

На правах рукописи

КУЗЬМИЧЕВА ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА

**Золотосодержащие полимерные нанокомпозиции:
структурообразование, свойства и диагностика**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
физико - математических наук

Нижний Новгород – 2013

Работа выполнена на кафедре физического материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: Перевезенцев Владимир Николаевич,
доктор физико – математических наук,
профессор, заслуженный деятель науки РФ

Официальные оппоненты: Павлов Дмитрий Алексеевич,
доктор физико – математических наук,
профессор, заведующий кафедрой физики
полупроводников и оптоэлектроники ННГУ
им. Н.И. Лобачевского

Колобов Юрий Романович,
доктор физико – математических наук,
профессор, заведующий центром
нанотехнологий Белгородского
государственного университета

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уфимский
государственный авиационный технический
университет»

Защита состоится 23 октября 2013 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.166.01
кандидат физ.-мат. наук



Марычев М.О.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время известно несколько способов получения наночастиц металлов в различных средах: химические, физические, золь-гель технологии. Перспективными считаются green-методы, в которых наночастицы получают при ультрафиолетовом (УФ) - воздействии на прекурсоры в полимерных средах, способных выполнять функцию восстановителя, стабилизатора и матрицы. Повышенный интерес к наноразмерному состоянию благородных металлов обусловлен огромным потенциалом их использования в современных технологиях в качестве магнитных материалов, катализаторов, нелинейно-оптических сред, биологически активных агентов. Медицинские приложения связаны с диагностикой и терапией раковых клеток. Индеферентность наночастиц золота позволяет создавать на их основе препараты, обладающие мощным антиоксидантным и адаптогенными свойствами. Таким образом, наночастицы золота отличаются высокой химической стабильностью и уникальными каталитическими свойствами, они хорошо рассеивают и поглощают свет и вполне совместимы с биологическими объектами.

Функциональность полимерных композиций, содержащих металлические наночастицы, определяется природой металла, размерами, формой и внутренним строением отдельных наночастиц, а также особенностями структурирования отдельных частиц в ансамбли. Целенаправленное регулирование размерных характеристик наночастиц невозможно без экспериментального и теоретического изучения механизмов формирования наночастиц в полимерных средах. С другой стороны, при синтезе полимерных композиций с регулируемым размером металлических наночастиц важной проблемой на сегодня остается проблема диагностики размерных характеристик наночастиц и структурного состояния наноконпозиций, в связи с чем возникает необходимость в разработке новых

физических методов исследования наносистем и повышении пределов разрешения уже существующих методов. Все сказанное обуславливает актуальность темы данной диссертационной работы.

Цель диссертационной работы: изучение закономерностей формирования наночастиц золота в полимерных средах на основе хитозана, развитие комплексной диагностики структуры и свойств полимерных композиций, содержащих наночастицы металлов.

Задачи исследования:

- исследовать влияние различных факторов (природа полимерной матрицы, концентрация допанта, pH-среды) на размерные характеристики наночастиц золота, формирующихся непосредственно в твердых и жидких полимерных средах на основе хитозана, допированных HAuCl_4 при комбинированном УФ- и термическом воздействии.

- провести комплексные исследования структуры золотосодержащих полимерных композиций на разных стадиях формирования, сопоставить результаты определения размеров наночастиц различными методами, оценить информативность и область применимости отдельных экспериментальных методов (оптической спектроскопии, высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, малоугловой рентгенографии) для диагностики наносистем. Апробировать метод оптической спектроскопии как экспресс - методику определения размеров наночастиц.

- исследовать закономерности формирования наночастиц золота *in situ* в полимерных средах при комбинированном УФ – и термическом воздействии.

- изучить электрофизические свойства полимерных сред и золотосодержащих полимерных композиций. Провести поиск адекватных структурных моделей и компьютерное моделирование кривых плазмонного резонанса наночастиц золота с учетом экспериментально установленных размерных характеристик наночастиц и диэлектрических характеристик

полимерной среды. Оценить адекватность моделей путем сопоставления с экспериментальными данными.

Научная новизна работы

1. Впервые для экспериментального определения геометрических характеристик наночастиц золота в жидких и твердых полимерных средах реализован комплексный подход, включающий методы оптической спектроскопии (ОС), высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ) и рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ). Обосновано, что наиболее информативным и одновременно адекватным (не вносящим никаких искажений в структурное состояние наносистемы) является метод РМУ, с помощью которого можно проводить исследования структуры на любом этапе синтеза наноконпозиций.
2. В работе впервые проведено систематическое исследование влияния различных факторов на геометрические характеристики ансамблей наночастиц золота в полимерных матрицах на основе хитозана. Впервые экспериментально доказано, что высокомолекулярный хитозан является хорошим стабилизатором для наночастиц золота и именно в растворах на основе высокомолекулярного хитозана превращение атомарного золота, восстановленного при УФ – облучении допанта, в наночастицы происходит в полном объеме.
3. Впервые методами РМУ и ОС исследована кинетика формирования наночастиц золота при УФ – индуцированном восстановлении HAuCl_4 в полимерных матрицах на основе полиметилметакрилата (ПММА) и хитозана. Показано, что при увеличении времени синтеза размер наночастиц увеличивается, а максимум плазмонного резонанса сдвигается в сторону меньших длин волн. Дано объяснение этому, не отмеченному ранее в литературе, экспериментальному факту.
4. На основании полученных данных дана критическая оценка возможности создания экспресс – методики определения размеров наночастиц золота на базе метода оптической спектроскопии.

Практическая значимость

Полимерные композиции на основе хитозана, содержащие наночастицы золота перспективны для использования в биотехнологии и медицине в качестве онкомаркеров и транспортных систем для доставки лекарств, что предъявляет строгие требования к их структурным характеристикам. Проведенные в работе систематические исследования влияния различных факторов на геометрические характеристики ансамблей наночастиц золота, формирующихся в полимерных матрицах на основе хитозана, позволяют целенаправленно варьировать параметры синтеза с целью получения стабильных во времени полимерных наноконпозиций с узким распределением наночастиц по размерам, в которых происходит полный переход атомарного золота в наночастицы.

Разработанная и апробированная в диссертационной работе на основе данных, полученных методом РМУ, методика позволяет определить объемную долю наноразмерных неоднородностей и оценить степень превращения атомарного золота в наночастицы.

Проведенные в работе исследования позволили установить рамки применимости используемой на практике экспресс - методики определения размеров наночастиц по данным ОС.

Полученные впервые данные по кинетике синтеза наночастиц золота способствуют более детальному пониманию процессов формирования наночастиц в полимерных матрицах.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- результаты исследований влияния различных факторов (структура полимерной матрицы, концентрация допанта, время УФ – воздействия, температура и длительность прогрева) на структурные характеристики наночастиц золота при их УФ-индуцированном формировании в растворах хитозана;

- анализ возможностей и ограничений отдельных методов (ОС, ТЭМ и РМУ) структурных исследований наносистем. Сравнительный анализ

размерных характеристик наночастиц золота, сформировавшихся в жидких и твердых полимерных средах. Оценка возможности создания на основе ОС экспресс – методики определения размерных характеристик наночастиц золота;

- результаты по определению концентраций наноразмерных неоднородностей методом РМУ;
- кинетические закономерности формирования наночастиц золота в воднокислотных растворах хитозана и пленках ПММА.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: «Рентгеновское, Синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов, нано-био-инфо-когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК, Москва 2009), IX международной научной конференции "Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии", Ставрополь, 2009; XVI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»; X международной конференции "Свременные перспективы в исследовании хитина и хитозана", 2010; XXX Научных чтениях имени академика Николая Васильевича Белова, Нижний Новгород, 2011.

Личный вклад соискателя

Основные экспериментальные результаты, прежде всего данные рентгеновских методов, получены лично соискателем. Оптимизация режимов синтеза полимерных композиций проведена совместно с проф., д.х.н. Смирновой Л.А. и аспирантом Саломатиной Е.В.; электронно-микроскопические исследования выполнены совместно с аспирантом Бобровым А.И. Выбор общего направления исследований и постановка задач осуществлялась совместно с научным руководителем проф., д.ф.-м.н. Перевезенцевым В.Н. и доц., к.ф.-м.н. Грачевой Т.А. Определяющий вклад в

обработку, систематизацию и интерпретацию полученных результатов внес лично соискатель.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано в соавторстве 5 статей и 9 тезисов докладов на научных симпозиумах и конференциях, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК министерства образования и науки РФ.

Гранты

Данные исследования проводились при поддержке РФФИ (проекты №08-02-97031-р_поволжье_a, №09-02-05039-б, №12-02-31112 мол_a) и программ У.М.Н.И.К. и У.М.Н.И.К.НН-2011.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав: обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждений (глава 3 и 4), - выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 115 страницах, включает 56 рисунков, 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 109 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В **первой главе** проведен обзор литературы, посвященной методам получения, основным физико-химическим свойствам наноразмерных частиц золота и методам их исследования.

Во **второй главе** приводится описание применяемых в работе способов получения и методик исследования золотосодержащих нанокпозиций.

Метод синтеза включает в себя 2 стадии: кратковременное УФ-воздействие на допированный золотохлористоводородной кислотой (HAuCl_4) раствор полимера для инициирования процесса восстановления золота и формирования наночастиц – 1 стадия; далее образцы подвергаются термическому воздействию, при температуре ниже температуры стеклования

используемого полимера – 2 стадия. Комбинированное УФ- и тепловое воздействие позволяет варьировать схему синтеза. В качестве полимерных матриц использованы хитозан и полиметилметакрилат.

В рамках метода РМУ решена задача определения объемной доли наноразмерных неоднородностей. С этой целью была подготовлена серия эталонных образцов кремнезелей (коллоидные растворы SiO_2 в воде) с известной концентраций частиц ω , которая варьировалась интервале от 0.6% до 4.5%. По кривым РМУ были рассчитаны инварианты Порода Q при заданной интенсивности первичного пучка и построен калибровочный график в координатах $\omega - Q$, позволяющий определять объемную долю наночастиц в исследуемых образцах.

В главе 3 приведены результаты исследований по влиянию различных факторов на процесс формирования наночастиц золота, а также данные о структурном состоянии наночастиц и нанокomпозиций, полученные комплексом методов: рентгенографии, ТЭМ и релаксационной спектроскопии.

В разделе **3.1** получены результаты, свидетельствующие о том, что формирование образцов при УФ- и температурном воздействии (рис.1, обр. 2) позволяет получать нанодисперсии с наименьшим средним размером наночастиц золота (5,7 нм) и наиболее узким распределением по размерам. Если образование наночастиц происходит при УФ – облучении без тепловой обработки нанокomпозита (рис.1, обр. 1), то распределение по размерам уширяется, средний размер наночастиц золота увеличивается до 6,4 нм. Пик оптического поглощения для данной нанодисперсии значительно выше и несколько шире, что коррелирует со структурными особенностями ансамбля наночастиц. Отсутствие УФ- воздействия и прогрева нанодисперсии (рис.1, обр. 3) приводит к формированию системы наночастиц золота с наиболее широким распределением по размерам и средним размером порядка 12 нм. Полоса плазмонного резонанса такой системы отличается меньшей высотой и неоднородным уширением пика. Данная нанодисперсия нестабильна.

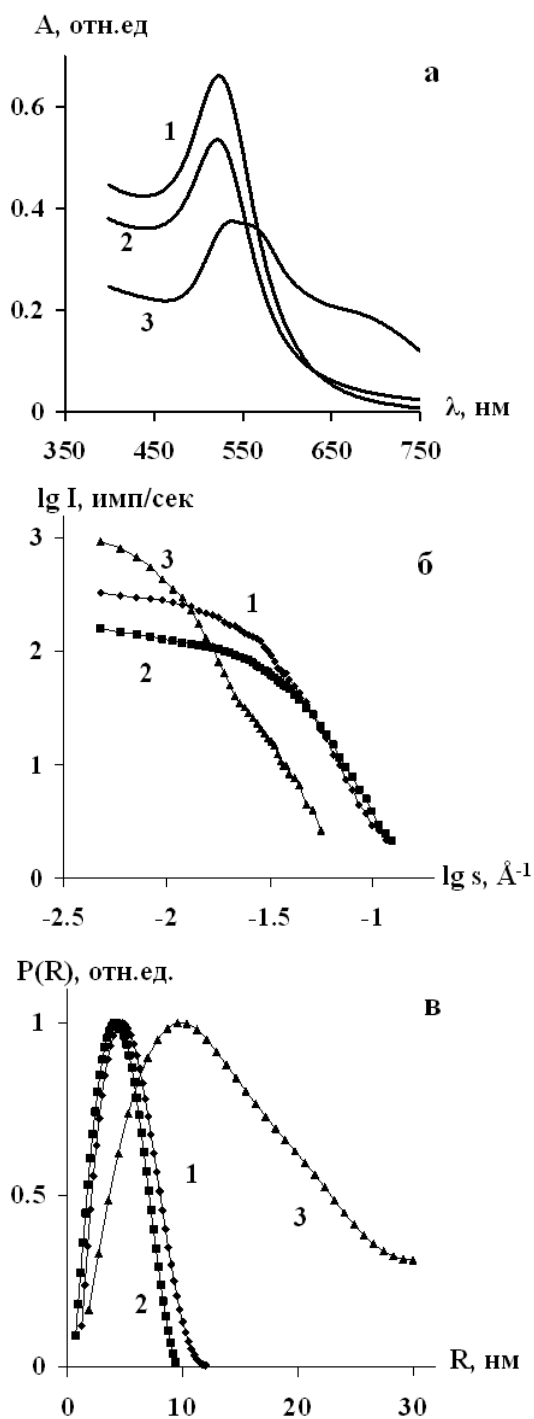


Рис.1. Спектры поглощения (а), кривые малоуглового рассеяния (б) и распределения наночастиц по размерам (в) для золотосодержащих нанодисперсий, полученных по различным схемам синтеза:

- 1 – УФ-облучение 120 мин;
- 2 – УФ-облучение 15 мин, тепловая обработка при 60°C 2 часа;
- 3 – формирование без УФ – облучения, и тепловой обработки.

В течение 5 суток происходит агрегация наночастиц золота и выпадение визуально наблюдаемого осадка. При этом полоса оптического поглощения полностью пропадает.

В разделе 3.2 были исследованы золотосодержащие нанодисперсии на основе высокомолекулярного (7.8×10^4), низкомолекулярного (олигомер, 4×10^3) хитозана, их смеси, а также оксима хитозана и геля, полученного путем дополнительного введения сшивателя в раствор. На рис.2 представлены примеры кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и распределения наночастиц по размерам для исследуемых нанодисперсий. Видно, что во всех нанодисперсиях формируются наночастицы сферической формы (фактор формы лежит в интервале от 0,5 до 1), средний размер и полидисперсность частиц золота значительно зависят от выбора матрицы. В олигомере хитозана формируются самые мелкие частицы с $R = 2$ нм и узким распределением по размерам.

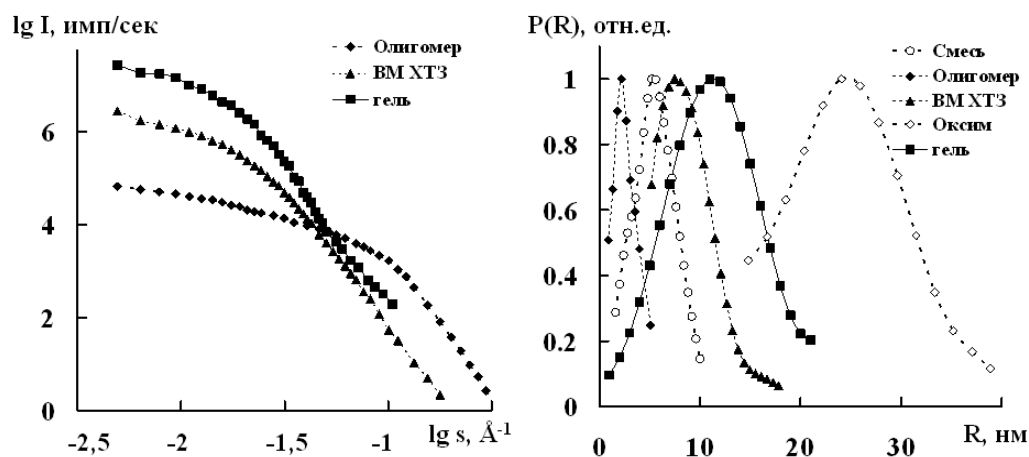


Рис.2. Примеры кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и распределения наночастиц золота по размерам для различных нанодисперсий на основе хитозана.

При увеличении молекулярной массы средний размер наночастиц увеличивается до 10 нм, распределение по размерам уширяется. Смесь высокомолекулярного хитозана с его олигомером позволяет формировать ансамбль наночастиц золота с промежуточными структурными характеристиками ($R = 7$ нм). Дополнительное введение сшивателя, структурирующего сетку полимера, приводит к образованию наиболее крупных частиц ($R = 12$ нм) в матрице хитозана. Модификация полимера с образованием оксима хитозана позволяет синтезировать наночастицы золота с размерами порядка 25 нм.

Для практического применения золотосодержащих нанокомпозиций, наряду со структурными характеристиками важную роль играет их стабильность во времени. Проведенные в работе исследования показали, что при хранении нанодисперсий на основе высокомолекулярного хитозана в условиях комнатной температуры в течение 120 дней распределения наночастиц по размерам остаются неизменными как по ширине, так и по абсолютным значениям.

Нанодисперсии на основе низкомолекулярного хитозана, смеси высокомолекулярного и низкомолекулярного хитозана и оксима нестабильны. В процессе хранения образцов, распределение наночастиц по

размерам уменьшается по абсолютным значениям, при этом происходит агрегация наночастиц золота.

В разделе **3.3** изложены результаты исследований влияния конформационного состояния макромолекул хитозана на размерные характеристики наночастиц золота. Изменение формы макромолекулы осуществлялось путем варьирования концентрации растворителя - уксусной кислоты – от 2 масс.% (конформация спирали) до 6 масс.% (конформация клубка). Выявлено, что средний размер наночастиц золота для конформации спирали составляет 2 нм, для конформации рыхлого клубка – 5 нм. Переход от статистического клубка к конформации спирали позволяет сформировать систему наночастиц золота с более узким распределением по размерам, максимум которого смещен в сторону меньших размеров. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен тем, что при формировании наночастиц в растворах хитозана со спиральной конформацией большая часть наночастиц образуется внутри спиралей, витки которых, независимо от молекулярной массы полисахарида, имеют одинаковые размеры. В силу полидисперсности хитозана по молекулярной массе различные статистические клубки имеют различное распределение по плотности звеньев, что, соответственно, приводит к большей полидисперсности наночастиц золота.

Влияние концентрации допанта на структуру нанодисперсий приведено в разделе **3.4**. В нанодисперсиях на основе высокомолекулярного хитозана варьировалась массовая доля допанта HAuCl_4 . Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей нанодисперсий, допированных различным количеством HAuCl_4 , различаются лишь внутренними участками (рис.3), что свидетельствует об изменении доли крупных наночастиц в системе. Для распределений наночастиц золота по размерам при изменении массовой доли допанта от 1 до 10 масс.% характерно увеличение среднего размера частиц от 6 до 12 нм.

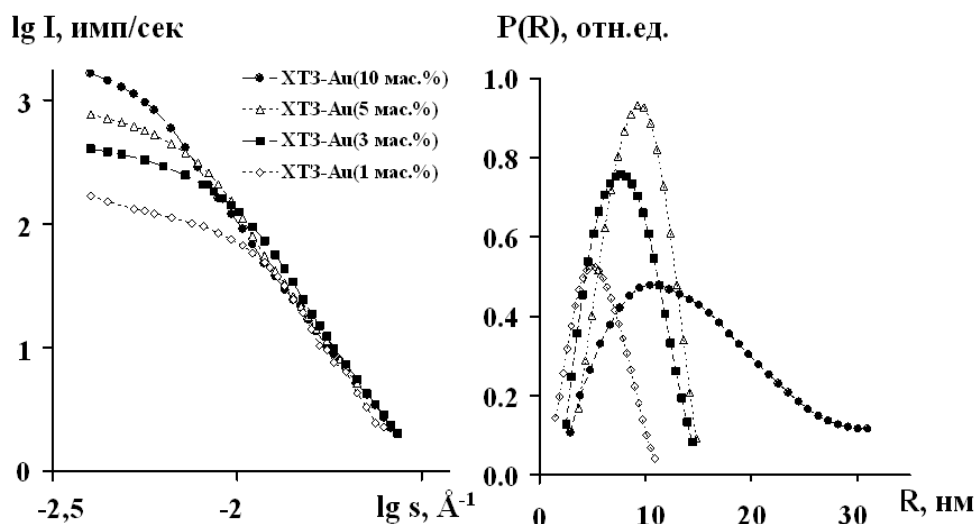


Рис.3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и распределения наночастиц золота по размерам для нанодисперсий на основе хитозана при варьировании концентрации допанта.

Разбавление нанодисперсий дистиллированной водой в соотношении 1:10 приводит к уменьшению абсолютной величины распределения, при сохранении его ширины. Средний размер наночастиц золота увеличивается незначительно (на 1 нм), форма остается сферической (фактор формы 0,78), что позволяет сделать вывод о сохранении структуры нанодисперсии при разбавлении и возможности изготовления из них препаратов для ТЭМ.

Микроскопические исследования (раздел 3.5) показали, что формирующиеся наночастицы золота имеют сферическую форму, система наночастиц является полидисперсной с узким распределением по размерам (рис.4). Детальное исследование структуры наночастиц золота подтвердило, что даже малые частицы имеют кристаллическое строение (рис.5). На микрофотографиях четко видны параллельные полосы, соответствующие атомным плоскостям. По периодичности атомных плоскостей для наночастицы было определено межплоскостное расстояние $d = 2,36 \text{ Å}$, которое соответствует семейству плоскостей (111). Необходимо отметить, что часть кристаллитов формируется как бездефектный кристалл (рис.5а), у других же наблюдается ряд дефектов, в том числе и дефектов упаковки (рис.5б).

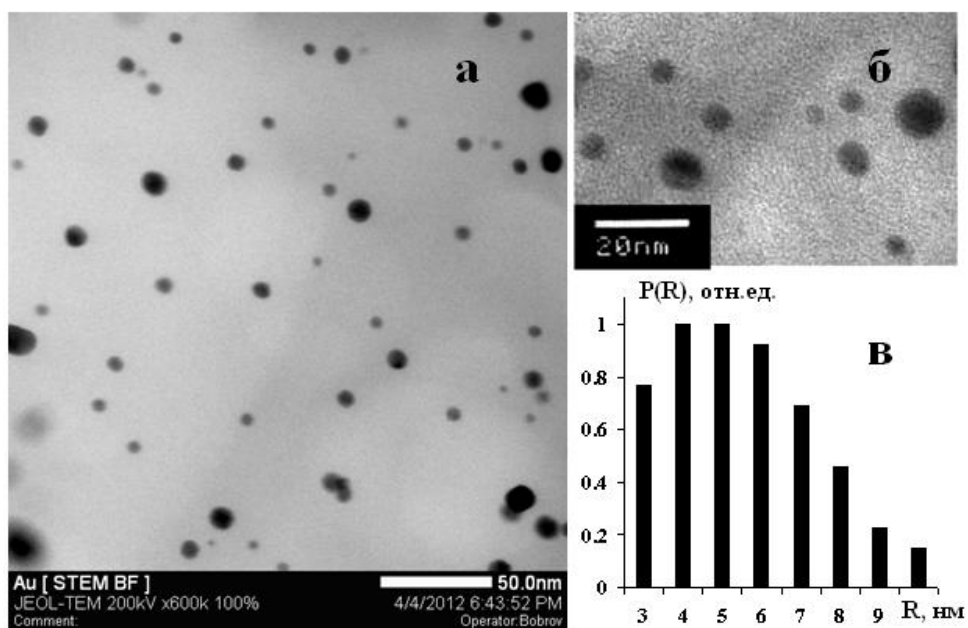


Рис. 4. ТЭМ изображения наночастиц золота (а, б) и построенное по ним распределение частиц по размерам (в).

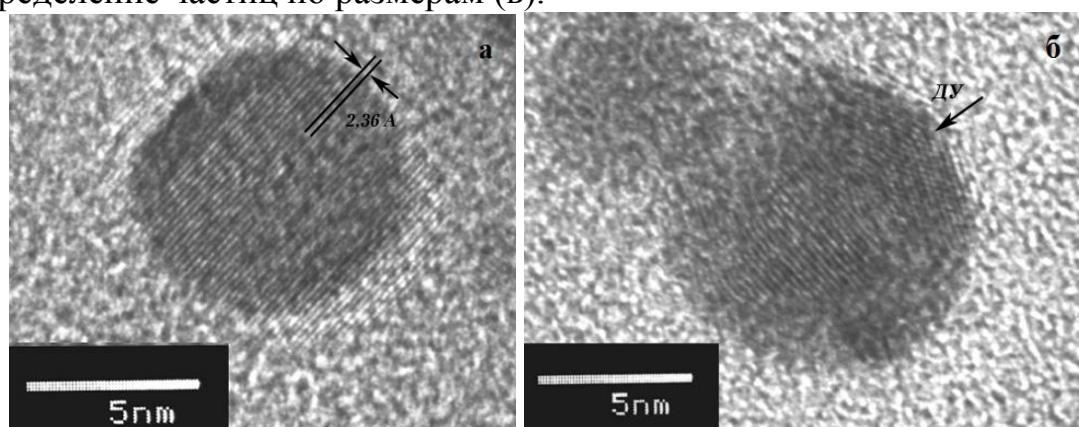


Рис. 5. ТЭМ изображения наночастиц золота: а - бездефектный монокристалл, б – кристаллит с дефектом упаковки (ДУ).

В разделе 3.6 методом релаксационной спектроскопии исследовалось влияние наночастиц золота на диэлектрические свойства полимерного нанокомпозита. Образцы представляли собой золотосодержащие нанодисперсии с различной конформацией макромолекул хитозана и пленки, полученные из данных растворов, подвергавшиеся дополнительной обработке с целью удаления следов уксусной кислоты.

Водноуксусный раствор хитозана обладает определенной проводимостью, которая вносит основной вклад в диэлектрические потери. Показано, что наличие наночастиц золота, сформировавшихся

непосредственно в растворе полимера, не влияет существенно на характер зависимости $\text{tg}\delta - \lg\omega$ нанодисперсии.

Зависимости $\text{tg}\delta$ от $\lg\omega$ для пленок представлены на рис.6. Пленки хитозана, полученные из растворов с разной концентрацией уксусной кислоты демонстрируют зависимости $\text{tg}\delta - \lg\omega$ разного типа, что можно связать с изменением конформации макромолекул хитозана, приводящей к изменению спектра распределения диполей по временам релаксации.

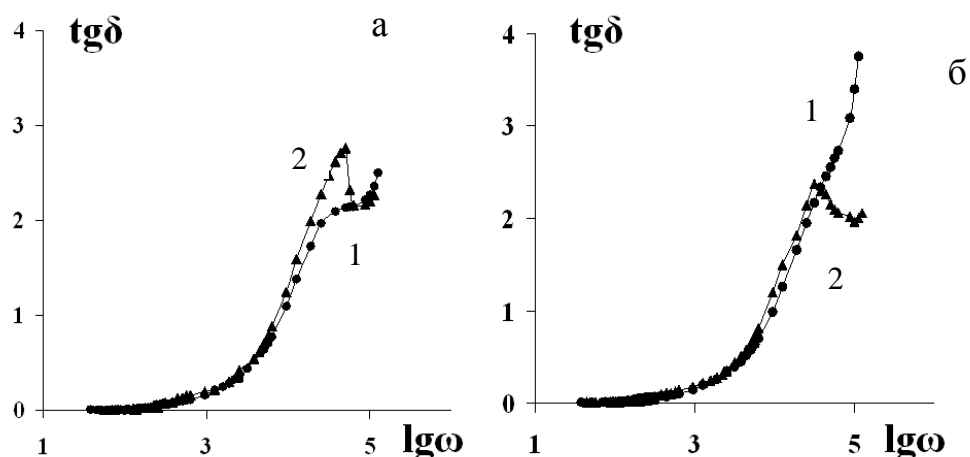


Рис.6 Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты для пленок хитозана (кривые 1) и нанокomпозиций на их основе (кривые 2): а-конформация спираль, б-конформация клубок.

В пленочных полимерных композитах, содержащих наночастицы золота на кривых $\text{tg}\delta - \lg\omega$ появляется выраженный максимум, показывающий, что наночастицы золота закрепляют дополнительно некоторые дипольные группы в макромолекулах полимера с конформацией клубка, уменьшая их подвижность. Пленки, содержащие наночастицы золота становятся более хрупкими. Золотосодержащие нанокomпозиты, в которых реализуется спиральная конформация макромолекул, показывают большую пластичность при наличии наночастиц золота.

Раздел 3.7 посвящен сравнительному анализу результатов отдельных методов при комплексной диагностике. Сравнение полученных методами РМУ и ТЭМ распределений наночастиц по размерам для золотосодержащей нанодисперсии приведено на рис. 7. Гистограмма была построена при обработке снимка ТЭМ. Сплошной линией изображена функция

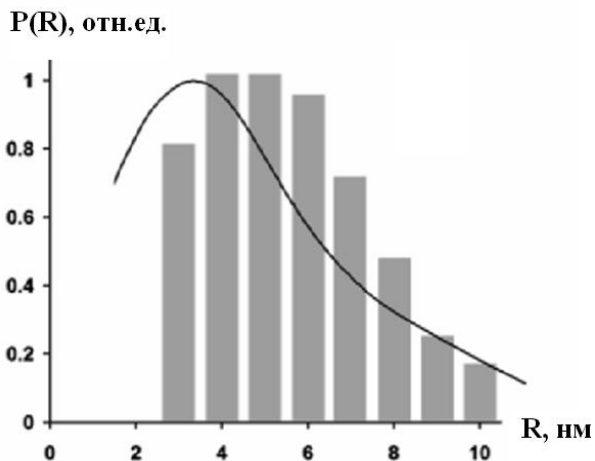


Рис. 7. Распределения НЧ по размерам по данным ТЭМ (гистограмма) и РМУ (кривая).

распределения $P(R)$, полученная для этого же образца методом РМУ. Как видно из рисунка, результаты методов ТЭМ и РМУ достаточно близки. Незначительные расхождения объясняются тем, что при увеличении электронного микроскопа порядка $9 \cdot 10^4$ не удастся наблюдать частицы размерами менее 2.5 нм.

В работе было проанализировано соотношение между положением максимума плазмонного резонанса и средним размером наночастиц золота в области малых значений размеров наночастиц золота (< 20 нм). Варьирование размеров наночастиц золота достигалось за счет изменения состава кислотного компонента в воднокислотных растворах хитозана.

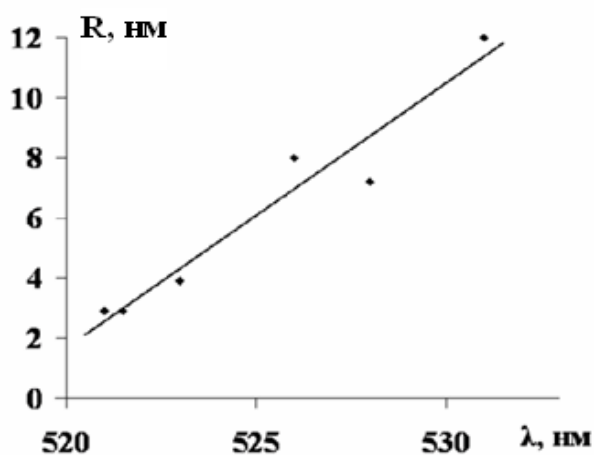


Рис. 8. Зависимость длины волны максимума поглощения наночастиц Au от их среднего диаметра.

Средние размеры наночастиц золота, определенные методом РМУ, при выбранных условиях синтеза изменяются от 2.9 до 12 нм, а максимум плазмонного резонанса закономерно смещается в сторону больших длин волн. По результатам был построен график $\lambda - R$ (рис.8), свидетельствующий о существовании линейной корреляции между длиной волны максимума плазмонного

поглощения и средним размером наночастиц золота в выбранном диапазоне для однотипных систем (коэффициент корреляции 0.94).

В главе 4 настоящей работы для установления закономерностей (особенностей) зарождения и роста наночастиц золота проводились исследования кинетики формирования наночастиц золота в матрицах

полиметилметакрилата (пленки) и водноуксуснокислотных растворах хитозана.

Формирование наночастиц золота в пленочных образцах полиметилметакрилата, допированных золотохлористоводородной кислотой, осуществлялось под действием УФ-облучения с последующим прогревом в течение 5 часов. Кинетику образования и роста наночастиц золота исследовали спектрофотометрическим методом и методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

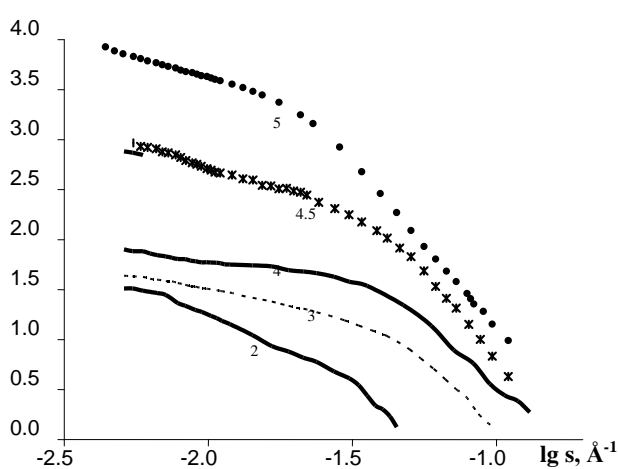


Рис.9. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для наночастиц золота, сформировавшихся при $T=80^{\circ}\text{C}$ в течение 2, 3, 4, 4.5, 5 часов.

Кривые малоуглового рассеяния для наночастиц золота, скорректированные с учетом рассеяния на полимерной матрице, приведены на рис.9. На начальных этапах формирования наночастиц золота наиболее значительно изменяются внешние участки кривых, что свидетельствует об увеличении числа центров кристаллизации при незначительном росте размеров образовавшихся частиц. Значительный рост интенсивности рассеяния вблизи первичного пучка (внутренняя часть кривых) при увеличении времени термического воздействия показывает, что образование зародышей прекращается и идет активный рост и, возможно, агрегация формирующихся наночастиц золота.

Методом ОС было показано, что на начальном этапе под действием облучения в течение нескольких минут в пленках происходит фотолиз кислоты, рост же наночастиц происходил лишь при прогреве и продолжается в течение 5 часов. Методом РМУ была исследована структура пленочных нанокомпозитов, которые выдерживались при $T=80^{\circ}\text{C}$ в течение различных промежутков времени (1; 2; 3; 4; 4.5 и 5 часов – нумерация образцов соответствующая).

На рис. 10а приведены распределения по размерам для наночастиц золота. С увеличением времени термической обработки наблюдается увеличение среднего размера наночастиц и увеличение степени полидисперсности системы, о чем свидетельствует смещение $P(R)$ в область больших размеров, причем, наиболее заметным это смещение становится после выдержки при температуре 80°C в течение 3-4 часов. Значения фактора формы для всех исследуемых образцов лежат в пределах от 0.6 до 1.0.

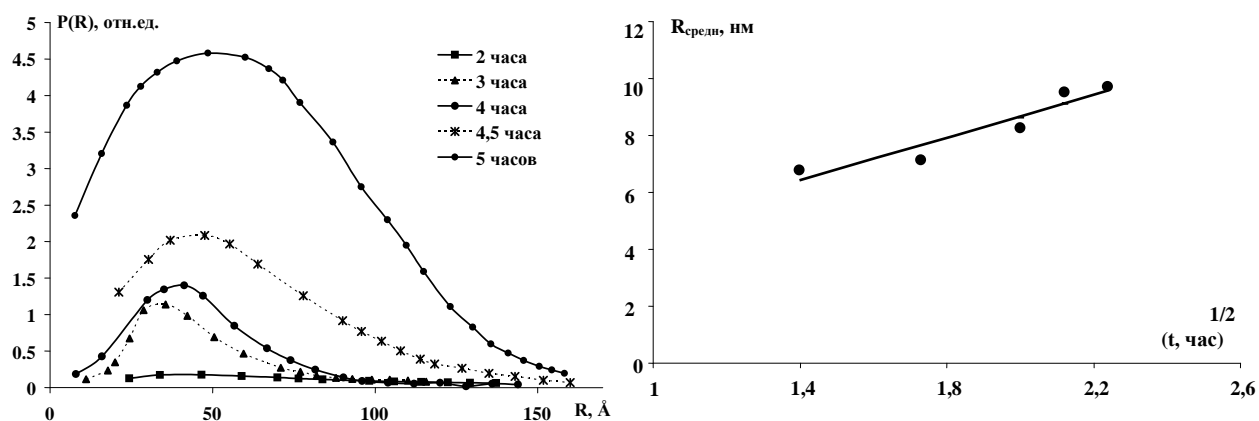


Рис.10. Распределения по размерам для наночастиц золота (а); изменение среднего размера наночастиц в зависимости от времени выдержки при $T=80^\circ\text{C}$ (б).

Средний размер наночастиц меняется от времени t пропорционально $t^{1/2}$ (см. рис.10б). Такой характер зависимости дает основание полагать, что скорость роста наночастиц золота в пленочных образцах ПММА, допированного HAuCl_4 определяется диффузией в объеме среды.

Варьирование размеров и полидисперсности формирующихся в растворах хитозана наночастиц золота, можно осуществлять как путем изменения состава и концентрации реагентов, так и изменением условий получения, в частности времен УФ – облучения и прогрева образцов.

Синтез наночастиц золота в уксуснокислотных растворах хитозана осуществлялся при УФ - облучении в течение 120 мин с последующим прогревом (2 часа). Для нанодисперсии, в которой происходило формирование наночастиц, были получены спектры оптического поглощения в интервале длин волн $\lambda = 190 - 1100$ нм соответствующие разному времени

УФ – облучения и прогрева (рис.11), методом РМУ регулирование размеров наночастиц золота осуществлялось на более поздних стадиях формирования.

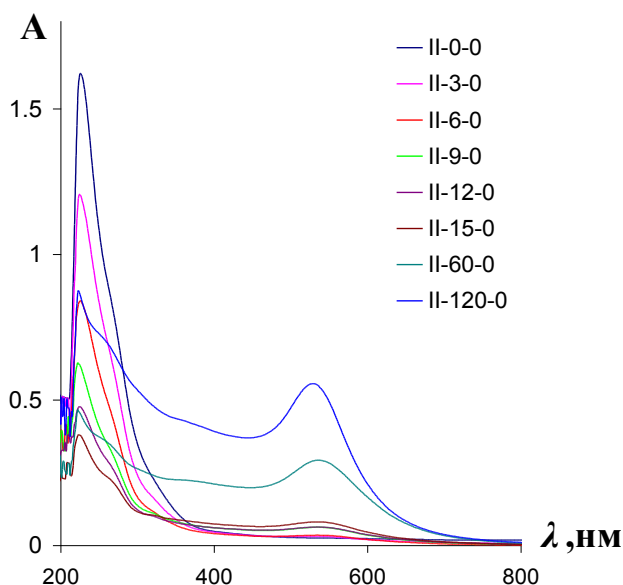


Рис.11. Спектры оптического поглощения золотосодержащей нанодисперсии в процессе формирования наночастиц золота.

Как видно из рис. 11, на кривых, соответствующих началу процесса формирования наночастиц Au, присутствует ярко выраженный максимум в области 225-226 нм. Данная полоса поглощения соответствует наличию комплекса AuCl_4^- в исследуемом образце. При УФ – облучении происходит

восстановление золота до атомарного состояния, при этом интенсивность максимума постепенно падает. После 9 минут

УФ – воздействия, одновременно с уменьшением пика AuCl_4^- происходит появление полосы плазмонного резонанса в области 520-540 нм, соответствующего началу процесса образования наночастиц золота, который заканчивается после УФ – облучения в течение 120 мин. и прогрева в течение 1 часа. По кривым РМУ были построены распределения наночастиц по размерам, определены инвариант Порода Q и фактор формы f . На рис. 12 приведены изменения параметров системы в процессе формирования наночастиц.

На первом этапе после 15 мин. УФ – облучения в нанодисперсии формируются сферические наночастицы 2,9 нм (фактор формы $f = 0,43$) с очень узким распределением по размерам. При дальнейшем УФ – воздействии средний размер наночастиц увеличивается до 4,3 нм, распределение по размерам несимметрично уширяется. По достижении 6,1

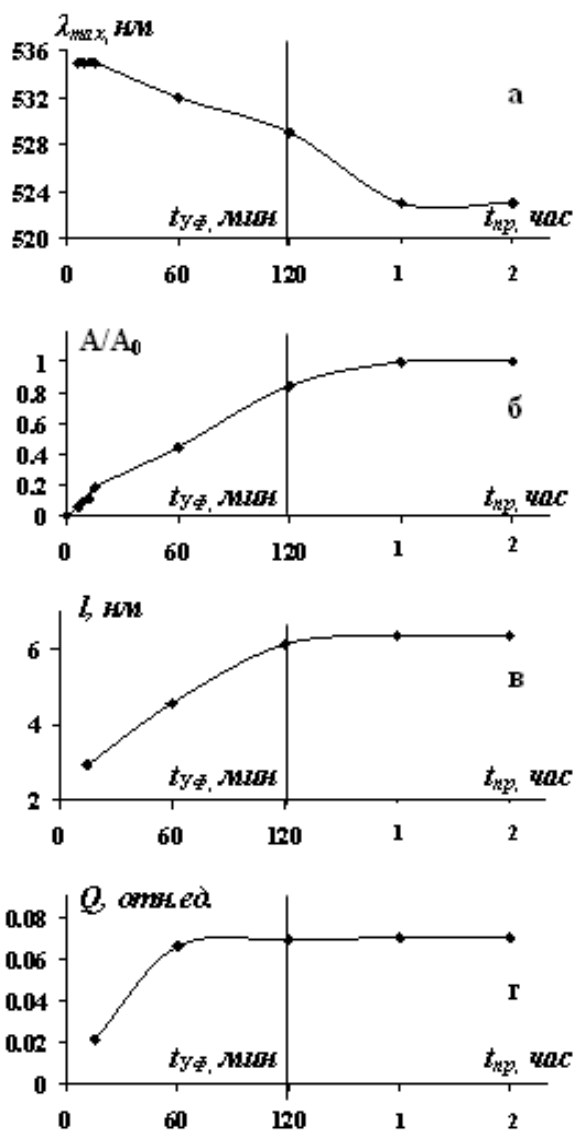


Рис. 12. Изменение параметров системы в процессе формирования НЧ Au при УФ - воздействии: а) положение полосы плазмонного резонанса; б) оптическая плотность; в) средний размер НЧ; г) инвариант Порода.

Исследование процесса формирования наночастиц золота в матрице полиметилметакрилата показало, что УФ – воздействие на систему необходимо лишь для восстановления HAuCl_4 . Рост же наночастиц определяется диффузией атомов золота в полимерной матрице и существенно зависит от температуры. На основании этого была предложена методика синтеза наночастиц золота, в которой УФ – облучение являлось

нм размера, рост наночастиц золота прекращается (рис. 12 в). Увеличение фактора формы до $f=0,8$ свидетельствует о формировании полидисперсной системы сферических наночастиц.

На втором этапе рост наночастиц золота не наблюдается, но изменение формы распределений по размерам – уменьшение доли малых частиц – позволяет утверждать об их частичной агрегации. После 120 мин УФ – воздействия с прогревом в течение 1 часа параметры системы остаются неизменными, что свидетельствует о формировании стабильной нанодисперсии. Изменение инварианта Порода в процессе роста наночастиц показывает, что уже после 60 мин УФ – облучения все атомарное золото переходит в наночастицы (рис. 12г).

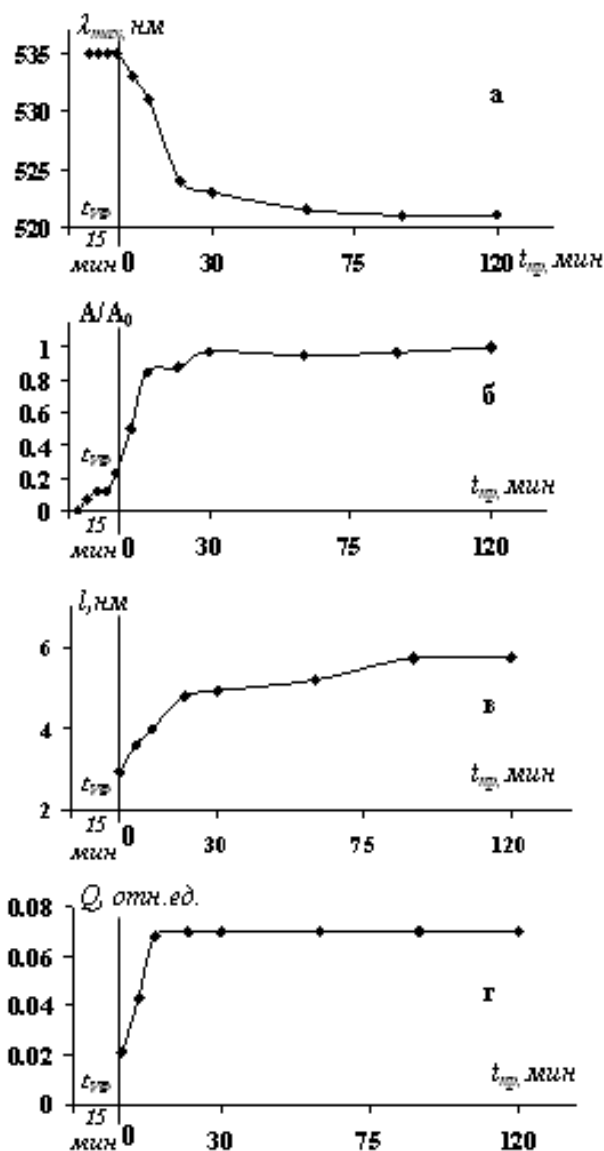


Рис. 13. Изменение параметров системы в процессе формирования НЧ Au при тепловом воздействии: а) положение полосы плазмонного резонанса; б) оптическая плотность; в) средний размер НЧ; г) инвариант Порода.

лишь инициатором процесса и проводилось до момента исчезновения полосы поглощения AuCl_4^- в области $\lambda = 225$ нм, а сам процесс формирования проходил при тепловом воздействии на образец. Кинетика формирования наночастиц золота была исследована для нанодисперсий, подвергавшихся УФ – облучению в течение 15 мин. и термической обработке при температуре 60°C в течение 2 часов. Изменения параметров системы в процессе формирования представлены на рис.13.

Изменение положения пика поглощения и оптической плотности исследуемой нанодисперсии представлены на рис. 13а и 13б. Согласно результатам ОС, активный рост наночастиц золота наблюдается в течение первых 20 мин. прогрева.

Дальнейшее тепловое воздействие лишь незначительно изменяет оптические свойства системы. Размерные характеристики наночастиц золота, инвариант Порода Q и фактор формы f контролировались методом РМУ. Показано, что в процессе формирования можно выделить две стадии: роста наночастиц (термообработка 30 мин.) и их частичной агрегации (термообработка 30 - 90 мин). Для образцов

подвергавшихся тепловому воздействию в течение 30 мин. характерно постепенное увеличение среднего размера наночастиц до 4,9 нм с одновременным уширением распределений по размерам. Изменение f от 0,43 до 0,8 свидетельствует о формировании полидисперсной системы сферических наночастиц золота. После 30 мин. прогрева Q достигает максимального значения 0,7, что позволяет утверждать о полном переходе атомарного золота в наночастицы.

Дальнейшая выдержка при 60°C стабилизирует систему: происходит частичная агрегация наночастиц, о чем свидетельствует уменьшение доли малых наночастиц и увеличение их среднего размера. После 90 мин. термообработки нанодисперсия не меняет своих параметров, оставаясь стабильной.

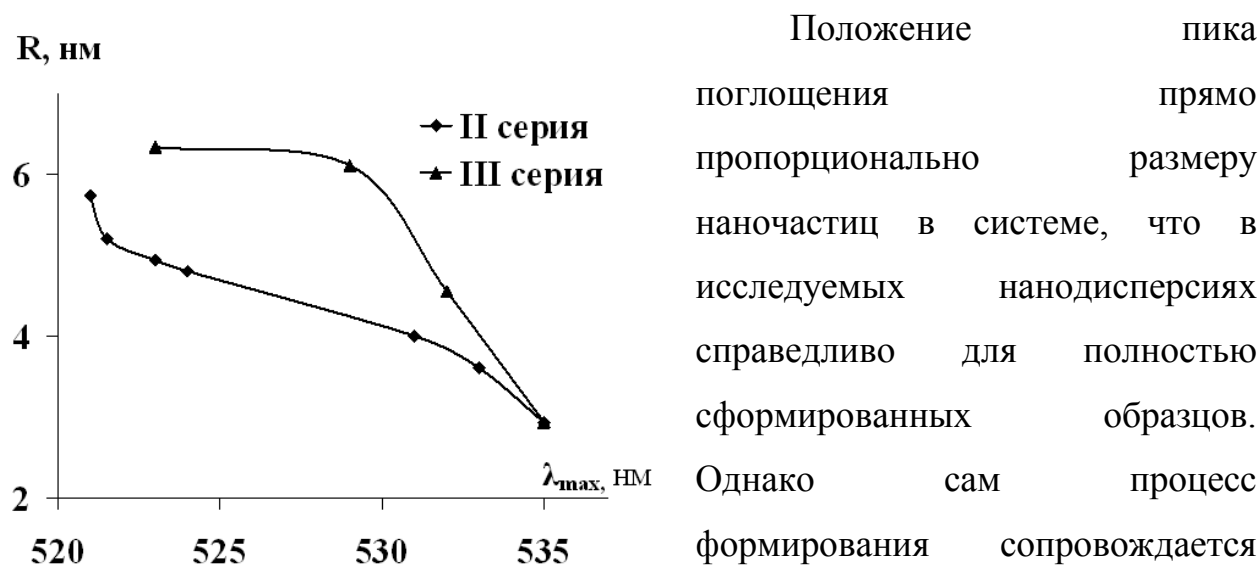


Рис. 14. Зависимость положения полосы плазмонного резонанса от размера наночастиц золота в процессе их формирования.

Положение пика поглощения пропорционально размеру наночастиц в системе, что в исследуемых нанодисперсиях справедливо для полностью сформированных образцов. Однако сам процесс формирования сопровождается аномальным смещением полосы плазмонного резонанса в сторону меньших длин волн. Изменение λ_{max} и размера наночастиц золота

представлены на рис. 14. Проведенное моделирование показало, что помимо размерных характеристик наночастиц, на положение полосы плазмонного резонанса существенное влияние оказывают диэлектрические свойства среды, окружающей наночастицы. На основании этого, было выдвинуто предположение, что процессы, протекающие при восстановлении золота из

допанта, зарождении и росте наночастиц золота значительно меняют диэлектрическую проницаемость образца.

В работе были проведены исследования диэлектрических свойств нанодисперсии в процессе формирования наночастиц. Показано, что после введения HAuCl_4 и УФ - облучения в течение 15 мин диэлектрическая проницаемость ϵ_m значительно возрастает (на 110 %). В процессе формирования происходит уменьшение ϵ_m , минимальное значение которого соответствует полностью сформированной наноконпозиции. Такое значительное изменение диэлектрических характеристик нанодисперсий является причиной смещения полосы плазмонного резонанса в сторону больших длин волн. Наибольшее смещение наблюдается после УФ – облучения, когда разорваны связи в HAuCl_4 и золото восстановлено до атомарного состояния (диэлектрическая проницаемость максимальна).

Выводы

1. С применением комплекса структурных методов показано, что двухстадийный метод синтеза, относящийся к группе green – методов и включающий в себя этап УФ-индуцированного восстановления допанта – золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 и этап термического воздействия, можно успешно использовать для формирования полидисперсных ансамблей наночастиц золота в полимерных матрицах без введения дополнительных восстановителей и стабилизаторов.

2. Установлено, что при данной схеме синтеза формируются сферические наночастицы золота, размер которых не превышает 20-30 нм. Изменение размерных характеристик наночастиц в этом интервале осуществляется путем варьирования определенных параметров синтеза (время УФ- облучения и термического воздействия, концентрация вводимого допанта, природа и концентрация воднокислотного растворителя полимера). Оптимизированы условия синтеза, при которых сформировавшиеся наночастицы золота имеют минимальный средний размер, узкое

распределение по размерам и стабильны во времени. Установлено, что в дисперсиях на основе высокомолекулярного хитозана не происходит агрегации наночастиц, они остаются стабильными в течение 120 дней.

3. Показано, что полнота превращения атомарного золота, восстановленного из допанта, в наночастицы зависит от природы полимерной среды. В растворах высокомолекулярного хитозана превращение происходит практически полностью.

4. Впервые установлено, что при основных схемах синтеза, в одной из которых варьируется время УФ-воздействия, в другой - время термического воздействия, в процессе формирования наночастиц золота с увеличением времени синтеза максимум полосы плазмонного резонанса смещается в сторону меньших длин волн, при этом средний размер наночастиц монотонно увеличивается, диэлектрическая проницаемость среды понижается. Наблюдаемый характер зависимости λ_{\max} – R обусловлен изменением диэлектрических свойств среды и характером поверхностных взаимодействий на границе наночастица – полимер.

5. Показано, что для полимерных дисперсий, в которых формирование наночастиц золота полностью завершено, существует линейная корреляционная зависимость между положением плазмонного резонанса и средним размером наночастиц золота в области от 2 до 20 нм. Этот экспериментальный факт свидетельствует, что для данного типа образцов может быть построена калибровочная зависимость λ_{\max} – R и тем самым повышена информативность метода оптической спектроскопии.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Особенности формирования наночастиц золота в растворах хитозана, допированных HAuCl_4 / Смирнова Л.А., Грачева Т.А., Мочалова А.Е., **Кузьмичева Т.А.**, Федосеева Е.Н.// Российские нанотехнологии. -2010. -Т. 5; №1-2. - С.79-83.

A2. Экспериментальное определение геометрических характеристик и концентрации наноразмерных неоднородностей методом малоугловой рентгенографии / Грачева Т.А., **Кузьмичева Т.А.**, Перевезенцев В.Н.,

Мочалова А.Е., Саломатина Е.В., Щуров А.Ф. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.-2010;-№ 5 (2).-С.74–77.

А3. Экспериментальные исследования кинетики формирования наночастиц золота в полимерных средах / Грачева Т.А., **Кузьмичева Т.А.**, Перевезенцев В.Н., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А., Саломатина Е.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.-2011;№5.–С.21-26.

А4. Влияние природы полимера- стабилизатора на размерные характеристики наночастиц золота / Саломатина Е.В., Смирнова Л.А., Мочалова А.Е., **Кузьмичева Т.А.**, Грачева Т.А. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. -2013; № 2 (1).-С.107–112.

А5. Структурные особенности золотосодержащих полимерных нанокомпозитов на основе хитозана по данным релаксационной спектроскопии / **Кузьмичева Т.А.**, Саломатина Е.В., Москвичев А.Н., Перевезенцев В.Н., Смирнова Л.А., Мочалова А.Е., Грачева Т.А., Поликарпова В.М. // Прикладная механика и технологии машиностроения: сборник научных трудов. Н.Новгород. -2012; №1 (15).-С.93-96.

А6. Определение концентрации и размеров металлических частиц в нанокомпозитах методом малоугловой рентгенографии / **Кузьмичева Т.А.**, Малыгин Н.Д., Грачева Т.А., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А. // XXVII Научные чтения имени академика Н.В. Белова. Тезисы докладов конференции. Нижний Новгород. -2008. -С. 162.

А7. Наночастицы золота как носители лекарственных веществ / Мочалова А.Е., Корягин А.С., Грачева Т.А., **Кузьмичева Т.А.**, Смирнова Л.А. // IX международная научная конференция "Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии." 11-16 октября 2009г, г. Кисловодск. -2009. -С. 356-358.

А8. Экспериментальные исследования кинетики формирования наночастиц золота в полимерных средах / Грачева Т.А., **Кузьмичева Т.А.**, Мочалова А.Е., Перевезенцев В.Н., Смирнова Л.А., Баринов И.А., Малыгин Н.Д. // VII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии».Тезисы докладов. Москва. -2009. -С. 343.

А9. Peculiarities of preparation of aurum nanodispersions in solutions of chitosan doped with HAuCl_4 / Mochalova A.E., Grachyova T.A., **Kuzmicheva T.A.**, Malygin N.D., Smirnova L.A. // European polymer congress «EPF`09». 12-17 jule 2009. -P. 146.

А10. Размерные характеристики наночастиц золота в растворах хитозана / Саломатина Е.В., Мочалова А.Е., **Кузьмичева Т.А.** // Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2009». Москва. -2009. -С. 113.

А11. Полифункциональность хитозана в Au- и Ag- содержащих нанодисперсиях / Саломатина Е.В., Мочалова А.Е., Грачева Т.А., **Кузьмичева Т.А.**, Смирнова Л.А., Смирнова О.Н. // Материалы десятой

международной конференции "Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана". 29 июня - 2 июля -2010. -С. 129-132.

A12 Изучение структуры золотосодержащих полимерных нанодисперсий оптическими и рентгеновскими методами / **Кузьмичева Т.А.**, Саломатина Е.В. // XI Молодежная научная конференция Санкт-Петербург. 9-10 декабря -2010. -С. 90.

A13. Изучение золотосодержащих полимерных нанодисперсий оптическими и рентгеновскими методами / **Кузьмичева Т.А.**, Грачева Т.А., Смирнова Л.А., Саломатина Е.В. // XXX Научные чтения имени академика Н.В. Белова. Тезисы докладов конференции. Нижний Новгород. -2011. - С.133-134.

A14. Оптические свойства полимерных композитов, содержащие наночастицы благородных металлов / Букало А.В., **Кузьмичева Т.А.** // Сборник докладов научной студенческой конференции физического факультета ННГУ. -2013. -С.9-11.