

УДК 535.621.373.826

## ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РЕЗУЛЬТАТЕ ЛАЗЕРНОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ И ВОДЕ

© 2012 В.С. Казакевич<sup>1</sup>, П.В. Казакевич<sup>1</sup>, П.С. Ярьсько<sup>1,2</sup>, И.Н. Сараева<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института имени П.Н. Лебедева Российской академии наук

<sup>2</sup> Самарский государственный университет

<sup>3</sup> Поволжский государственный университет телекоммуникаций и информатики, г. Самара.

Поступила в редакцию 28.06.2012

На примере использования коллоидных растворов золотых наночастиц в воде и этиловом спирте экспериментально показано влияние вида жидкости на спектры поглощения наночастиц при взаимодействии с излучением Nd: YAG лазера ( $\lambda=1064$  нм,  $E=15$  мДж,  $t=250$  пс). При сохранении условий фокусировки и энергетических параметров лазерных импульсов облучение коллоидов в различных жидкостях приводит к заметному ( $\sim 20$  нм) смещению положения максимума плазмонного резонанса золотых наночастиц.

Ключевые слова: лазерная абляция в жидкости, наночастицы золота, плазмонный резонанс.

### ВВЕДЕНИЕ

Процессу фрагментации наночастиц посредством лазерной абляции в жидкости посвящен целый ряд теоретических и экспериментальных работ [1, 2, 3-5]. В большинстве из них авторы указывают следующие факторы, существенным образом влияющие на морфологию наночастиц: параметры лазерного излучения (энергия излучения, длина волны, длительность импульса) [3-6, 7], время абляции наночастиц [4, 7], частота следования импульсов [8]. При этом в значительно меньшей степени рассматривается влияние самой жидкости на процесс лазерной фрагментации. В основном выделяются химическое взаимодействие компонент коллоидной системы и/или индуцируемые лазерным излучением химические преобразования [2].

Различия в физических (в первую очередь оптических) свойствах жидкостей, применяемых при лазерной абляции (фрагментации), могут также влиять на изменения морфологии наночастиц, что в свою очередь будет отражаться на спектрах поглощения коллоидных растворов [9, 10, 11]. Таким образом, исследование влияния типа жидкости, используемой при лазерной аб-

ляции вещества, на морфологию наночастиц оказывается актуальной задачей.

Исходя из вышесказанного, целью данной работы являлось обнаружение различия в спектрах поглощения коллоидов золотых наночастиц, фрагментированных лазерным излучением с длиной волны 1064 нм в дистиллированной воде и этиловом спирте.

### 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика получения наночастиц Au при лазерной абляции в жидких средах хорошо известна и описана в целом ряде работ [1, 2, 12, 13]. В нашем случае подготовка коллоидного раствора наночастиц золота в  $H_2O$  и  $C_2H_5OH$  для последующих сравнительных экспериментов состояла из трех этапов. На первом этапе излучение пикосекундного лазера RL PQ 30\300 с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 250 пс и средней энергией в импульсе  $\sim 30$  мДж фокусировалось объективом на поверхность золотой мишени, помещенной в кювету с этиловым спиртом 98%. Толщина слоя спирта над поверхностью образца составляла 5 мм. Частота следования лазерных импульсов 5 Гц, плотность энергии на поверхности мишени 40 Дж/см<sup>2</sup>.

На втором этапе полученный коллоид золотых наночастиц разделялся на два равных объема, помещался в кюветы Эппендорфа и центрифугировался в течение 10 минут при 2500g. Центрифугирование выполнялось до тех пор, пока спектр поглощения жидкости над сепарированными наночастицами не совпадал по оптической плотности со спектром поглощения эталонной

Казакевич Владимир Станиславович, кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора по научной работе. E-mail: Kazakevich@fian.smr.ru  
Казакевич Павел Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. E-mail: Kazakevich\_pv@fian.smr.ru

Ярьсько Павел Сергеевич, инженер, аспирант СамГУ.

E-mail: yarepav@gmail

Сараева Ирина Николаевна, студентка

жидкости (этилового спирта). После седиментации наночастиц из обеих кювет спирт удалялся. На третьем этапе в одну из кювет с осажденными наночастицами добавлялась дистиллированная вода, а в другую этиловый спирт. С целью дезагрегации скоагулировавших наночастиц обе кюветы подвергались воздействию ультразвука с частотой 40 кГц (потребляемая мощность генератора 60 Вт) в течение 5 минут до восстановления коллоидного раствора.

Экспериментальное исследование взаимодействия лазерного излучения с коллоидом наночастиц осуществлялось по методике, описанной в [9]. Восстановленные ультразвуком коллоиды золотых наночастиц подвергались воздействию лазерного излучения с длиной волны 1064 нм (частота следования импульсов 5 Гц, длительность импульса 250 пс, энергия в импульсе 30 мДж) в течение 45 мин.

Регистрация спектров поглощения осуществлялась с помощью спектрофотометра СФ-56. Измерения проводились в диапазоне длин волн от 400 до 1100 нм со спектральным разрешением 0,3 нм.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный спектр поглощения наночастиц золота полученных методом лазерной абляции в спирте представлен на рис. 1. На основании литературных данных можно сделать утверждение, что подобный спектр поглощения характерен для коллоида с полидисперсным распределением частиц по размеру [10, 12].

С целью изучения возможных различий во взаимодействии коллоида золотых наночастиц со сфокусированным лазерным излучением в дистиллированной воде и спирте восстановленные коллоидные растворы подвергались воздействию пикосекундных импульсов Nd:YAG лазера с одинаковыми энергетическими и временными параметрами.

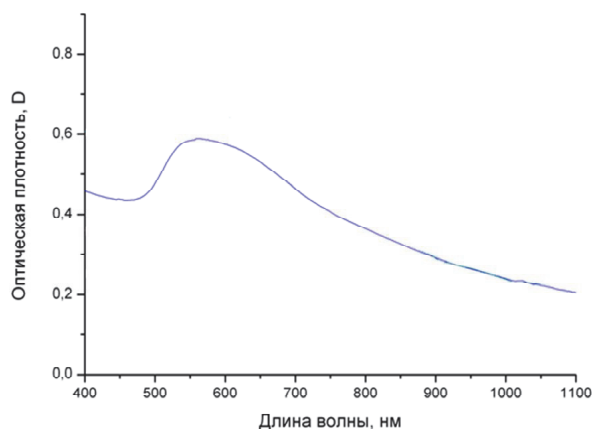


Рис. 1. Исходный спектр поглощения золотых наночастиц в этиловом спирте

На рис. 2 представлена динамика изменения спектра поглощения золотых наночастиц, «помещенных» в дистиллированную воду. Важно отметить, что изначально спектры поглощения золотых наночастиц до (рис. 1) и после (рис. 2, исходная кривая) замены спирта на воду носят одинаковый характер.

Вид спектра поглощения коллоидного раствора наночастиц золота в воде (рис. 2) зависит от времени облучения коллоида. С увеличением времени (интервал снятия спектра 5 мин) наблюдается увеличение оптической плотности коллоида в спектральной области 500-560 нм. В это же время в желто – красной области спектра (670-1000 нм) оптическая плотность коллоида уменьшается. Стоит отметить, что максимум поглощения водного раствора коллоида (550 нм) также смещается в синю – зеленую область спектра (538 нм). В ряде статей [9-12] подобное изменение в спектрах поглощения в процессе лазерной абляции в жидкости связывается с изменением морфологии при фрагментации самих наночастиц в коллоидном растворе.

В случае фрагментации наночастиц при воздействии пикосекундных импульсов при тех же параметрах эксперимента в этиловом спирте наблюдается иная динамика изменения спектра поглощения коллоида (рис. 3). Как видно из рис. 3, в спиртовом растворе коллоида наблюдается увеличение оптической плотности в диапазоне 500 – 800 нм и ее незначительное изменение в области 800 – 1000 нм. Следует обратить внимание на особенность в поведении спектра поглощения в области 650 – 700 нм, отсутствующую в случае лазерной фрагментации наночастиц в дистиллированной воде. Как и в случае замены жидкости на дистиллированную воду, характерный вид исходного спектра

В случае фрагментации наночастиц при воздействии пикосекундных импульсов при тех же параметрах эксперимента в этиловом спирте наблюдается иная динамика изменения спектра поглощения коллоида (рис. 3).

Как видно из рис. 3, в спиртовом растворе коллоида наблюдается увеличение оптической плотности в диапазоне 500 – 800 нм и ее незначительное изменение в области 800 – 1000 нм. Следует обратить внимание на особенность в поведении спектра поглощения в области 650 – 700 нм, отсутствующую в случае лазерной фрагментации наночастиц в дистиллированной воде. Как и в случае замены жидкости на дистиллированную воду, характерный вид исходного спектра

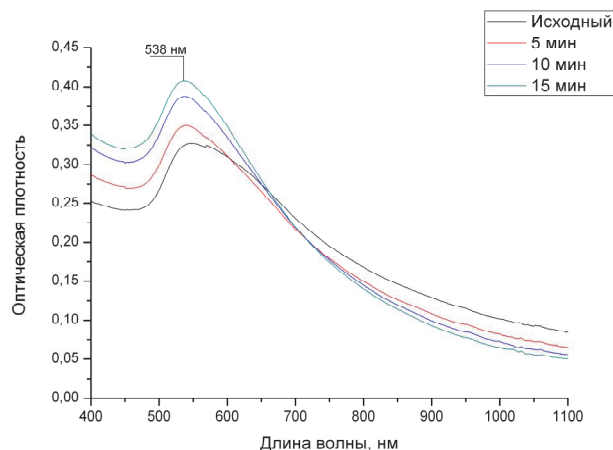
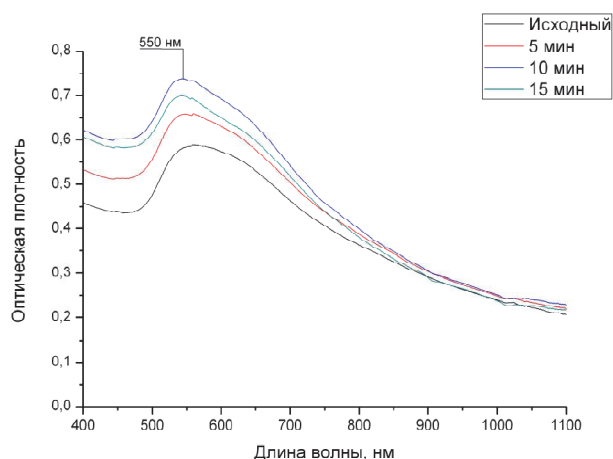
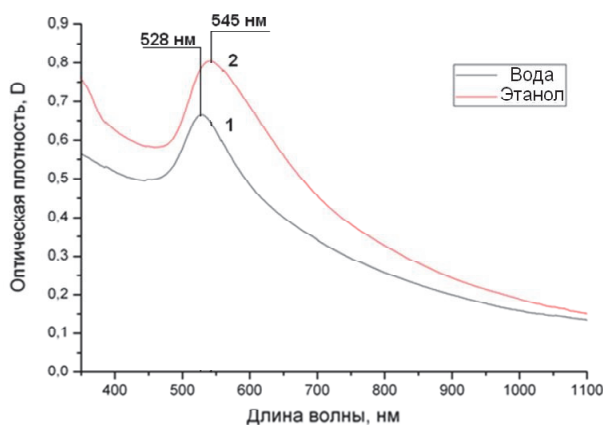


Рис. 2. Динамика изменения спектра поглощения золотых наночастиц в дистиллированной воде (интервал измерения 5 мин)



**Рис. 3.** Динамика изменения спектра поглощения золотых наночастиц в этиловом спирте (интервал измерения 5 мин)



**Рис. 4.** Спектр поглощения золотых наночастиц в дистиллированной воде (1) и в этаноле (2) после взаимодействия со сфокусированным лазерным излучением в течение 60 мин

ра поглощения коллоида (рис. 1) после замены на этиловый спирт (рис. 3, кривая исходная) не изменяется.

В случае длительной (60 минут и более) лазерной фрагментации золотых наночастиц в коллоидных растворах воды и спирта наблюдается существенное различие в положении максимумов поглощения этих коллоидов.

Как упоминалось в работе [11], различия в положении максимумов плазмонного резонанса могут быть связаны с изменением морфологии (размера) наночастиц в коллоидных растворах. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что процесс лазерной фрагментации наночастиц золота в коллоидном растворе воды происходит более эффективно, чем в этиловом спирте. Подобное влияние среды на изменение спектров поглощения наночастиц золота после лазерной фрагментации могут быть связаны с различием оптико-физических свойств воды и этилового спирта. Так, например, в спектре поглощения дистиллированной воды присутствует широкая полоса поглощения в диапазоне длин волн излучения от 500 нм до 10 см, а один из локальных максимумов этой полосы располагается вблизи линии генерации Nd:YAG лазера [14].

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Проведены сравнительные эксперименты по фрагментации наночастиц золота излучением импульсно-периодического пикосекундного Nd:YAG в водных и спиртовых растворах коллоида золотых наночастиц;

2. Показано, что при взаимодействии лазерного излучения с длиной волны 1064 нм с коллоидом наночастиц золота в  $H_2O$  и  $C_2H_5OH$  динамика изменения их спектров поглощения различна;

3. Обнаружено, что в одинаковых условиях проведения эксперимента лазерная фрагментация золотых наночастиц в водном коллоиде обеспечивает получение частиц меньшего диаметра, чем при использовании коллоида в растворе спирта. Как результат, максимум поглощения в водном растворе коллоида (528 нм) оказывается смещен в коротковолновую часть спектра относительно максимума поглощения в спиртовом растворе коллоида (545 нм).

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Государственный контракт № 14.740.11.0063).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simakin A. V., Voronov V. V., Shafeev G. A., Brayner R. and Bozon-Verduraz F. Chem. Phys. Lett., 348, 182, (2001).
2. Kazakevich P.V, Simakin A.V, Shafeev G.A, Monteverde F., Wautelet M. Applied Surface Science, 253, 7724 (2007).
3. Petr Šmejkal, Jiří Pflieger, Blanka Vlčková. Study of laser fragmentation process of silver nanoparticles in aqueous media. Applied Physics A: Materials Science & Processing, Volume 93, Number 4, 973-976.
4. Chubilleau C., Lenoir B., Migot S., Dauscher A. Laser fragmentation in liquid medium: a new way for the synthesis of PbTe nanoparticles // Journal of Colloid and Interface Science, Volume 357, Issue 1, 1 May 2011, Pages 13–17.
5. Usui H., Sasaki T., Koshizaki N. Optical transmittance of indium tin oxide nanoparticles prepared by laser-induced fragmentation in water // J. Phys. Chem. B, 2006, 110 (26), pp. 12890–12895.
6. Sudhir Kapoor, Dipak K. Palit. Laser-induced fragmentation and melting of cadmium and copper nanoparticles., Materials Research Bulletin, Volume 35, Issue 13, October 2000, Pages 2071–2079.
7. Besner S., Kabashin A.V., and Meunier M. Fragmentation

- of colloidal nanoparticles by femtosecond laser-induced supercontinuum generation // *Applied Physics Letters* 89, 233122, 2006.
8. *Ana Menéndez-Manjón, Stephan Barcikowski.* Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water // *Applied Surface Science*, Volume 257, Issue 9, 15 February 2011, Pages 4285–4290.
  9. *Babak Nikoobakht and Mostafa A. El-Sayed,* *Chem Mater*, 15, 1957 (2003).
  10. *Creighton A., Eadon D. G.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 3881 (1991).
  11. *Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed* *Int. Reviews in Physical Chemistry*, 2000, V. 19, N 3.
  12. *Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др.* Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Н.: Институт теплофизики СО РАН 2009.
  13. *Погорелов В. Е., Лизеневич А. И., Кондиленко И. И., Буян Г. П.* *УФН*, 4, 127 (1979).
  14. *Paul Handa* *Y. II J. Phys. Chem.*, v. 96, №-21, p. 8594, 1992.

## THE DYNAMICS OF GOLD NANOPARTICLES' COLLOIDS' EVOLUTION IN RESULT OF LASER-INDUCED FRAGMENTATION IN ETHANOL AND DISTILLED WATER

© 2012 V. S. Kazakevich<sup>1</sup>, P. V. Kazakevich<sup>1</sup>, P. S. Yaresko<sup>1,2</sup>, I. N. Saraeva<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Samara branch of P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup> Samara State University

<sup>3</sup> Povolzhskiy State University of Telecommunication and Information, Samara.

While using gold nanoparticles' colloids in distilled water and ethanol it is shown experimentally, that the liquid type influences on nanoparticles' absorption spectra during their interaction with Nd: YAG laser emission ( $\lambda = 1064$  nm,  $E = 15$  mJ,  $t = 250$  ps). While maintaining constant condition of beam focusing and laser pulses' energy parameters, the colloids' irradiation in different liquids leads to a significant (~20 nm) shift of gold nanoparticles' plasmon resonance maximum.

Key words: laser ablation in liquid media, gold nanoparticles, plasmon resonance.

---

*Vladimir Kazakevich, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Deputy Director for Science.*

*E-mail: Kazakevich@fian.smr.ru*

*Pavel Kazakevich, Candidate of Physics and Mathematics, Chief Research Fellow. E-mail: Kazakevich\_pv@fian.smr.ru*

*Pavel Yaresko, Engineer, Graduate Student at the SamSU.*

*E-mail: yarepav@gmail.com*

*Irina Saraeva, Student*