

А. ТОЛОЧКО,¹ П. ТЕСЕЛЬКО,² А. ЛЯЦОВА,¹ Д. ФЕДОРЕНКО,¹
Г. КЛІМУШЕВА,¹ Т. МИРНА,³ В. АСАУЛА³

¹ Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03680; e-mail: klimush@iop.kiev.ua)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Просп. Глушкова, 2, Київ 03022)

³ Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

(Вул. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142)

СТРУКТУРА І СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛ-АЛКАНОАТІВ З НАНОЧАСТИНКАМИ ЗОЛОТА

УДК 539

На основі хімічного синтезу в рідкокристалічній фазі октаноатів кадмію і кобальту отримані нові композитні матеріали, що містять наночастинки (НЧ) золота. За допомогою методики малокутового рентгенівського розсіяння досліджено поліморфізм і основні структурні характеристики метал-алканоатів та наноккомпозитів (метал-алканоатів з НЧ золота). Проведено оцінку структурних параметрів НЧ золота (форма і розміри синтезованих НЧ) з використанням рентгенівського та спектрального методів, а також просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ). Проаналізовано залежність спектрів поглинання золотих НЧ від спектральних властивостей матриць: кадмій-октаноату і кобальт-октаноату.

Ключові слова: наноккомпозити, наночастинки золота, метал-алканоати, спектри поглинання, малокутове рентгенівське розсіяння.

1. Вступ

Наноструктуровані матеріали привертають увагу дослідників завдяки значному підсиленню нелінійного відгуку за рахунок квантово-розмірного ефекту наночастинок. Такі матеріали знаходять застосування в оптоелектроніці, а саме: можуть слугувати оптичними обмежувачами [1], оптичними перемикачами [2], а також можуть бути використані для зберігання оптичної інформації [3]. Існує низка методів приготування наноккомпозитів. Наприклад, внесення НЧ в рідку матрицю з утворенням суспензії або створення НЧ у твердій матриці,

зокрема: іонна імплантація [4], лазерна абляція [5, 6], різноманітні хімічні методи [7, 8]. Так, зокрема, були отримані наноккомпозити з частинками благородних металів (Ag, Au, Cu) в органічних [6], скляних [5], рідкокристалічних [9] матрицях та в колоїдних розчинах [7, 8].

Окрему і досить цікаву область досліджень з наукової і прикладної точок зору становлять композити на основі рідких кристалів з НЧ золота. Систематичні дослідження поверхнево-функціоналізованих НЧ золота в різних рідкокристалічних фазах (починаючи з одновимірно упорядкованої нематичної, двовимірно упорядкованої смектичної і закінчуючи тривимірно упорядкованими стовпчастими фазами) успішно проведені в роботі [9]. Наноккомпозити на основі рідких кристалів мають ці-

© А. ТОЛОЧКО, П. ТЕСЕЛЬКО, А. ЛЯЦОВА,
Д. ФЕДОРЕНКО, Г. КЛІМУШЕВА, Т. МИРНА,
В. АСАУЛА, 2015

лу низку переваг завдяки поєднанню унікальних властивостей рідких кристалів і нанорозмірних частинок. Зокрема, параметри поверхневого плазмонного резонансу металевих НЧ можуть бути змінені внаслідок взаємодії з рідкокристалічною матрицею. Крім того, властивості рідких кристалів можуть бути змінені за рахунок введення НЧ.

Дослідження золотих НЧ у твердих матрицях також продемонстрували значний нелінійно-оптичний відгук таких наноконструкцій, особливо в області їхнього поверхнево-плазмонного резонансу [5]. Зокрема, експериментально встановлено наявність оптичного обмеження інтенсивності при опроміненні наноконструкції Au НЧ у скляній матриці наносекундними імпульсами [10]. Ми розглянемо структурні особливості наноконструкцій на основі метал-алканоатів. Відзначимо, що такі композитні матеріали мають ряд переваг з точки зору синтезу і стабільності.

Метал-алканоати утворюють широкий клас іонних рідких кристалів. Завдяки кулонівській взаємодії, структура метал-алканоата відповідає структурі смектика А. Крім того, внаслідок сильного зв'язку між шарами молекул, температурний діапазон існування РК фази (100–200 °С) значно вищий, ніж для звичайних нематичних РК з видовженими електрично нейтральними молекулами. Найцікавішою властивістю іонних РК є те, що при охолодженні смектичного іонного РК до кімнатної температури зберігається смектичне впорядкування молекул. Отже, при кімнатній температурі іонні РК існують в вигляді шаруватого анізотропного скла, поєднуючи орієнтаційне впорядкування, характерне для РК, і фіксоване просторове розташування структурних елементів, характерне для твердого тіла.

Рідкокристалічна фаза термотропного іонного РК може використовуватися в ролі нанореактора для синтезу та стабілізації різних частинок. При цьому, змінюючи іони металів та довжину алканоатних ланцюгів матриць, можна модифікувати розміри і форму НЧ, що синтезуються [11]. Оскільки параметри отриманого наноконструкції значною мірою залежать від умов синтезу, необхідно детально дослідити структуру отриманих наноконструкцій та вплив синтезованих наночастинок золота на спектральні та нелінійно-оптичні властивості матриць, зокрема кадмій-октаноату та кобальт-октаноату.

2. Синтез наноконструкцій і поліморфізм матриць

Наночастинки золота були синтезовані в матрицях кобальт-октаноату $\text{Co}^{+2}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^{-2})$, скорочено CoC_8) та кадмій-октаноату (CdC_8) шляхом відновлення тетрахлоаурату (III) водню ($\text{H}[\text{AuCl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [11]. Синтез проводили в одну стадію в інертній атмосфері впродовж двох год. підтримуючи реакційну суміш при температурі існування рідкокристалічної фази – смектик А (100–150 °С). При цьому, матриця кадмій-октаноату одночасно виконує функції відновника і стабілізатора. За приблизними оцінками (по витраті реагентів) молярна концентрація Au у отриманих зразках наноконструкції становила близько 4%. На наступному етапі синтезу іонну смектичну мезофазу синтезованого наноконструкції повільно охолоджували до кімнатної температури. У результаті було отримано полікристалічний порошок кадмій-октаноату з НЧ золота.

Аналогічним чином були синтезовані НЧ золота в кобальт-октаноатній матриці.

3. Малокутове рентгенівське розсіювання

Ми провели дослідження структури наноконструкцій на основі кобальт-октаноату та кадмій-октаноату з НЧ золота методом малокутового розсіювання рентгенівських променів.

3.1. Приготування зразків

Зразки наноконструкцій у вигляді дрібнодисперсного порошку максимально щільно насипали в тонкостінні ліндеманивські капіляри діаметром 1 мм з товщиною стінок 0,01 мм. Під час дослідження наноконструкцій у мезоморфному стані, капіляри зі зразком поміщали до температурної камери з тонкими лавсановими вікнами для проходження рентгенівських променів. Температура зразка вимірювалась за допомогою термопар мідь-константан з точністю 0,2 °С.

3.2. Методика малокутового рентгенівського розсіювання

У експериментах використовували автоматичний малокутовий рентгенівський дифрактометр на базі гоніометра АМУР-1 з щільною колімаційною системою. Джерело випромінювання – гостро-

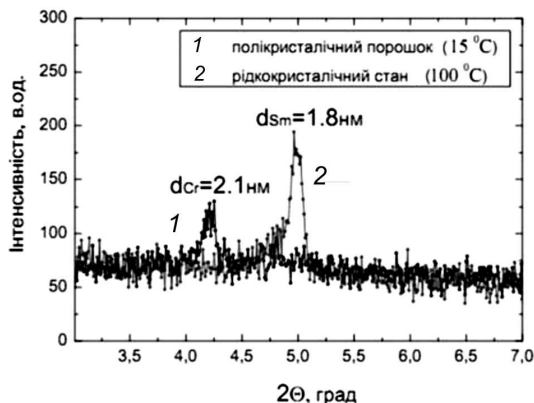


Рис. 1. Малокутова рентгенограма нанокompозита $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2 + \text{Au}$ в кристалічній та смектичній фазі

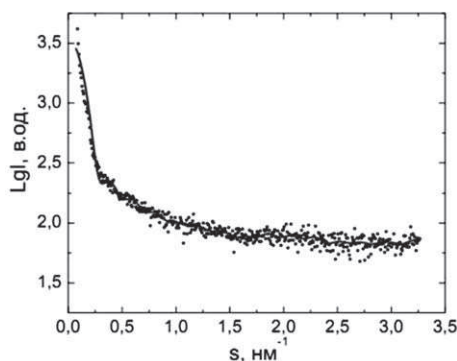


Рис. 2. Експериментальна і розрахункова інтенсивність розсіювання в області малих кутів (нанокompозит $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2 + \text{Au}$ смектична фаза)

фокусна рентгенівська трубка з мідним анодом (штриховий фокус розміром $0,4 \times 8 \text{ мм}^2$). Експериментальні умови: напруга $U = 40 \text{ кВт}$, струм $I = 20 \text{ мА}$, нікелевий монохроматор, відстань від трубки до зразка 500 мм , від зразка до детектора 350 мм . Інтенсивність розсіяного випромінювання вимірювали в діапазоні кутів сканування $2\theta = 0,08^\circ - 7^\circ$, крок $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$, час набору імпульсів в кожній точці $t = 30 \text{ с}$.

3.3. Нанокompозит $\text{Co}^{+2}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^{-2})$ з наночастинками Au

На малокутовій рентгенограмі нанокompозита, отриманий при температурі 100°C , спостерігається максимум розсіювання від кобальт-алканонатної матриці в смектичному стані, що відповідає бішаровому періоду $d_{\text{Sm}} = 1,8 \text{ нм}$ (рис. 1). При кімнатній температурі нанокompозита, коли матри-

ця перебуває в кристалічному стані, період ґратки $d_{\text{Cr}} = 2,1 \text{ нм}$. Вказані значення d_{Sm} і d_{Cr} дуже добре збігаються з отриманими нами раніше періодами для чистого кобальт-октаноату [12]. Це підтверджує, що під час синтезу НЧ золота не відбувається структурних змін матриці.

Інформацію про розміри і форму Au НЧ можна отримати з аналізу залежності інтенсивності розсіяного випромінювання від кута розсіювання в області найменших кутів $2\theta = 0,08 - 4^\circ$. Для цього ми використовували апроксимацію Гінґе за умови, що величина вектора розсіювання $s \rightarrow 0$ ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$), а також підхід на основі кореляційної функції, яку розраховують за допомогою непрямого фур'є-перетворення (програма GNOM [13] з комплексу ATSAS 2,5 [14]). Аналіз кривої малокутового рентгенівського розсіювання в координатах Гінґе показав, що досліджувана наносистема не є достатньо монодисперсною. Тому похибка під час визначення величини радіуса інерції R_g по апроксимації Гінґе може бути досить значною внаслідок відхилення від лінійної залежності на графіку $\lg I(s^2)$ та перевищення умови $sR_g < 1,5$. З урахуванням цієї обставини ми проводили розрахунок функції об'ємного розподілу частинок за радіусами $D_\nu(R)$, використовуючи програму GNOM та інтегральне рівняння:

$$I(s) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D_\nu(R) m^2(R) i_0(sR) dR. \quad (1)$$

В цьому рівнянні R – радіус частинки, R_{\min} і R_{\max} – мінімальний і максимальний радіуси, $i_0(sR)$ і $m^2(R)$ – відповідно форм-фактор частинки і її об'єм. Для досліджуваної системи використовували наближення твердих полідисперсних сферичних частинок, значення R_{\min} вважали рівним нулю, а R_{\max} підбирали так, щоб теоретична крива інтенсивності розсіювання найкраще збігалася з експериментальними даними. Розрахунок за рівнянням (1) є більш стійким до впливу полідисперсності і агрегації частинок, оскільки ведеться по всьому кутовому діапазону вимірювання інтенсивності. Як бачимо з рис. 2, є непогане збігання експериментальних значень інтенсивності (точки) з розрахованими згідно з моделлю полідисперсних сферичних частинок (суцільна крива).

Розв'язок у програмі GNOM знайдено за допомогою методу регуляризації, достовірність одер-

жаного чисельного розв'язку за сумарним критерієм TOTAL перевищує величину 0,75, що вважаємо достатньо надійним результатом. Необхідно відзначити, що досягнути вищої точності розрахунків не вдається через малу інтенсивність розсіяного випромінювання внаслідок високого поглинання важкими металами в зразках, а також, в силу складності врахування ефектів обриву експериментальної кривої при мінімальному (s_{\min}) та максимальному (s_{\max}) значеннях векторів розсіювання.

На рис. 3 показано функцію розподілу за радіусами сферичних НЧ золота в смектичній матриці кобальт-октаноату. Таким чином, ми оцінюємо форму частинок Au в дослідженому нанокompозиті, як близьку до сферичної, а середній радіус частинок близько 6–7 нм.

3.4. Нанокompозит CdC_8 з НЧ Au

Ми розраховували електронний радіус інерції частинок золота R_g по екстраполяції Гінье за умови $s \rightarrow 0$. Середнє значення R_g за нашими оцінками становить близько 10 нм. Однак, через невисоку точність апроксимації похибка розрахунку є досить значною і досягає 30%.

З метою візуального спостереження розподілу частинок золота в об'ємі полікристалічного порошку нанокompозита зразки були досліджені на просвічуючому електронному мікроскопі (ПЕМ) "Selmi ПЕМ-125К". Прискорююча напруга становила 100 кВ. Отримане ПЕМ зображення для частинок золота в матриці кадмій-октаноату з відповідною гістограмою розподілу діаметрів НЧ наведено на рис. 4. Як бачимо, найбільш імовірний діаметр сферичних НЧ, розрахований за ПЕМ зображенням, становить 14 ± 3 нм.

4. Спектральні дослідження засклованих нанокompозитів

4.1. Приготування зразків

Зразки кадмій-октаноату (CdC_8), кадмій-октаноату з синтезованими в ньому частинками Au (4 мол.%) і кобальт-октаноату (CoC_8), кобальт-октаноату з синтезованими в ньому частинками Au (4 мол.%) для спектральних досліджень готувалися таким чином.

Полікристалічний порошок нанокompозита (або матриці) розміщувався між двома плоскими скля-

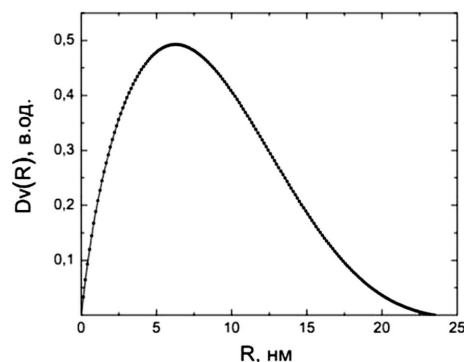


Рис. 3. Функція розподілу за радіусами сферичних НЧ золота $D_v(R)$ в кобальт-октаноатній матриці, смектична фаза

ними підкладками, що були розігріті до температури мезофази ($100\text{ }^\circ\text{C}$). Товщина зразка у комірку задавалася за допомогою спейсерів і становила 18 мкм. При швидкому охолодженні комірки до кімнатної температури досліджуваний матеріал набував структуру анізотропного скла [15].

4.2. Спектри поглинання

Спектри поглинання НЧ золота в двох різних алканоатних матрицях зображені на рис. 5.

Спектр поглинання золотих НЧ у матриці кадмій-октаноату характеризується смугою поглинання з максимумом на довжині хвилі 550 нм, що відповідає поверхневому плазмонному резонансу НЧ золота. Матриця кадмій-октаноату – прозора у видимому діапазоні спектра (рис. 5, а).

Спектр поглинання золотих НЧ в матриці кадмій-октаноату можна використати для оцінки розмірів НЧ, оскільки положення, інтенсивність та ширина смуги поглинання залежать від форми, розмірів, концентрації НЧ Au та показника заломлення матриці. На основі теорії Мі для сферичних НЧ разом з моделлю Ганса для сфероїдальних НЧ [16], проведена апроксимація експериментальної кривої поглинання (рис. 6). Розраховане значення радіуса Au НЧ становить $(7,1 \pm 0,6)$ нм, тобто діаметр НЧ: 13–15 нм, причому ступінь сферичності таких НЧ становить 0,85. Розраховані значення добре узгоджуються з експериментальними даними, отриманими за допомогою ПЕМ.

Як видно з рис. 5, б, матриця кобальт-октаноату, як і НЧ золота, поглинає у видимому діапазоні спектра. Інтерпретація електронного спектра погли-

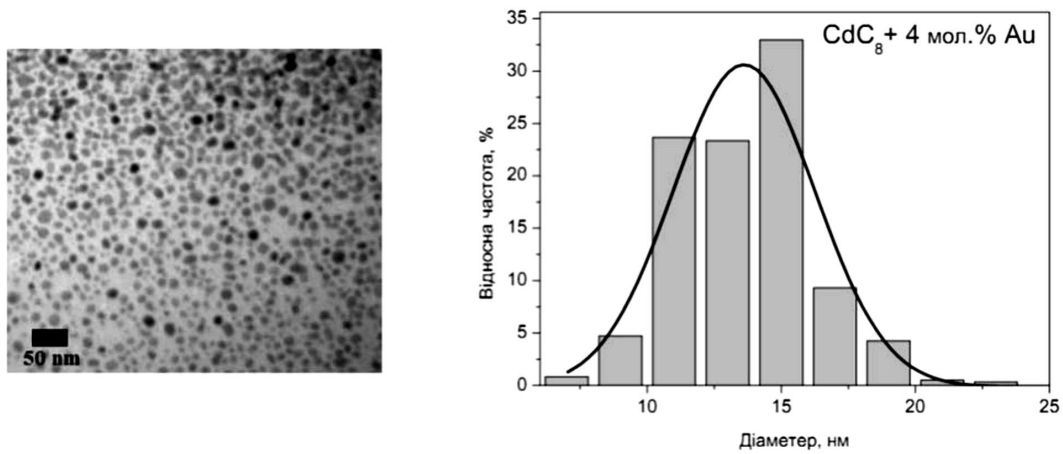


Рис. 4. ПЕМ-зображення сферичних золотих частинок в об'ємі полікристалічного порошку нанокompозита CdC₈ + 4 мол.% Au і гистограма розподілу розмірів Au НЧ

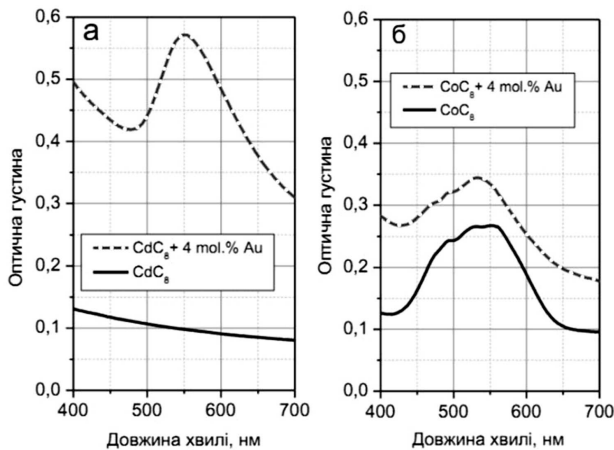


Рис. 5. Спектр поглинання: а – Au НЧ в матриці CdC₈ (пунктирна крива), матриця CdC₈ не поглинає світло у видимій спектральній області (суцільна крива); б – спектр поглинання CoC₈ (суцільна крива) і нанокompозита: CoC₈ з Au НЧ (пунктирна крива)

нання мезоморфного скла кобальт-октаноату була наведена в роботі [12].

Поглинання, що спостерігається в діапазоні довжин хвиль від 480 нм до 630 нм, пов'язане зі збудженням *d-d*-електронів іонів Co(II). Іони кобальту мають лише частково заповнену зовнішню оболонку з сімома *d*-елекtrонами, зі збудженням яких пов'язане поглинання кобальт-октаноату. Кобальт-алканоати – координаційні сполуки і тому іони кобальту можуть утворювати або октаедричну координацію з шістьма алканоатними лігандами, або тетраедричну координацію з чотирма лігандами.

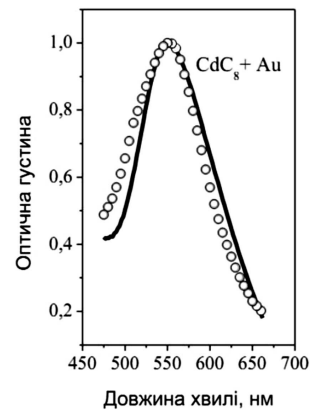


Рис. 6. Віднормовані спектри поглинання Au НЧ в CdC₈: експериментальний – суцільна крива та розрахований за теорією Мі – точки

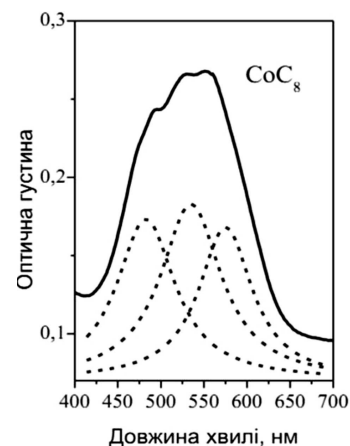


Рис. 7. Спектр поглинання мезоморфного скла кобальт-октаноату, розкладений на гаусові компоненти

З метою пояснення спостережуваних максимумів поглинання електронний спектр традиційно розкладають на гаусові компоненти (рис. 7). Смуги з максимумами на довжинах хвиль 483 нм, 535 нм та 575 нм виникають внаслідок електронних переходів в октаедричних та тетраедричних комплексах іонів кобальту [17]. Отже, синтезовані золоті частинки внесли зміни в спектральні властивості (рис. 5, б). Найбільш виражений максимум у спектрі композита: CoC_8 з НЧ Au знаходиться на довжині хвилі 536 нм. При цьому поява такого інтенсивного максимуму пов'язана не лише з поглинанням іонів кобальту, а й з поверхневим плазмонним резонансом НЧ золота.

5. Висновки

Згідно з проведеними рентгенівськими дослідженнями поліморфізму і структури кобальт-октаноату і кадмій-октаноату та нових нанокompозитів на їх основі, синтезовані НЧ золота практично не спотворюють структуру метал-алканоатних матриць. Золоті НЧ в метал-алканоатних матрицях мають сферичну форму та малу дисперсію за розмірами (діаметр НЧ становить 14 ± 3 нм), причому вони стабільні протягом тривалого часу як у мезофазах, так і в склі. Це підтверджується даними просвічуючої електронної мікроскопії та спектральними дослідженнями.

Загалом нові нанокompозитні матеріали становлять великий інтерес для нелінійно-оптичних досліджень і можуть бути використанні в оптоелектроніці. У випадку кадмій-октаноату оптична нелінійність нанокompозита може залежати не лише від нелінійного поглинання НЧ Au, а й від змін діелектричних властивостей матриці. Інша ситуація спостерігається в кобальт-октаноаті, в якому при лазерному впливі нелінійно-оптичні властивості будуть визначатися не лише інтенсивним поглинанням Au НЧ, а й можуть підсилюватися за рахунок поглинання матриці в тому самому спектральному діапазоні. Тому на наступному етапі передбачається дослідження нелінійно-оптичних властивостей таких композитних матеріалів.

1. L.W. Tutt and A. Kost, *Nature* **356**, 225 (1992).
2. C. Min, P. Wang, C. Chen, Y. Deng, Y. Lu, H. Ming, T. Ning, Y. Zhou, and G. Yang, *Opt. Lett.* **33**, 869 (2008).
3. D. Arivuoli, *Pramana J. Phys.* **57**, 871 (2001).

4. A.L. Stepanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **27**, 115 (2011).
5. R.A. Ganeev and A.I. Ryasnyansky, *Appl. Phys. B* **84**, 295 (2006).
6. P. Sudheesh and K. Chandrasekharan, *Solid State Commun.* **152**, 268 (2012).
7. K.S. Merza, H.D. Al-Attabi, Z.M. Abbas, and H.A. Yusr, *Green Sustain. Chem.* **2**, 26 (2012).
8. M.R. Johan, L.C. Chong, and N.A. Hamizi, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 4567 (2012).
9. H. Qi and T. Hegmann, *Liq. Cryst. Today* **20**, 102 (2011).
10. S. Qu, C. Zhao X. Jiang, G. Fang, Y. Gao, H. Zeng, Y. Song, J. Qiu, C. Zhu, and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 352 (2003).
11. T.A. Mirnaya, G.G. Yaremchuk, N.A. Leonova, V.N. Asaula, and S.V. Volkov, Patent UA 86660 (Ukraine), Publ. 10. 01. 2014.
12. Yu.A. Garbovskiy, A.V. Gridyakina, G.V. Klimusheva, A.S. Tolochko, I.I. Tokmenko, and T.A. Mirnaya, *Liq. Cryst.* **37**, 1411 (2010).
13. D.I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **24**, 485 (1991).
14. P. Konarev, M. Petoukhov, V. Volkov, and D. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **39**, 277 (2006).
15. T.A. Mirnaya and S.V. Volkov, in *Green Industrial Application of Ionic Liquids*, edited by R.D. Rogers, K.R. Seddon, and S.V. Volkov (Kluwer Academic Publishers, London, 2002).
16. V. Amendola and M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C* **113**, 4277 (2009).
17. S.V. Volkov and K.B. Yatsimirskii, *Spectroscopy of Molten Salts* (Naukova Dumka, Kyiv, 1977) (in Russian).

Одержано 01.07.14

А. Толочко, П. Теселько, А. Ляцова,
Д. Федоренко, Г. Климусхева, Т. Мирная, В. Асаула

СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-АЛКАНОАТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Резюме

На основании химического синтеза в жидкокристаллической фазе октаноатов кадмия и кобальта получены новые композитные материалы, которые содержат наночастицы (НЧ) золота. С помощью методики малоуглового рентгеновского рассеяния исследовано полиморфизм и основные структурные характеристики металл-алканоатов и нанокompозитов (металл-алканоаты с НЧ золота). Проведена оценка структурных параметров НЧ золота (форма и размеры синтезированных НЧ) с использованием рентгеновского и спектрального методов, а также просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Анализируется зависимость спектров поглощения золотых НЧ от спектральных свойств матриц: октаноата кадмия и октаноата кобальта.

*A. Tolochko, P. Teselko, A. Lyashchova,
D. Fedorenko, G. Klimusheva, T. Mirnaya, V. Asaula*

STRUCTURE AND SPECTRAL
PROPERTIES OF NEW COMPOSITES BASED ON METAL
ALKANOATES WITH GOLD NANOPARTICLES

S u m m a r y

New composites with gold nanoparticles (NPs) have been chemically synthesized in the liquid crystal phase of cad-

mium and cobalt octanoates. Polymorphism and basic structural characteristics of metal alcanoates and nanocomposites (metal alcanoates with gold NPs) are analyzed, by using the small-angle X-ray scattering method. The structural parameters of gold NPs (their form and dimensions) are estimated by the X-ray spectroscopy and transmission electron microscopy techniques. The dependences of the NP absorption spectra on the spectral properties of cadmium- and cobalt-octanoate matrices are analyzed.