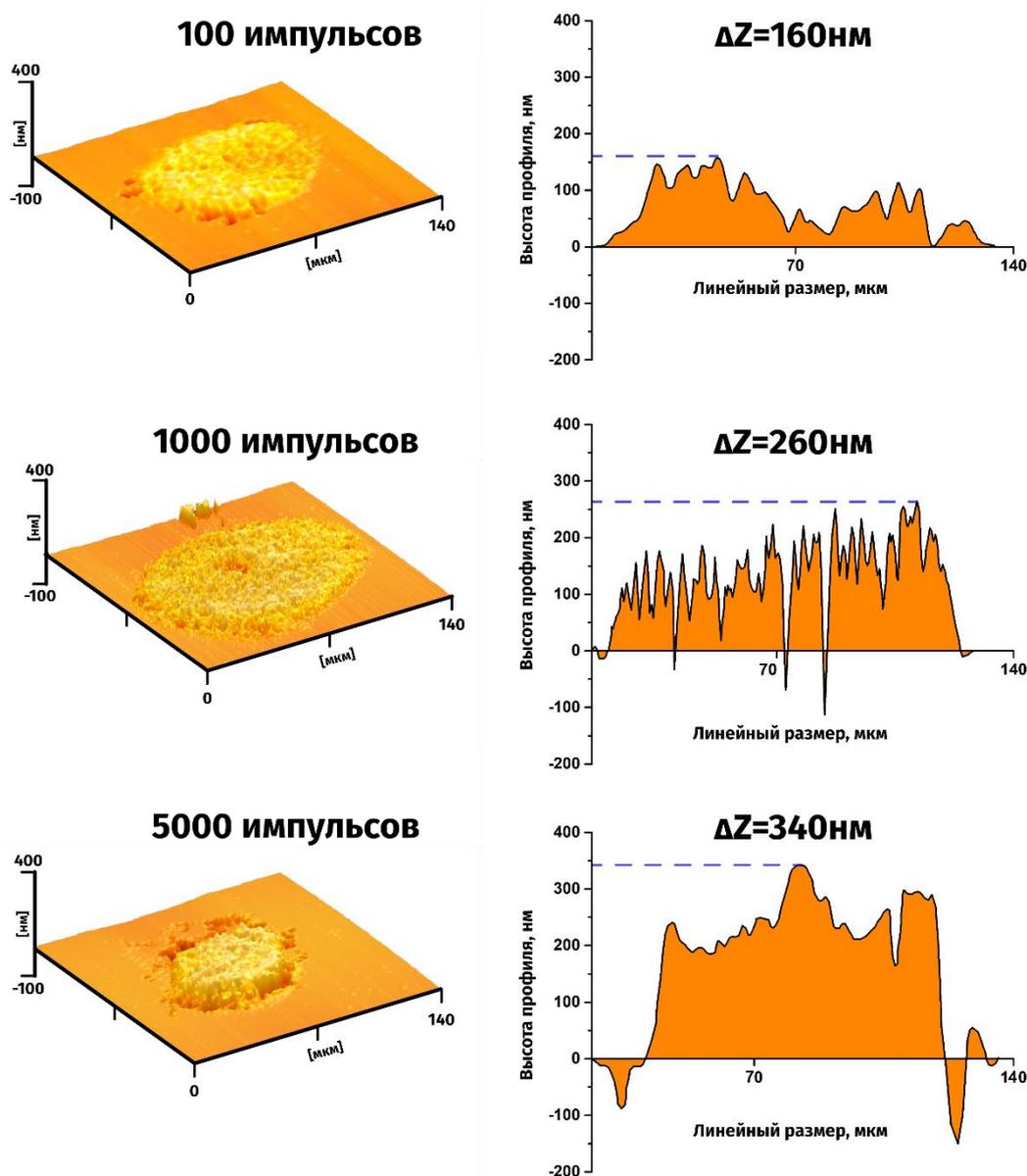


Рис.7. АСМ-изображения углеродных нанокompозитов, осажденных при разном количестве поглощенных лазерных импульсов: 100 имп/точку, 1000 имп/точку и 5000 имп/точку. Источник лазерного излучения – иттербиевый волоконный лазер, длина волны генерации 160-1070 нм, длительность импульса - 100 нс, частота повторения – 20 кГц плотность энергии – 7 Дж/см².

При дальнейшем облучении, по мере увеличения толщины пленки, значительно возрастает поглощение лазерного излучения самим

наноккомпозитом, вследствие чего начинается процесс разрушения стеклянной подложки. Показано, что аллотропный состав, а именно содержание графита (sp^2) в алмазоподобной пленке, зависит от количества поглощенных лазерных импульсов. По мере увеличения количества импульсов и роста углеродного наноккомпозита инициируется процесс его графитизации. Близкое расположение sp^3 и sp^2 связей обуславливает появление фотолюминесценции в видимой области, увеличивающейся по мере роста композита. Результаты объясняются мгновенной закалкой частиц стеклоуглерода, образованных при лазерном разложении толуола, на поверхности стекла. Приводится качественная оценка динамики изменения температурного поля в области осаждения, демонстрирующая наличие большого градиента температур, и как следствие, скачок температурного поля, на границе раздела стекло-толуол. Наличие этого градиента является критическим условием синтеза углеродного наноккомпозита.

В Заключении представлены основные результаты работы и обсуждается возможность их практического применения.

Список литературы

1. Schönfeld S., Lechner F. Nanocomposites // *Kunststoffe Plast Europe*. – 2003. – Vol. 93. – № 7. – P. 9–13.
2. 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.
3. 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.
4. Isenberg C. et al. Generation of twisted nanowires with achiral organic amphiphilic copper complexes // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 1807–1813.
5. 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.
6. 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.
7. Zha J., Roggendorf H. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing // *Advanced Materials*. – 1991. – Vol. 3. – № 10. – P. 522–522.
8. 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.
9. Messersmith P. B., Giannelis E. P. Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites // *Chemistry of Materials*. – 1994. – Vol. 6. – № 10. – P. 1719–1725.
10. 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.
11. 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.
12. Schlenkrich F. et al. Pulsed laser deposition of polymer-metal nanocomposites // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – № 12. – P. 5362–5365.
 13. 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.
 14. Brady B. et al. Nanostructuring solar cells using metallic nanoparticles // *Metal Nanostructures for Photonics*. – 2018. – P. 197–221.
 15. Barmina E. V., Shafeev G. A. Solar Cells Based on Laser-Modified Silicon // *Physics of Wave Phenomena*. – 2018. – Vol. 26. – № 2. – P. 93–98.
 16. Charitidis C. A. et al. Manufacturing nanomaterials: From research to industry // *Manufacturing Review*. EDP Sciences – 2014. – Vol. 1. – P. 11.
 17. 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.
 18. 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.
 19. Rane A. V. et al. Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites // *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. – 2018. – P. 121–139.
 20. Sastry M. et al. Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete // *Current Science*. – 2003. – Vol. 85. – № 2.
 21. 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*. Academic Press – 2005. – Vol. 292. – № 2. – P. 429–435.
 22. Dolgaev S. I. et al. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment // *Applied Surface Science*. Elsevier – 2002. – Vol. 186. – № 1–4. – P. 546–551.
 23. Mafuné F. et al. Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous

- solution of surfactant // *Journal of Physical Chemistry B*. American Chemical Society – 2001. – Vol. 105. – № 22. – P. 5114–5120.
24. Lim Y. T. et al. Paramagnetic gold nanostructures for dual modal bioimaging and phototherapy of cancer cells // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry – 2008. – № 40. – P. 4930–4932.
 25. Toma H. E. et al. The coordination chemistry at gold nanoparticles // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2010. – Vol. 21. – № 7. – P. 1158–1176.
 26. 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.
 27. Petriev V. M. et al. Nuclear nanomedicine using Si nanoparticles as safe and effective carriers of ^{188}Re radionuclide for cancer therapy // *Scientific Reports*. Nature Publishing Group – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 1–10.
 28. 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.
 29. Deniz A. E. et al. Gold nanoparticle/polymer nanofibrous composites by laser ablation and electrospinning // *Materials Letters*. North-Holland – 2011. – Vol. 65. – № 19–20. – P. 2941–2943.
 30. 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.
 31. Duy L. X. et al. Laser-induced graphene fibers // *Carbon*. Pergamon – 2018. – Vol. 126. – P. 472–479.
 32. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. Nanoparticle formation during laser ablation of solids in liquids // *Physics of Wave Phenomena*. Allerton Press – 2007. – Vol. 15. – № 4. – P. 218–240.
 33. 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*. SPIE – 2015. – Vol. 9626. – P. 96261S.

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., Simakina 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.