

УДК 535.8.225:543.432 + 546.57

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОЛИНЗОВОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ СЕРЕБРА, СОРБИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕЙ

М.В. Галкин, Е.В. Агеева, Д.А. Недосекин, М.А. Проскурнин, А.Ю. Оленин, Г.М. Мокроусов*

(кафедра аналитической химии, кафедра химии нефти и органического катализа, michael@analyt.chem.msu.ru)

Термолинзовая спектроскопия применена для определения светопоглощения прозрачных нанокomпозитных материалов, полученных при термическом разложении солей серебра, сорбированных в объеме полиметакрилатной матрицы. Высокая локальность определения, соответствующая размеру лазерных лучей, позволяет оценить равномерность распределения окраски в матрице. К преимуществам термолинзовой спектроскопии перед спектроскопией следует отнести малое влияние светорассеяния образца на результаты определения его светопоглощения и высокую чувствительность определения, превышающую чувствительность спектроскопии на один-два порядка. Показана возможность проведения локального синтеза наноразмерных частиц в объеме матрицы путем фотоиндуцированного разложения солей серебра в исходных полиакрилатных материалах. В рамках термолинзового эксперимента возможно совмещение как синтеза наночастиц серебра, так и контроля светопоглощения полученного образования.

Ключевые слова: термолинзовая спектроскопия, нанокomпозитные материалы, фотоиндуцированные реакции, полиакрилатные матрицы.

Наночастицы металлического серебра и содержащие их материалы привлекают внимание исследователей, занимающихся синтезом и исследованием свойств наноразмерных агрегатов [1]. Применение подобных материалов весьма обширно [1, 2]: биология и медицина [3, 4], микроэлектроника [5] и нелинейная оптика [6], ряд методов аналитической химии [7, 8], химического катализа [2], производство пропиток для тканей, обладающих бактерицидными свойствами [9]. Методы синтеза наноразмерных частиц серебра в жидких средах изучены достаточно хорошо [1, 2, 10], разработаны различные способы стабилизации золь [10] и контроля размера частиц при синтезе [1]. Использование наноразмерных частиц серебра, распределенных в твердых телах, позволяет получить материалы с уникальными оптическими и диэлектрическими свойствами [11].

Оптические свойства нанокomпозитов представляют несомненный интерес с точки зрения их дальнейшего применения в технике и науке. В настоящее время для определения светопоглощения материалов, содержащих металлические наночастицы, применяют

спектроскопию в УФ и видимой областях [11]. Для определения нелинейных оптических свойств используют метод Z-сканирования, позволяющий охарактеризовать оптические свойства образца в зависимости от интенсивности излучения, взаимодействующего с ним [5]. К недостаткам спектроскопии можно отнести сравнительно малую чувствительность метода и низкую локальность. Несмотря на то, что метод Z-сканирования позволяет получить данные даже о сверхнизких коэффициентах поглощения образца [5, 12], в случае малого числа частиц в луче изменение размеров облученной области, а следовательно, и количества частиц в ней может привести к существенной погрешности оценки светопоглощения [8].

С нашей точки зрения, в области определения светопоглощения материалов, содержащих наночастицы, перспективным выглядит использование лазерной термолинзовой спектроскопии (ТЛС) [8] – метода, близкого как к методу Z-сканирования, так и к спектроскопии [13]. Термолинзовая спектроскопия может быть применена как для исследования светопог-

*Томский государственный университет, г. Томск.

лошения нанокompозитных образцов, так и для получения информации о распределении вещества в образце [8, 14]. Использование лазерного излучения высокой мощности позволяет исследовать особенности его воздействия на подобные материалы.

Цель данной работы – рассмотрение возможности применения ТЛС для определения светопоглощения твердых полимерных нанокompозитных материалов и оценки взаимодействия лазерного излучения с образцом непосредственно в процессе эксперимента.

Экспериментальная часть

Аппаратура и реагенты. В работе использовали двухлазерный параллельно-лучевой термолинзовый спектрометр с одноканальной системой регистрации [15]. Термолинза индуцировалась излучением твердотельного лазера, «LCS-LTD-318» («Laser-Compact Co. Ltd», Россия) (TEM₀₀-мода, резонансная длина волны 532,0 нм, максимальная мощность 210 мВт); зондирующий He–Ne-лазер («SP 106-1», «Spectra Physics», США) имел мощность 10 мВт (632,8 нм) [15]. Термолинзовый сигнал измеряли непосредственно в твердом материале, длина оптического пути 1,0±0,1 мм.

Полиакрилатные полимерные матрицы, насыщенные нитратом серебра («ч.д.а.»), синтезировали в соответствии с методикой [11]. Термическое разложение солей серебра проводили при нагревании образцов до 120±5°C в муфельной печи в течение 3 ч. Полученные пластины хранили в темноте в сухом эксикаторе.

Техника эксперимента. Термолинзовое исследование нанокompозитных пластин проводили для $n = 4–15$ случайно выбранных точек, лежащих близко друг к другу. Длительность измерения варьировали в диапазоне от 10 с до 20 мин, что соответствует диапазону 10–1000 циклов нагрева–охлаждения образца, каждый из которых несет информацию о его светопоглощении. Сканирование поверхности проводили, смещая образец при помощи шагового двигателя, перемещающего зажим с образцом в плоскости, ортогональной лазерному лучу (разрешающая способность 1,0±0,2 мкм). При сканировании локальных образований в теле полимера луч спектрометра смещали относительно исходной позиции с шагом 5±1 мкм. Спектрофотометрические измерения матриц проводили при помощи спектрофотометра «Shimadzu UVmini-1240 CE» (Япония) в диапазоне длин волн 300–650 нм, размещая образец непосредственно в луче

спектрометра. Микрофотографии поверхности матрицы получали при помощи оптического металлографического микроскопа «Olympus-BX51M», оснащенного CCD-камерой для фотографирования изображения.

Интерпретация данных. В рамках термолинзового эксперимента аналитическим сигналом \mathcal{Q} в момент времени t является изменение интенсивности зондирующего излучения при прохождении нагретой области образца [16, 17]. Связь инструментально измеряемого термолинзового сигнала с оптической плотностью образца описывается следующим выражением [16, 17]:

$$\mathcal{Q} = EA = 2,303BE_0P_eA, \quad (1)$$

где E – суммарный фактор чувствительности термолинзового определения по сравнению со спектрофотометрией; E_0 – фактор увеличения чувствительности ТЛС по сравнению со спектрофотометрией для единичной мощности индуцирующего излучения; P_e – мощность индуцирующего излучения; B – константа, отражающая геометрическую конфигурацию спектрометра. Для оценки размеров образующегося термолинзового элемента (l) в объеме материала с известной температуропроводностью (D_T) применяют выражение [8, 17]:

$$l = \sqrt{4D_Tt}. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

Термолинзовая спектрометрия термически синтезированных нанокompозитов серебра

Термическое разложение солей серебра в объеме полиметакрилатной полимерной матрицы позволяет получить наноразмерные частицы металлического серебра, равномерно распределенные в объеме матрицы [11]. Формирование частиц нанометрового размера в этих условиях обусловлено ограниченной диффузией вещества в порах и каналах сорбента, а также стабилизацией частиц функциональными группами полимера [11]. В результате проведенной термической обработки при 120°C матрицы приобретали стабильную красно-коричневую окраску, интенсивность которой уменьшалась при снижении концентрации серебра в растворе, использованном для насыщения матрицы. Использованная методика формирования наноразмерных частиц серебра в полимерной матрице разработана ранее [11], поэтому в данной работе особенности механизма и кинетики образования наноразмерных частиц исследованы не были. Методика синтеза,

предложенная авторами работы [11], была использована без изменений, а термолинзовая спектрометрия применена лишь к конечным продуктам синтеза для оценки их светопоглощения и иных свойств.

На первом этапе полученные образцы нанокомпозитных матриц оценены при помощи твердофазной спектрофотометрии в видимой области. На рис. 1 приведены спектры поглощения продукта термического разложения солей серебра. Положение максимумов поглощения и форма спектров свидетельствует об образовании наноразмерных частиц серебра. Спектр поглощения наночастиц серебра в матрице соответствует спектру стабилизированных частиц в растворе (отсутствует сдвиг спектра в длинноволновую область, что указывает на процесс агрегации частиц [10, 18]). Отмечается значимое рассеяние света матрицей и дефектами образца, о наличии которых свидетельствует линейно возрастающий характер спектра поглощения в диапазоне 550–650 нм (рис. 1, кривая для образца, обработанного 1,5 мМ нитрата серебра).

На рис. 2 приведены данные о светопоглощении при 532 нм образцов, обработанных растворами серебра различной концентрации, полученные при помощи твердофазной спектрофотометрии и термолинзовой спектрометрии. Аналогично твердофазной спектрофотометрии (ТСФ), применение термолинзовой спектрометрии при определении светопоглощения твердых тел мало отличается от его определения в жидкостях [14]. Можно ожидать, что в случае твер-

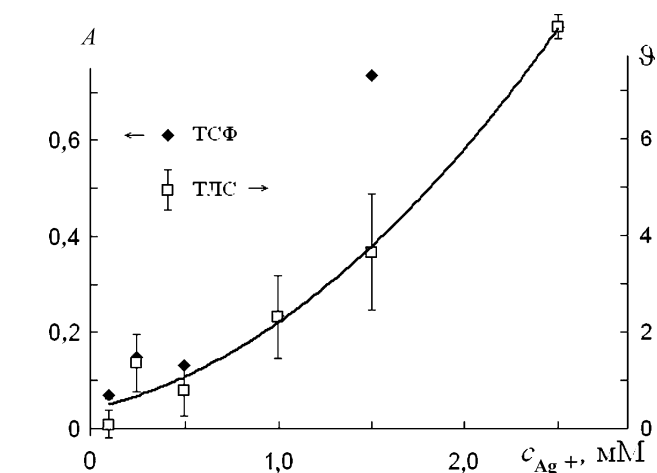


Рис. 2. Светопоглощение нанокомпозитной матрицы, измеренное при помощи твердофазной спектрофотометрии и термолинзовой спектрометрии, в зависимости от концентрации нитрата серебра в исходном растворе. Мощность лазерного излучения 80 мВт, длина волны индуцирующего лазера 532 нм. Доверительный интервал значений термолинзового сигнала рассчитан для выборки различных точек поверхности образца ($n = 6, P = 0,95$)

дых тел основное отличие будет состоять в неоднородности свойств образца. Следовательно, в процессе термолинзовых измерений проводили определение светопоглощения в разных точках поверхности. В целом наблюдается хорошее соответствие данных, полученных обоими методами, но термолинзовая спектрометрия, как и ожидалось [19], менее чувствительна к светорассеянию материала по сравнению со спектрофотометрией. Так, при сравнении зависимостей, полученных методами ТСФ и ТЛС (рис. 2), можно предположить, что светорассеяние вносит значимый вклад в определение оптической плотности, измеренной методом ТСФ (особенно в случае образца с концентрацией серебра 1,5 мМ). В случае термолинзовой спектрометрии этот образец не выпадает из общей зависимости, несмотря на то что светорассеяние понижает эффективную мощность индуцирующего излучения [19].

Более высокая по сравнению со спектрофотометрией локальность термолинзовых измерений позволяет получать данные о светопоглощении разных участков образца. Доверительный интервал, приведенный на рис. 2 для термолинзовых данных, демонстрирует разброс значений светопоглощения в разных точках поверхности одного образца. На рис. 3 приведена карта светопоглощения поверхности образца с максимальной неоднородностью (концентрация серебра 1,5 мМ), построенная на основании данных термолин-

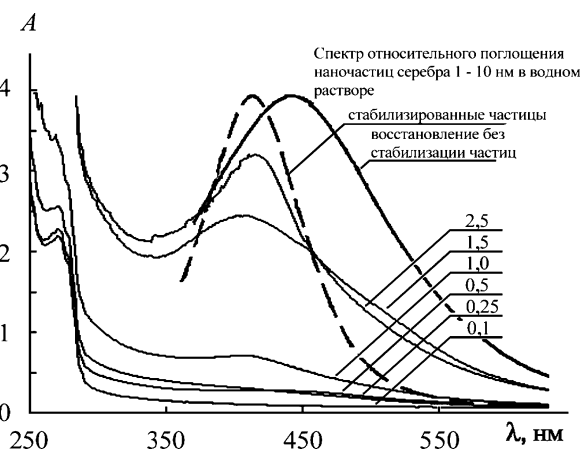


Рис. 1. Спектры полиметакрилатных матриц, насыщенных наноразмерными частицами металлического серебра, полученными при термическом разложении солей серебра при 120°C, концентрация исходных растворов нитрата серебра приведена на графике, мМ. Для сравнения представлены спектры поглощения растворов наночастиц серебра (1–10 нм), синтезированных разными способами (цитировано по [10] с разрешения авторов)

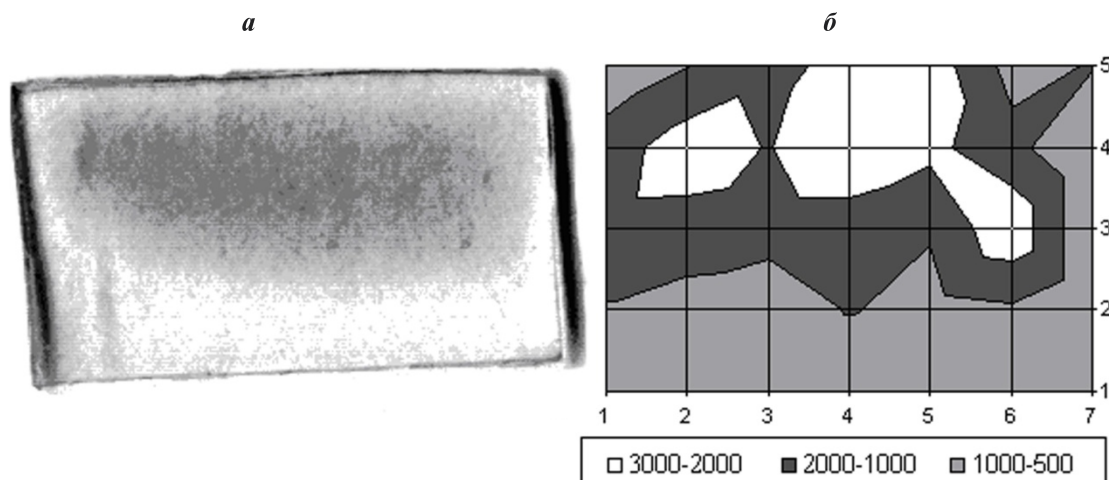


Рис. 3. Карта поглощения поверхности матрицы (концентрация серебра в исходном растворе 1,5 мМ): *a* – изображение образца, полученное при помощи RGB-сканирования, 400 dpi; *б* – данные термолинзовой спектроскопии по поглощению образца в 35 точках поверхности образца, охватывающих всю поверхность образца. Масштаб изображений одинаков. Мощность индуцирующего излучения 80 мВт, длина волны индуцирующего лазера 532 нм

зовой спектроскопии, а также фотографическое изображение его поверхности. В целом приведенные данные наглядно демонстрируют, что термолинзовая спектроскопия позволяет оценить неоднородность светопоглощения образца, в том числе и в случае композитных материалов.

На основании данных о скорости развития термолинзового сигнала во времени при длительности облучения 0–0,01 с [15, 17] проведен расчет температуропроводности материала матрицы D_T . Полученное значение температуропроводности составило $(4 \pm 1) \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ($n = 5$, $P = 0,95$), что незначимо отличается от значения, рассчитанного для аналогичных сорбентов, насыщенных *трис*-(1,10-фенантролином) железа(II) [20]. Полученные данные о теплопроводности близки к имеющимся в литературе данным для плотного полиэтилентерефталата, для которого значение температуропроводности составляет $1,8 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ [17].

На основании термолинзовых данных для образцов с разным светопоглощением показано, что термолинзовый сигнал линейно зависит от светопоглощения образца в исследованном диапазоне 0,07–1,0 единиц оптической плотности. Экспериментально определить минимально детектируемое светопоглощение в случае исследования наночастиц, распределенных в твердом носителе, сложно, поскольку затруднен синтез нанокompозитных материалов с малым содержанием серебра. Можно предположить (в том числе основываясь на результатах, ранее полученных для растворов [8]), что минимально детектируемая оптическая плотность образца в данной конфигурации спектрометра составляет $\leq 1 \times 10^{-4}$.

$$\vartheta = (10,4 \pm 0,4)A - (0,4 \pm 0,1)$$

$$(n = 6; P = 0,95).$$

В целом проведенное исследование нанокompозитных матриц, полученных при термическом разложении солей серебра, т.е. в условиях наиболее полного синтеза металлических частиц нанометрового размера, позволяет сделать вывод о возможности применения термолинзовой спектроскопии к таким материалам, для которых основным требованием является прозрачность. Термолинзовый сигнал линейно зависит от светопоглощения объекта, при этом экспериментально полученное значение коэффициента увеличения чувствительности $(10,4 \pm 0,4)$ хорошо соотносится как со значением, полученным в случае молекулярного светопоглощения [20], так и с данными теоретического расчета для твердого полимерного материала [14]. Таким образом, чувствительность термолинзового определения светопоглощения соответствует ожидаемому уровню и на 1–2 порядка выше, чем в случае твердофазной спектроскопии. Кроме того, показано, что и в случае нанокompозитов термолинзовая спектроскопия позволяет получить как данные о равномерности светопоглощения, так и некоторые физические

параметры исследуемого материала, например его температуропроводность.

Фотоиндуцированное разложение солей серебра

Термолинзовая спектрометрия применена для исследования полимерных матриц, насыщенных солями серебра, но не подвергнутых термической обработке. После насыщения раствором нитрата серебра полиметакрилатная матрица сохраняет прозрачность, темнея при хранении под действием дневного света. ТСФ-спектр поглощения матриц, выдержанных на свету в течение нескольких суток, аналогичен по форме спектру термически обработанных пластин, что подтверждает гипотезу об образовании наночастиц серебра в матрице под воздействием света. Имеющиеся данные о процессах фотоиндуцированного восстановления катионов серебра в растворе [21] позволяют предположить, что в твердой матрице под действием света так же, как и в растворе, происходят процессы переноса электронов с возбужденных карбоксильных групп полимера, приводящие к образованию металлического серебра. Таким образом, можно ожидать, что облучение пластин лазерным излучением позволит провести контролируемое фотоиндуцированное восстановление серебра в объеме твердого полиметакрилата, при этом высокая плотность излучения может скомпенсировать малое поглощение полимерного сорбента в области длин волн индуцирующего лазера (532 нм).

В процессе термолинзового эксперимента для всех рассмотренных пластин отмечен рост термолинзового сигнала. Все рассмотренные образцы можно разделить на две группы, для которых характерен либо медленный линейный рост сигнала, либо быстрый его рост до максимального значения. При спектрофотометрических измерениях значимого изменения светопоглощения матриц в процессе измерения не отмечено. В случае линейного роста термолинзового сигнала его конечные значения, достигнутые в течение 600 с, находились на уровне или ниже оцененных в соответствии с данными, полученными при исследовании пластин, обработанных термически и раствором серебра той же концентрации. В случае быстрого роста сигнала наблюдали изменение его уровня от значительных, соответствующих контрольному опыту, до максимального значения плато, соответствующего сильно светопоглощающему нанокompозиту (рис. 4). Уровень термолинзового сигнала, выходящего на плато, находится в диапазоне 0,3–2,6 единиц термолинзового

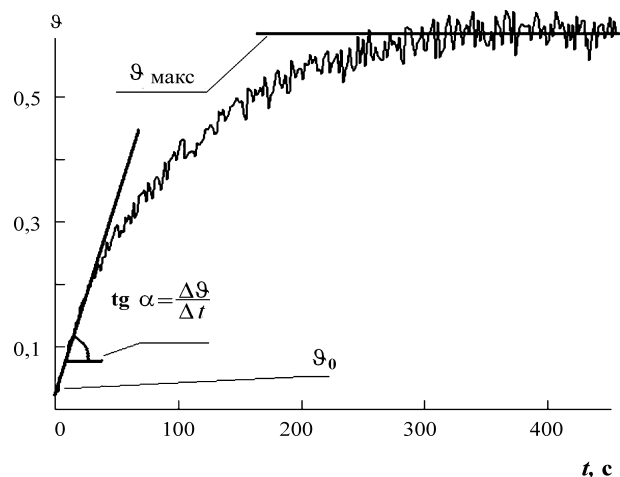


Рис. 4. Развитие термолинзового сигнала при облучении полиметакрилатной матрицы, насыщенной нитратом серебра. Мощность индуцирующего излучения 80 мВт, длина волны индуцирующего лазера 532 нм. Концентрация серебра в исходном растворе 0,05 мМ

сигнала, что соответствует светопоглощению порядка 0,03–0,3 единиц оптической плотности, т.е. значительно превышает уровень светопоглощения, который можно ожидать на основании концентрации серебра в исходном растворе. На рис. 5, а обобщены данные о скорости развития термолинзового сигнала (линейный участок кривой, рис. 4) в зависимости от концентрации серебра в исходном растворе; значение скорости нормировано на мощность излучения, чтобы минимизировать влияние условий эксперимента на получаемые результаты, $(\Delta\Theta/\Delta t)/P_e$. Нормированный на мощность начальный термолинзовый сигнал, Θ_0/P_e , для всех рассмотренных матриц отличается незначительно: $\Theta_0/P_e = (3,0 \pm 0,7) \times 10^{-2}$ ($n = 75$, $P = 0,95$), т.е. на начальном этапе эксперимента формированием нанокompозита в матрице под воздействием иных факторов можно пренебречь. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что параметры формирования частиц нанометрового размера в матрице сильно зависят от концентрации солей серебра, сорбированных в материале. Причина может заключаться как в ограниченном количестве вещества в порах и каналах матрицы при малой концентрации серебра [11], так и в быстром формировании частиц большого размера, не поглощающих излучения [10], при более высокой концентрации серебра. В целом из экспериментальных данных нельзя выделить общей тенденции, определяющей скорость развития светопоглощения матрицы в зависимости от концентрации серебра в растворе. Однако уже на данном этапе ТЛС позволяет сделать

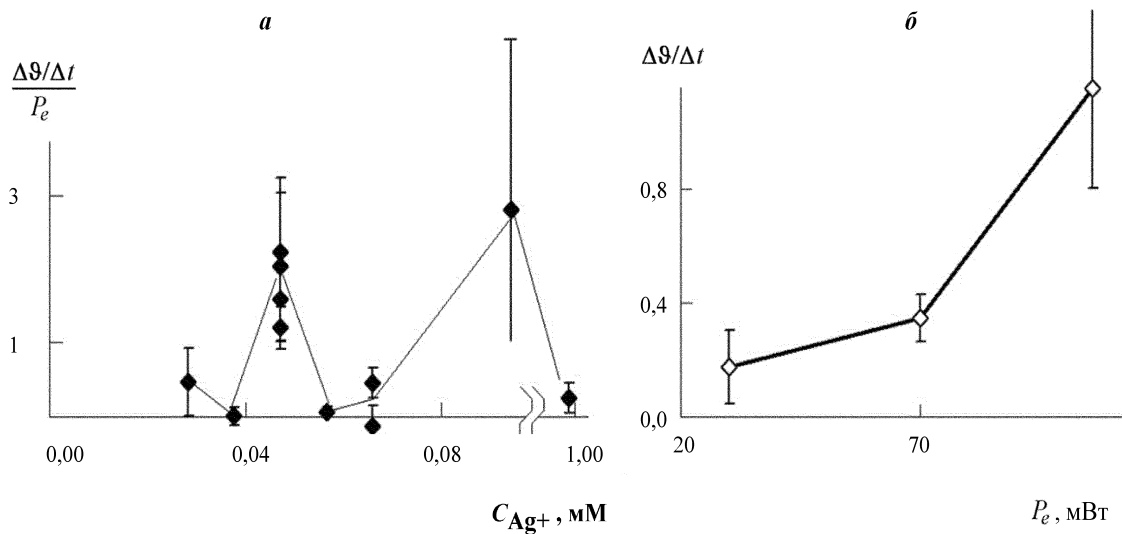


Рис. 5. Скорость формирования светопоглощающего компонента в полиметакрилатной матрице, $\Delta S/\Delta t$, в зависимости от: *a* – концентрации нитрата серебра в исходном растворе c_{Ag^+} (скорость развития сигнала нормирована на мощность) и *б* – мощности индуцирующего излучения P_e . Представлены сводные результаты для параллельных опытов с различными образцами сорбирующей матрицы, насыщенными раствором нитрата серебра. Доверительный интервал приведен для демонстрации разброса значений скорости формирования в рамках измерения различных точек одной и той же матрицы

вывод о незначительном влиянии начального уровня светопоглощения матриц на скорость формирования светопоглощающих частиц.

Исследовано влияние мощности индуцирующего излучения на скорость развития светопоглощения в облученной зоне сорбента. На рис. 5, б приведена зависимость скорости формирования нанокомпозита от мощности индуцирующего излучения. С учетом разброса полученных значений приведенные данные могут быть описаны при помощи как линейной, так и параболической зависимости, т.е. в рамках одно- и двухфотонного электронного фотоэффекта. Существующие сведения [5] подтверждают, что при отсутствии фрактальной организации наночастиц многофотонный фотоэффект фотостимулированной агрегации золь металлов наблюдается лишь в лазерных импульсах с интенсивностью не менее 10^4 – 10^5 Вт/см². Параболическая зависимость скорости агрегации частиц от мощности излучения в случае исследования фрактальных агрегатов наночастиц серебра, как проявление усиления локального поля фрактальным образованием, возникает уже при плотностях излучения порядка $(1-10) \times 10^{-2}$ Вт/см². Таким образом, наблюдаемая нелинейная зависимость скорости образования частиц в полиметакрилатной матрице (плотность излучения 10 Вт/см²) косвенно свидетельствует об образовании упорядоченных структур фрактального характера из сформированных наночастиц [11]. Подоб-

ные образования обладают более высоким удельным светопоглощением при данной длине волны [5, 22, 23]. Более подробное изучение природы образований в объеме полиметакрилата станет темой дальнейших исследований в данной области.

Термолинзовая спектроскопия применена для определения линейных размеров образования после вы-

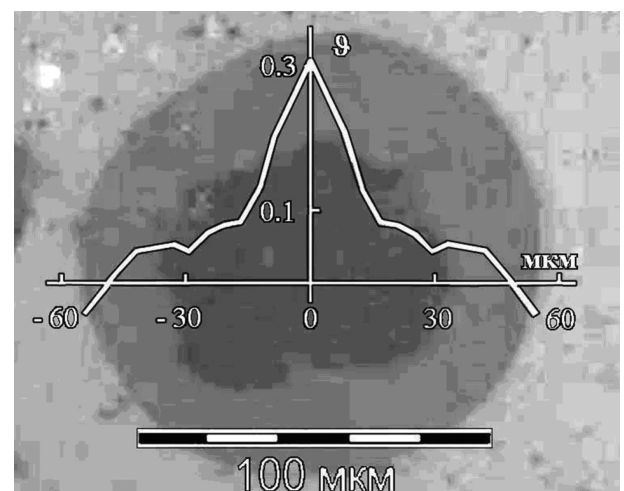


Рис. 6. Микрофотографическое изображение области полиметакрилатной матрицы, в которой прошло фотоиндуцированное разложение нитрата серебра в процессе термолинзового эксперимента (образование имеет красный оттенок). Приведены данные поверхностного сканирования матрицы в месте образования нанокомпозита, полученные путем смещения луча спектрометра из центра пятна, шаг сканирования 5 ± 1 мкм

хода термолинзового сигнала на максимальный уровень. Оценку размеров проводили путем сканирования образца с шагом 5 ± 1 мкм, смещая луч спектрометра из центра образования. На рис. 6 приведены результаты такого сканирования. Они совмещены с микрофотографическим изображением облученной зоны, полученным при помощи оптического микроскопа. Очевидно, что образование светопоглощающего компонента имеет локальный характер, при этом размеры образования хорошо согласуются с размерами индуцирующего луча (размер луча в образце 60,1 мкм [15]). Красная окраска облученной зоны образца (различимая на цветной микрофотографии) подтверждает предположение о формировании частиц серебра нанометрового размера, для которых характерна красно-коричневая окраска [10]. Полученные микрофотографии позволяют сделать вывод о том, что выделение тепла образцом в процессе термолинзового эксперимента (нагрев на 0,1–1 К [15, 17]) не вызывает образования светопоглощающих продуктов разложения нитрата серебра. Так, размеры окрашенной зоны (рис. 6) не превышают 120 мкм, в то время как линейная дистанция распространения тепла в рассмотренном образце за время эксперимента (0,1 с) превышает 400 мкм [17].

Таким образом, продемонстрирована возможность проведения в рамках термолинзового эксперимента управляемого синтеза частиц серебра нанометрового размера непосредственно в объеме твердого полимерного сорбента. Наблюдаемые эффекты образования частиц представляют несомненный интерес и могут быть использованы для направленного формирования нанокompозитного материала. В рамках данной работы не представлялось возможным получить более полную картину закономерностей формирования светопоглощающих образований в объеме сорбирующей матрицы, однако экспериментально наблюдаемый высокий уровень воспроизводимости фотоиндуцированных эффектов подчеркивает необходимость дальнейшего развития данного направления.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00859-а).

К достоинствам ТЛС, проявившимся при исследовании фотоиндуцированных процессов в матрице, следует отнести возможность непосредственного контроля скорости и степени формирования светопоглощающего образования в образце, высокую локальность синтеза, а также возможность одновременного определения светопоглощения сформированного нанокompозита вместе с размерами образования. Возможности метода при определении размеров области полимерного сорбента, в которой произошло формирование наноразмерных частиц серебра, интересны, поскольку получение изображения образца при помощи сканирующей электронной микроскопии без удаления исходных солей серебра невозможно из-за мгновенного их разложения в условиях измерения.

Таким образом, показано, что ТЛС может быть применена для определения светопоглощения прозрачных и твердых нанокompозитных материалов. Метод хорошо применим для жидкостей, содержащих наноразмерные частицы металлов, поглощающие излучение. Чувствительность термолинзового определения светопоглощения соответствует ожидаемому уровню и на 1–2 порядка выше, чем в случае твердофазной спектрофотометрии. К достоинствам ТЛС можно отнести также высокую локальность метода, позволяющую проводить сканирование равномерности окрашивания всей поверхности образца и оценивать размеры светопоглощающей области, не превышающей по размеру луч спектрометра.

Продемонстрированные в работе особенности протекания термолинзового эксперимента в полимерной матрице, насыщенной солями серебра, позволяют сделать вывод о перспективности применения термолинзовой спектрометрии не только для исследования нанокompозитов, но и для их локального контролируемого синтеза под действием лазерного излучения с одновременным термолинзовым контролем светопоглощения облучаемого участка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Усп. хим. 2008. **77**. С. 242.
2. Daniel M.C., Astruc D. // Chem. Rev. 2004. **104**. P. 293.
3. Zharov V.P., Lapotko D.O. // IEEE J. Sel. Topics Quant. Electron. 2005. **11**. P. 733.
4. El-Sayed I.H., Huang X., El-Sayed M.A. // Nano Lett. 2005. **5**. P. 829.
5. Карпов С.В. Дис. ... докт. физ.-матем. наук. Красноярск, 2003.
6. Карпов С.В., Кодиров М.К., Ряснянский А.И., Слабко В.В. // Квантовая электроника. 2001. **31**. С. 904.
7. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // ЖАХ. 2007. **62**. С. 903.

8. Brusnichkin A.V., Nedosekin D.A., Proskurnin M.A., Zharov V.P. // Appl. Spectrosc. 2007. **61**. P. 1191.
9. Lee H.J., Jeong S.H. // Textile Res. J. 2005. **75**. P. 551.
10. Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Лисичкин Г.В. // Коллоид. журн. 2008. **70**. С. 78.
11. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Боронин А.И., Дребуцак Т.Н., Стадниченко А.И., Мокроусов Г.М. // Коллоид. журн. 2003. **65**. С. 788.
12. Gupte S.S., Marcano O., Pradhan R.D., Desai C.F., Melikechi N. // J. Appl. Phys. 2001. **89**. P. 4939.
13. Cognet L., Berciaud S., Lasne D., Lounis B. // Anal. Chem. 2008. **80**. P. 2288.
14. Недосекин Д.А., Кононец М.Ю., Проскурнин М.А., Чайковский Т.Ю., Лисичкин Г.В. // ЖАХ. 2007. **62**. С. 142.
15. Проскурнин М.А., Аброскин А.Г. // ЖАХ. 1999. **54**. С. 460.
16. Shen J., Snook R.D. // J. Appl. Phys. 1993. **73**. P. 5286.
17. Bialkowski S.E. Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis. Chem. Analysis / Ed. J.D. Winefordner. Chemical Analysis. Vol. 134. N.Y., 1996.
18. Карпов С.В., Басько А.Л., Попов А.К., Слабко В.В. // Коллоид. журн. 2000. **62**. С. 773.
19. Olivares J.A., Garcia-Valenzuela A., Cuppo F.L.S., Curiel F., Ortiz G.P., Barrera R.G. // J. Phys. IV. 2005. **125**. P. 153.
20. Nedosekin D.A., Saranchina N.V., Mokhova O.V., Ageeva E.V., Gavrilenko N.A., Proskurnin M.A., Mokrousov G.M. // Eur. Phys. J. S. T. 2008. **153**. P. 25.
21. Сергеев Б.М., Сергеев Г.Б. // Коллоид. журн. 2007. **69**. С. 680.
22. Карпов С.В., Слабко В.В., Чиганова Г.А. // Коллоид. журн. 2002. **64**. С. 474.
23. Karpov S.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Markel V.A. // J. Chem. Phys. 2006. **125**. P. 111101.

Поступила в редакцию 12.06.09

APPLICATION OF THE THERMAL LENS LASER SPECTROMETRY TO SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON SILVER SALTS SORBED BY POLYACRYLATE MATRIX

M.V. Galkin, Ye.V. Ageeva, D.A. Nedosekin, M.A. Proskurnin, A.Yu. Olenin, G.M. Mokrousov

(Division of Analytical Chemistry, Division of Petroleum and Organic Catalysis)

Thermal-lens laser spectrometry was used to determination of the light absorbance of the transparent nanocomposites prepared by thermal decomposition of silver salts sorbed by polyacrylate matrix. High resolution of the method determined by the waist of the laser beams used allows determining uniformity of the light absorption in the matrix. Thermal lensing compared to spectrophotometry is less affected by the light scattering of the sample. The sensitivity of determination is also higher than in the case of spectrophotometry by an order or two of a magnitude. Laser irradiation interaction with the source polyacrylic matrices filled with silver salts exhibits the possibility of local silver nanoparticles synthesis in the matrix caused by photoinduced decomposition of the silver salts. The dimensions of the zone containing formed nanoparticles correspond to the waist of the excitation laser beam used. The possibility to unite in the frames of the thermal lens experiment both the synthesis of nanoparticles and on-line determination of the light absorbance of the formed particles in nanocomposite is discussed.

Key words: *thermal-lens spectrometry, nanocomposite materials, photoinduced reactions, polyacrylate matrices.*

Сведения об авторах: Галкин Максим Вадимович – аспирант химического факультета МГУ; Агеева Елизавета Владимировна – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ; Недосекин Дмитрий Алексеевич – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Проскурнин Михаил Алексеевич – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук ((495) 939-3514, michael@analyt.chem.msu.ru); Оленин Андрей Юрьевич – ст. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Мокроусов Геннадий Михайлович – профессор, зав. кафедрой аналитической химии Томского государственного университета, г. Томск.