

Наблюдение поверхностного плазмонного резонанса наночастиц золота в энергетическом материале – тетранитрате пентаэритрита

Д.Р.Нурмухаметов, А.А.Звеков, А.С.Зверев, А.Н.Еременко, Д.М.Руссаков, Б.П.Адуев

Впервые наблюдался поверхностный плазмонный резонанс наночастиц золота в поликристаллическом энергетическом материале – тетранитрате пентаэритрита (тэне). Зарегистрированы спектры экстинкции материала. Определены показатели поглощения материала оптико-акустическим методом при импульсном лазерном воздействии. На основании полученных данных сделан вывод, что наночастицы золота являются перспективным материалом в качестве включений во взрывчатые вещества для создания оптического детонатора.

Ключевые слова: наночастицы золота, поверхностный плазмонный резонанс, энергетические материалы, тэн, лазер, оптическая спектроскопия, оптико-акустический метод.

1. Введение

Для повышения безопасности при проведении взрывных работ ранее предлагалось использовать новые селективно-чувствительные к импульсному лазерному воздействию энергетические материалы, обладающие относительно низкой чувствительностью к нагреву, удару, трению и др. [1–6]. К ним относятся композитные материалы на основе бризантных взрывчатых веществ (ВВ) и светопоглощающих добавок. В работе [4] определены критерии зажигания октогена $C_4H_8N_8O_8$ и триаминотринитробензола $C_6H_6N_6O_6$ (ТАТБ) при воздействии излучения CO_2 -лазера. В [5] получено, что введение сажи понижает критическую плотность энергии инициирования диаминодинитроэтилена $C_2H_4N_4O_4$ (FOX-7) и октогена, а авторы работ [2, 3] показали, что критическая плотность энергии лазерного импульса, инициирующего взрывчатое разложение композитов тэн–наночастицы металлов, зависит от длины волны излучения, материала наночастиц и их массовой доли в композите. В то же время полной оптимизации составов компонентов пока выполнено не было. Развивается подход к исследованию инициирования, основанный на сочетании определения критических условий с прямыми измерениями оптических спектров изучаемых материалов и их связи с длиной волны возбуждающего излучения и составом образца [7]. В работе [8] высказано предположение, что химическая реакция инициируется в канале оптического пробоя, а в [9] в рамках микроочаговой модели теплового взрыва показано, что лазерный разогрев наночастиц приводит к формированию очагов экзотермической реакции. Для объяснения вероятностного характера взрыва авторами [10, 11] предложена флуктуационная модель инициирования.

Д.Р.Нурмухаметов, А.А.Звеков, А.Н.Еременко, Б.П.Адуев. Институт углекислоты и химического материаловедения СО РАН, Россия, 650000 Кемерово, Советский просп., 18; e-mail: ndr999@gmail.com
А.С.Зверев, Д.М.Руссаков. Кемеровский государственный университет (Институт фундаментальных наук), Россия, 650043 Кемерово, ул. Красная, 6

Поступила в редакцию 20 февраля 2017 г., после доработки – 6 апреля 2017 г.

В настоящей работе предлагается использовать в качестве добавок к ВВ наночастицы золота. Особенностью применения наночастиц золота определенного размера в качестве тонких добавок является то, что они имеют максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса в спектральной области, близкой к длине волны второй гармоники излучения неодимового лазера ($\lambda = 532$ нм). Поэтому изучение поглощательной способности смесевых составов на основе бризантных ВВ и включений наночастиц золота на длине волны 532 нм является актуальной, а наночастицы золота в виде добавок в ВВ могут селективно инициировать взрыв только при определенных параметрах оптического излучения (длина волны, плотность энергии).

Целью настоящей работы является выяснение принципиальной возможности создания образца энергетического материала, способного селективно поглощать излучение определенной длины волны. Для достижения данной цели решаются следующие задачи: разработка методики введения наночастиц золота в ВВ на примере тэна; исследование полученного объекта методами оптической спектроскопии и оптико-акустики.

2. Методика получения и спектры экстинкции композитного материала

Коллоидные растворы наночастиц золота были получены методом Френца [12, 13], основанным на цитратном восстановлении золотохлорводородистой кислоты $H[AuCl_4]$. В табл.1 представлены характеристики полученных коллоидных растворов – длина волны максимума пика плазмонного резонанса λ_{max} ; размеры частиц золота, соответствующие пику плазмонного резонанса из ли-

Табл.1.

Номер образца	λ_{max} (нм)	Средний диаметр частиц (нм) [13]	Средние диаметры частиц (нм), полученные в настоящей работе
1	519	13	12.2 ± 0.4
2	527	30	23.8 ± 0.6
3	532	40	34.6 ± 1.4
4	536	50	46.3 ± 2.1

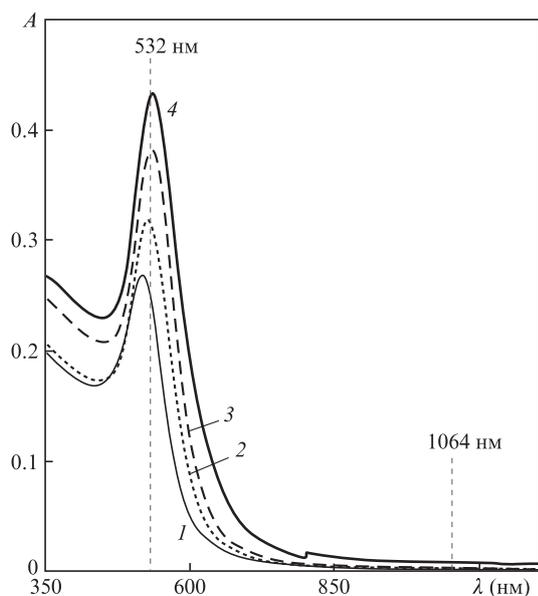


Рис.1. Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота. Номер кривой соответствует номеру образца в табл.1.

тературных данных [13]; размеры частиц золота, полученные в данной работе.

Спектры экстинкции полученных коллоидных растворов регистрировались на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 300–1600 нм при толщине слоя исследуемых образцов 1 мм (рис.1). Из рисунка видно, что в спектрах присутствует плазменная полоса поглощения наночастиц золота, а вблизи $\lambda = 1064$ нм поглощение практически отсутствует.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены микрофотографии наночастиц золота и построены гистограммы распределения наночастиц по размерам (рис.2).

Тэн с включениями наночастиц золота изготавливался следующим образом. Порошок тэна массой 400 мг (размер частиц в максимуме распределения 1–2 мкм) заливался гексаном и помещался в ультразвуковую ванну. Затем при непрерывном перемешивании в него порциями по 1 мл добавлялся водный коллоидный раствор наночастиц золота необходимого объема (содержание наночастиц в растворе 0.15 мг/мл). То, что гомогенные смеси исследуемых объектов можно приготовить именно таким образом, выяснилось после многочисленных экспериментов, поскольку порошок тэна плохо смачивается водой. Вся смесь находилась под действием ультразвука около 30 мин. Затем она высушивалась до воздушно-сухого состояния и впрессовывалась в специальной пресс-форме в отверстие диаметром 3 мм в медной пластине толщиной 1 мм. В итоге получались образцы в виде таблеток диаметром 3 мм, толщиной 1 мм и плотностью 1.73 ± 0.03 г/см³ (плотность монокристалла тэна составляет 1.77 г/см³).

На рис.3 представлены спектры экстинкции порученных таблеток. Видно, что в спектрах присутствует характерная для наночастиц золота плазменная полоса поглощения. Таким образом, подтверждается наличие наночастиц золота в матрице тэна.

Длина волны лазерного излучения второй гармоники неодимового лазера ($\lambda = 532$ нм) достаточно близка к длине волны максимума плазменной полосы поглощения.

Характерно, что пик поглощения слегка смещается в длинноволновую область спектра относительно пиков

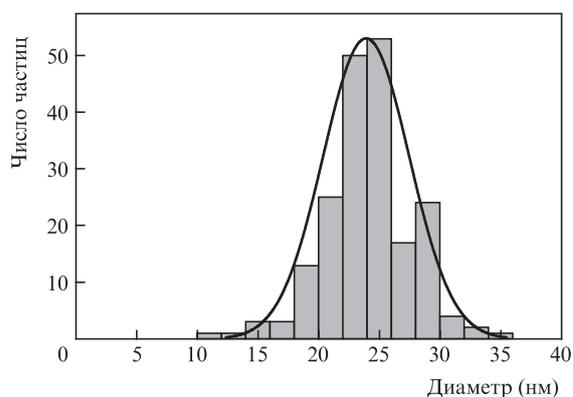
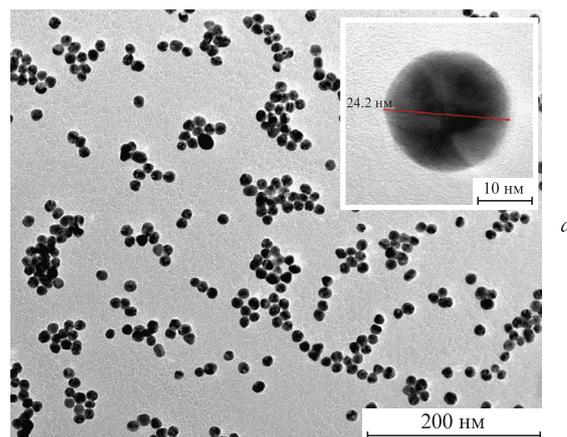


Рис.2. ПЭМ-фотография (а) и гистограмма распределения частиц золота по размерам (б) (данные представлены для образца №2, табл.1).

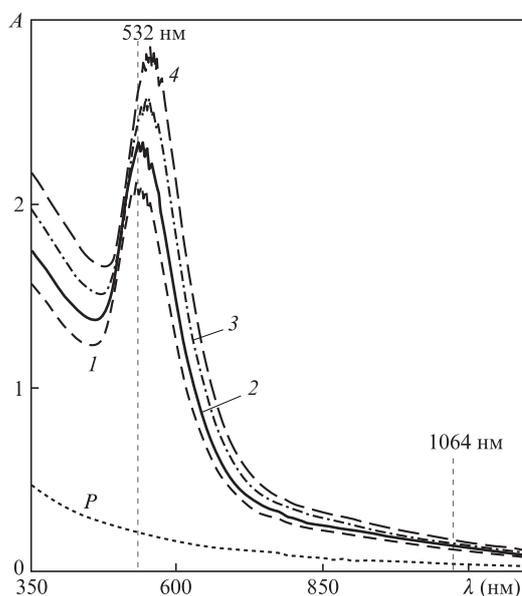


Рис.3. Спектры экстинкции образцов тэна с включениями наночастиц золота (концентрация 0.1 масс.%). Номер кривой соответствует номеру образца коллоидного раствора (табл.1), из которого изготавливались смеси тэн–золото (толщина образцов 0.3 мм). P – спектр экстинкции «чистого» поликристалла тэна.

коллоидных растворов. Данное смещение для различных образцов составляет 10–14 нм. Рис.4 иллюстрирует этот эффект. На данном этапе исследований его можно объяснить различием показателей преломления воды (1.33) и тэна (1.56) и, возможно, более сильным взаимодействием

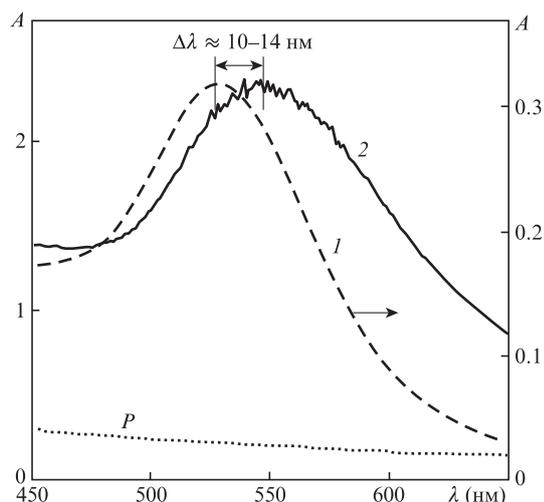


Рис.4. Спектры экстинкции образца №2 (1) и изготовленной на его основе смеси тэн–золото (2). *P* – спектр экстинкции «чистого» поликристалла тэна.

наночастиц золота с окружающими частицами в композите тэн–наночастицы золота.

Так же, как и в коллоидных растворах, вблизи длины волны 1064 нм поглощение в смесях тэн–золото практически отсутствует. Зато в обоих случаях имеет место интенсивное поглощение излучения на длине волны второй гармоники неодимового лазера (532 нм). Очевидно, что за это селективное поглощение ответственны наночастицы золота.

3. Оптико-акустическое исследование материала

В разд.2 приведены результаты спектрометрического исследования материала тэна с включениями наночастиц золота. Показано, что как в исходных образцах коллоидного золота, так и в композите тэна с включениями присутствует интенсивная полоса поверхностного плазмонного резонанса в области длин волн 520–540 нм. В данный диапазон хорошо попадает излучение второй гармоники импульсного неодимового лазера (532 нм).

Однако при использовании образцов с толщиной более 0.5 мм и массовой концентрацией включений наночастиц золота более 0.05% их исследование спектрометрическим методом затруднительно из-за большой оптической плотности образцов.

В связи с вышеизложенным и для выяснения вопроса о том, как распределяется (поглощается или рассеивается) энергия высокоинтенсивного (по сравнению с энергией излучателя при использовании спектрометрического метода) импульсного лазерного излучения при изменении концентрации включений наночастиц золота в образцах тэна, в данной работе использован оптико-акустический метод, который позволяет определять профиль поглощенной энергии, показатель экстинкции как в поглощающих, так и в рассеивающих средах [14].

Измерение оптико-акустических (ОА) характеристик (показателя экстинкции $k_{\text{эф}}$ и амплитуды ОА сигнала U) исследуемых объектов импульсным ОА методом проводилось по схеме с прямой регистрацией ОА сигналов [14] (рис.5). Для их возбуждения использовалось излучение импульсного YAG:Nd-лазера LQ929 (SOLAR Laser Systems, Минск) 1, работающего в режиме модуляции доброт-

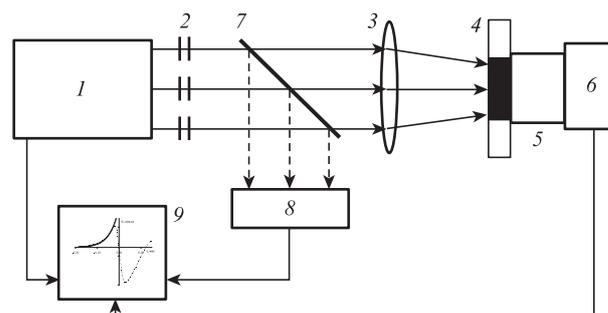


Рис.5. Схема экспериментальной установки: 1 – YAG:Nd-лазер; 2 – нейтральные светофильтры; 3 – фокусирующая линза; 4 – образец в медном держателе; 5 – акустическая задержка; 6 – пьезопреобразователь; 7 – светоделительная пластина; 8 – фотодиод; 9 – осциллограф.

ности. Длительность импульса составляла 14 нс. Использовались первая ($\lambda = 1064$ нм) и вторая ($\lambda = 532$ нм) гармоники лазера. Плотность энергии в импульсе составляла 30 мДж/см². Излучение с такой плотностью не приводило к существенным повреждениям образцов излучением во время импульса, а, с другой стороны, было достаточно для получения осциллограмм акустического отклика. Энергия лазерного излучения измерялась с помощью пьезоэлектрического измерителя энергии PE50BF-C (Ophir® Photonics). Нестабильность энергии инициирующего импульса не превышала 3%. Основная часть излучения фокусировалась линзой 3 на образец 4 в медной пластине. Поперечное распределение интенсивности лазерного излучения на поверхности образца близко к прямоугольному, соответствующему диаметру пучка 2 мм. Образец через дюралюминиевую задержку 5 находился в акустическом контакте с пьезопреобразователем 6, изготовленным из керамики ЦТС-19 (диаметр 8 мм, толщина 4 мм, с напыленными серебряными электрическими контактами). Для контроля энергии импульса часть лазерного излучения отводилась светоделительной пластиной 7 на калиброванный фотодиод. Излучение воздействовало на открытую поверхность образцов. Сигнал с пьезопреобразователя регистрировался цифровым осциллографом LeCroy WJ332A 9 (полоса пропускания 350 МГц, частота дискретизации 2 ГГц). Синхронизация элементов установки осуществлялась внутренним генератором блока управления лазера.

При помощи ОА метода получены величины показателей экстинкции образцов на длинах волн первой ($\lambda = 1064$ нм) и второй ($\lambda = 532$ нм) гармоник излучения неодимового лазера. Типичные ОА сигналы представлены на рис.6.

По характерам этих сигналов можно сделать следующий вывод. При импульсном воздействии лазерной энергии на образцы (при используемых плотностях энергий) поглощение второй гармоники более эффективно, чем первой. Видно, что при использовании первой гармоники излучение, практически не поглощаясь, проходит через образец и воздействует на пьезодатчик (кривая 1 на рис.6). В случае воздействия излучения второй гармоники наблюдается генерация звуковой волны по термооптическому механизму [15]*.

* Воздействие лазерного излучения не приводит к каким-либо видимым изменениям по всему объему образца. Кроме того, наблюдается воспроизводимость спектров экстинкции, измеренных до и после лазерного воздействия.

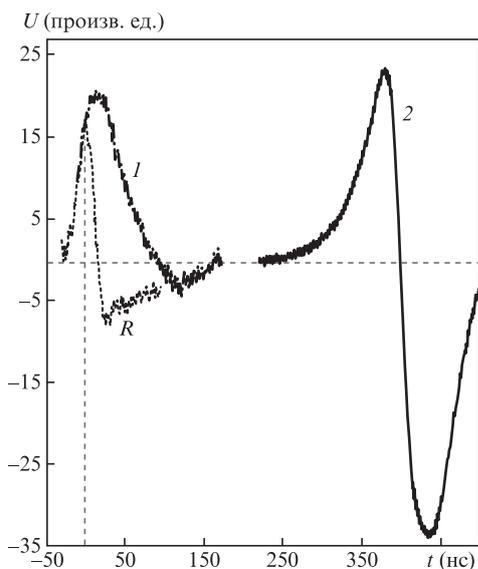


Рис.6. Типичные ОА сигналы от образца при воздействии первой (1) и второй (2) гармоник лазерного излучения. Образец – тэн с включениями 0.1 масс.% наночастиц золота (коллоидный раствор №2). Кривая R – реперный сигнал в отсутствие образца. За нулевой момент времени принят момент достижения максимума сигналом R. Интенсивности сигналов 1 и R увеличены в четыре раза. Плотность энергии лазерного излучения 30 мДж/см².

Согласно [14] временной профиль переднего фронта ОА сигнала описывается выражением

$$U(t) \sim \exp(t/\tau), \quad (1)$$

где $\tau = (kc_0)^{-1}$; c_0 – скорость звука в образце; k – показатель экстинкции. Согласно нашим измерениям скорость звука в образцах для композитов тэн–наночастицы золота составляет 2500 ± 200 м/с. По результатам аппроксимации переднего фронта ОА сигнала вычислялся показатель экстинкции k образцов.

Исследовался акустический отклик на лазерное воздействие образцов с содержанием включений наночастиц золота 0.03, 0.075, 0.1 и 0.2 масс.% (при меньшей концентрации ОА сигнал не регистрируется, при большей – методика неприменима из-за невыполнения условия линейности).

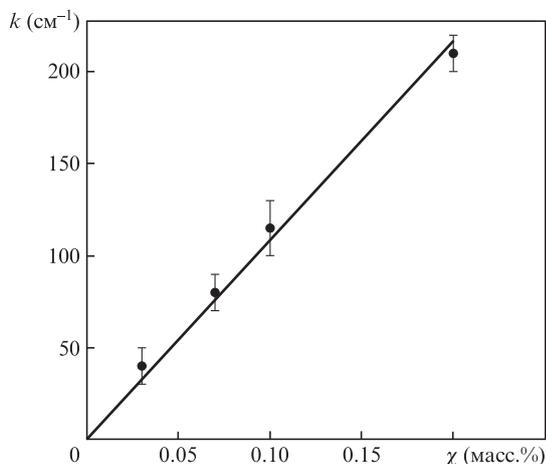


Рис.7. Зависимость k от концентрации χ включений наночастиц золота в образце. Каждая точка соответствует среднему значению измерений для пяти образцов. Доверительный интервал рассчитан по методу Стьюдента при доверительной вероятности $\alpha = 0.95$.

Прессованные образцы тэна, не содержащие включений, не дают акустического отклика. Таким образом, в пределах чувствительности регистрирующей аппаратуры поглощения света и преобразования его энергии в тепловую не обнаружено, т. е. среда является слабопоглощающей. Напротив, образцы, содержащие включения наночастиц, дают хорошо регистрируемые сигналы.

Из полученных экспериментально значений $(kc_0)^{-1}$ определялись значения k для различных концентраций включений. Результаты представлены на рис.7. Видно, что наблюдается линейная зависимость k от концентрации включений. Это позволяет заключить, что наночастицы в образцах преимущественно поглощают, а не рассеивают лазерное излучение [14].

4. Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Разработана методика введения наночастиц золота в форме коллоидного раствора в энергетический материал – тэн.

2. Исследованы спектры экстинкции смесового состава тэна с включениями наночастиц золота. Сделан вывод, что полученный материал может селективно поглощать световое излучение на длине волны 532 нм, в отличие от «чистого» образца тэна без включений.

3. Оптико-акустическим методом показано, что включения наночастиц золота в образцах преимущественно поглощают, а не рассеивают излучение второй гармоники импульсного неодимового лазера.

В заключение отметим, что в работе реализована принципиальная возможность получения материала с необходимыми оптическими свойствами (положение максимума полосы оптического поглощения) для применения в устройствах специальной техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00510 мол_а) и госзадания ФАНО России (тема V.49.1.5).

- Oestmark H., Carlson M., Ekvall K. *J. Energ. Mat.*, **12**, 63 (1994).
- Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Фурера Р.И. и др. *Химическая физика*, **33**, 37 (2014).
- Aduев B.P., Nurmukhametov D.R., Zvekov A.A., Nikitin A.P. *J. Phys. Conf. Ser.*, **552**, 012032 (2014).
- Ali A.N., Son S.F., Asay B.W., et al. *Combust. Sci. Tech.*, **175**, 1551 (2003).
- Fang X., McLuckie W.G. *J. Hazard. Mater.*, **285**, 375 (2015).
- Shawn C.S., Michelle L.P. *Prop., Expl., Pyrot.*, **38**, 441 (2013).
- Chen M., You S., Suslick K.S., Dlott D.D. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 061907 (2014).
- Таржанова В.И. *Быстрое иницирование ВВ. Особые режимы детонации* (Снежинск: изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 1998, с. 168).
- Ассовский И.Г. *Физика горения и внутренняя баллистика* (М.: Наука, 2005).
- Aluker E.D., Krechetov A.G., Mitrofanov A.Yu., Zverev A.S., Kuklja M.M. *Molecules*, **18**, 14148 (2013).
- Kuklja M.M., Tsyshevsky R.V., Sharia O. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 13289 (2014).
- Frens G. *Nature Phys. Sci.*, **241**, 20 (1973).
- Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. *Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение* (М.: Наука, 2008, с. 239).
- Карабутов А.А., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б., Скипетров С.Е. *Квантовая электроника*, **29**, 215 (1999) [*Quantum Electron.*, **29**, 1054 (1999)].
- Лямышев Л.М. *УФН*, **151**, 479 (1987).