



УДК 535:621.373.826:539

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СОКРИСТАЛЛА 2,6-ДИАМИНОПИРИДИН-4-НИТРОФЕНОЛ (2,6DAP4N) МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Н.А. Зулина<sup>a</sup>, И.Ю. Денисюк<sup>a</sup>, Т.В. Тимофеева<sup>b</sup><sup>a</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация<sup>b</sup> New Mexico Highlands University, Las Vegas, NM 87701, США

Адрес для переписки: zulinatsu@mail.ru

### Информация о статье

Поступила в редакцию 24.08.15, принята к печати 08.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-1177-1180

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Зулина Н.А., Денисюк И.Ю., Тимофеева Т.В. Получение наночастиц сокристалла 2,6-диаминопиридин-4-нитрофенол (2,6DAP4N) методом лазерной абляции // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 6. С. 1177–1180.

### Аннотация

Приведены результаты исследования лазерной абляции органических материалов в жидкостях как одного из перспективных методов получения наноразмерных частиц на их основе. Представлено описание получения наночастиц сокристалла 2,6-диаминопиридин-4-нитрофенол (2,6DAP4N) с помощью метода лазерной абляции материала при конденсации наночастиц в жидкости (додекан и полифениленоксид). В работе применялось лазерное излучение с длиной волны 355 нм с длительностью импульса 10 нс и плотностью мощности импульса излучения 170 кВт/см<sup>2</sup>. Частота повторения импульсов составила 3,8 кГц. Получены наночастицы в виде коллоидного раствора. Исследования наночастиц выполнены методами спектроскопии видимой области и оптической микроскопии. Размеры полученных частиц составили порядка 0,5 мкм.

### Ключевые слова

лазерная абляция, молекулярный кристалл, органический нанокристалл.

## SYNTHESIS OF 2,6-DIAMINOPYRIDINE-4-NITROPHENOL (2,6DAP4N) COCRYSTAL NANOPARTICLES BY LASER ABLATION METHOD

N.A. Zulina<sup>a</sup>, I.Yu. Denisjuk<sup>a</sup>, T.V. Timofeeva<sup>b</sup><sup>a</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation<sup>b</sup> New Mexico Highlands University, New Mexico, NM 87701, USA

Corresponding author: zulinatsu@mail.ru

### Article info

Received 24.08.15, accepted 08.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-1177-1180

Article in Russian

**For citation:** Zulina N.A., Denisjuk I.Yu., Timofeeva T.V. Synthesis of 2,6-diaminopyridine-4-nitrophenol (2,6DAP4N) cocrystal nanoparticles by laser ablation method. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 1177–1180.

### Abstract

We propose findings for laser ablation of organic materials in liquids as one of the perspective methods of nanoparticles synthesis on their basis. We describe nanoparticles synthesis for 2,6-diaminopyridine-4-nitrophenol (2,6DAP4N) cocrystal by the method of material laser ablation at nanoparticles condensation in liquid (dodecane and polyphenyleneoxide). Laser radiation with wavelength equal to 355 nm, pulse duration - 10 ns, pulse repetition rate - 3.8 kHz, and pulse power density equal to 170 kW/cm<sup>2</sup> has been used in the study. Nanoparticles in the form of colloids have been obtained and studied by visible range spectroscopy and optical microscopy. Obtained particles size is around 0.5 μm.

### Keywords

laser ablation, molecular crystal, organic nanocrystal.

Нанотехнологии являются трендом развития науки и техники последнего десятилетия. Особое место занимают нанокристаллы органических веществ. Так, молекулярные кристаллы, например, *trans*-4'-(dimethylamino)-*N*-methyl-4-stilbazolium tosylate) (DAST) являются на настоящее время средами с наибольшим значением нелинейно-оптического коэффициента второго порядка [1]. Сложность выращивания крупных монокристаллов ограничивает их практическое применение, поэтому широко исследуются способы создания наночастиц из этих кристаллов с введением их в полимерную матрицу.

В настоящий момент имеется ряд способов получения наночастиц различных материалов, основанных на проведении химических реакций и, следовательно, связанных с необходимостью проведения и контроля реакции между конкретными веществами, что не всегда осуществимо. Метод лазерной абляции в жидкости заключается в мгновенном испарении вещества и конденсации пара с образованием наночастиц. Поскольку в этом случае отсутствует необходимость проведения химических реакций синтеза, данный метод более универсален, а полученные наночастицы не загрязняются продуктами реакции. Получение наночастиц методом лазерной абляции металлов и красителей в жидкостях рассмотрено, например, в работах [2–7].

Несмотря на наличие публикаций по получению наночастиц неорганических материалов этим методом, исследования получения наночастиц органических веществ методом абляции ограничиваются красителями фталоцианинового класса. Полностью отсутствуют исследования получения нелинейно-оптических молекулярных нанокристаллов методом лазерной абляции, что подтверждает целесообразность проведения исследований в этой области. В настоящей работе приведены первые результаты исследований процессов абляции сокристалла 2.6-диаминопиридин-4-нитрофенол (26DAP4N), нового молекулярного кристалла, нелинейно-оптические коэффициенты которого нами впервые исследованы в работе [8]. Получены наночастицы данного вещества и исследованы их оптические спектры в коллоидном растворе.

Метод лазерной абляции в жидкости заключается в мгновенном испарении вещества с поверхности облучаемого материала. Пузырьки пара, полученные при абляции, мгновенно остывают, при этом последующая конденсация пара приводит к схлопыванию пузырька и формированию наночастицы в объеме жидкости.

В данной работе в качестве испаряемого материала использовался органический сокристалл 2.6-диаминопиридин-4-нитрофенол (26DAP4N), изученный нами ранее в работе [8].

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки для проведения лазерной абляции сокристалла в жидкостях. Излучение DPSS-лазера с помощью ультрафиолетового микрообъектива с увеличением  $5\times$  и апертурой 0,08 фокусировалось на площадку диаметром 0,4 мм поверхности сокристалла 26DAP4N, находящегося в нерастворяющей его жидкости. Исследовались две жидкости – конденсирующие среды: додекан и полифениленоксид (Fluka Chemika 81336 Polyphenyl ether 6 rings OS-138), имеющий высокую вязкость. Частота повторения импульсов лазера составляла 3,8 кГц, энергия в импульсе 5,5 мДж, длительность импульса 10 нс, длина волны 355 нм, плотность мощности импульса порядка 170 кВт/см<sup>2</sup>. Облучение проводилось в течение двух часов – до появления видимой желтоватой окраски жидкости.

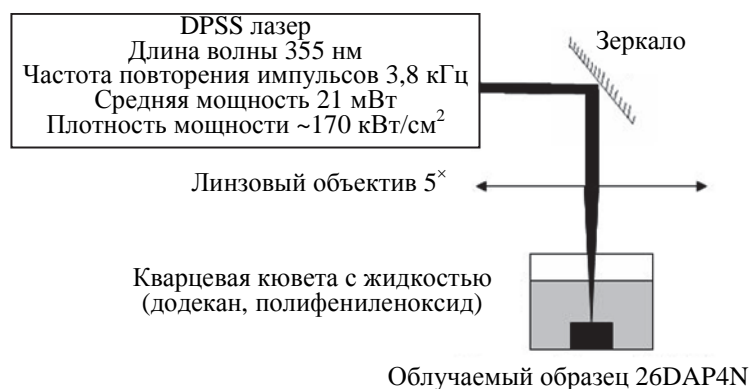


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Полученная окрашенная жидкость (коллоидный раствор продуктов, полученных лазерной абляцией сокристалла 26DAP4N в додекане и полифениленоксиде) исследовалась с помощью оптического микроскопа Olympus STM6 на предмет обнаружения микро- или нанокристаллов.

Спектры оптического поглощения коллоидных растворов продуктов лазерной абляции сокристалла 26DAP4N в полифениленоксиде были получены с помощью спектрографа Shimadzu UV1800.

Как показано на рис. 2, а, б, микрофотографии коллоидных растворов в выбранных для эксперимента жидкостях показывают наличие микроразмерных частиц только в додекане, в полифениленоксиде микроразмерных частиц выявлено не было. Однако появление желтой окраски коллоидного раствора позволило предположить, что продукты абляции сокристалла 26DAP4N содержатся в объеме полифениленоксида, но имеют слишком малые размеры для выявления методами оптической микроскопии и представляют собой субмикронные частицы.

Исследование полученных в додекане частиц в оптическом поляризационном микроскопе показывает, что каждое игольчатое образование микронных размеров, видимое в микроскоп, не является монокристаллом, а состоит из множества слипшихся микрочастиц. При максимальном увеличении в оптиче-

ском микроскопе видны частицы размером около 0,5 мкм, из которых сложено образование средним размером около 2–10 мкм. Поворот предметного столика поляризационного микроскопа не приводит к просветлению/затемнению видимого образования. Следовательно, оно не является монокристаллом.

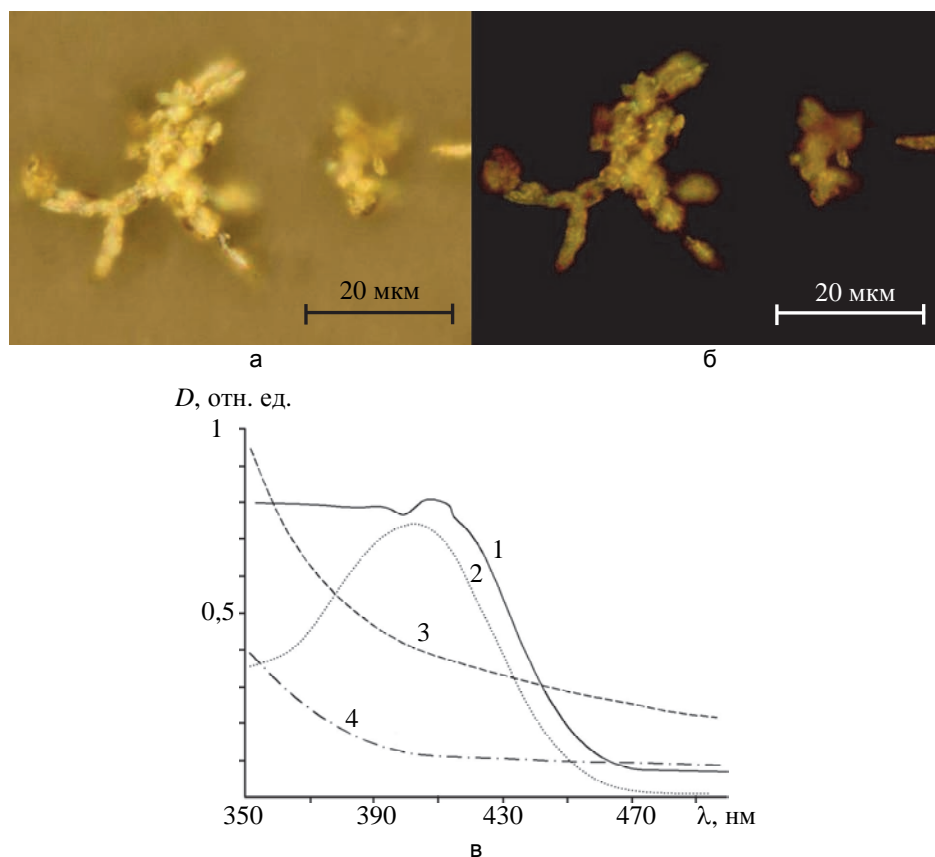


Рис. 2. Микрофотографии частиц, сформированных в додекане, полученные с помощью поляризационного микроскопа при угле между поляризатором и анализатором: а)  $0^\circ$ ; б)  $90^\circ$ ; оптические спектры поглощения (в): 1 – сокристалл 26DAP4N; 2 – раствор 26DAP4N в изопропиловом спирте; 3 – наночастицы 26DAP4N в полифениленоксиде; 4 – полифениленоксид ( $D$  – оптическая плотность)

Вероятно, как в додекане, так и в полифениленоксиде под действием каждого импульса лазера происходит образование одной наночастицы в каждом из пузырьков, образовавшихся при испарении и последующей конденсации материала, но в первом случае, в связи с низкой вязкостью додекана, наночастицы собираются в агломераты, а во втором – остаются в виде стабильного коллоида. Это и является причиной различных результатов абляции при использовании этих двух конденсирующих жидкостей.

Исследование спектральных свойств коллоидного раствора, полученного при абляции в полифениленоксиде, приведено на рис. 2, в.

Как видно из рис. 2, в, в спектре коллоидного раствора в полифениленоксиде (относительно спектра самого полифениленоксида) наблюдается монотонное поглощение в области 390–470 нм, что соответствует спектру поглощения сокристалла 26DAP4N без ярко выраженного максимума, характерного для кристаллического состояния органического вещества, в то время как молекулярное состояние того же вещества (раствор) характеризуется наличием четко выраженного максимума в спектре поглощения (кривая 2). Таким образом, спектр поглощения коллоида ближе к спектру крупного кристалла, поскольку в обоих случаях отсутствует максимум поглощения на 405 нм, а поглощение в области длин волн короче 400 нм изменяется монотонно, без максимумов, что характерно для красителей в кристаллическом состоянии.

Проведены исследования процессов абляции сокристалла 26DAP4N в жидкостях. Показано образование наночастиц в виде коллоида в жидкости, процессы стабилизации/осаждения в которой определяются ее свойствами, в основном вязкостью (природой жидкости), в частности, в полифениленоксиде происходит образование и стабилизация коллоида наночастиц. Исследование спектров полученных коллоидов и их сравнение со спектрами молекулярных растворов и монокристаллов того же вещества показывают, что образующееся вещество является сокристаллом 26DAP4N и, вероятно, находится в кристаллическом состоянии. Отсутствие видимого рассеяния и видимых в микроскоп частиц позволяет предположить, что вещество находится в нанокристаллическом состоянии. В дальнейшей работе будет проведено детальное исследование полученных частиц, а также измерены их нелинейно-оптические свойства.

## References

1. Ruiz B., Jazbinsek M., Gunter P. Crystal growth of DAST. *Crystal Growth and Design*, 2008, vol. 8, no. 11, pp. 4173–4184. doi: 10.1021/cg8003432
2. Kassavetis S., Kaziannis S., Pliatsikas N., Avgeropoulos A., Karantzalis A.E., Kosmidis C., Lidorikis E., Patsalas P. Formation of plasmonic colloidal silver for flexible and printed electronics using laser ablation. *Applied Surface Science*, 2005, vol. 336, pp. 262–266. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.171
3. Bagga K., McCann R., Wang M., Stalcup A., Vázquez M., Brabazon D. Laser assisted synthesis of carbon nanoparticles with controlled viscosities for printing applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 447, pp. 263–268. doi: 10.1016/j.jcis.2014.10.046
4. Tamaki Yo., Asahi Ts., Masuhara H. Nanoparticle formation of vanadyl phthalocyanine by laser ablation of its crystalline powder in a poor solvent. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, vol. 106, no. 10, pp. 2135–2139. doi: 10.1021/jp012518a
5. Li B., Kawakami T., Hiramatsu M. Enhancement of organic nanoparticle preparation by laser ablation in aqueous solution using surfactants. *Applied Surface Science*, 2003, vol. 210, no. 3–4, pp. 171–176. doi: 10.1016/S0169-4332(03)00009-6
6. Elaboudi I., Lazare S., Belin C., Bruneel J.L., Servant L. Organic nanoparticles suspensions preparation by underwater excimer laser ablation of polycarbonate. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, no. 19, pp. 7835–7839. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.02.167
7. Barcikowski S., Hustedt M., Chichkov B. Nanocomposite manufacturing using ultrashort-pulsed laser ablation in solvents and monomers. *Polimery*, 2008, vol. 53, no. 9, pp. 657–662.
8. Pavlovets I.M., Draguta S., Fokina M.I., Timofeeva T.V., Denisyuk I.Yu. Synthesis, crystal growth, thermal and spectroscopic studies of acentric materials constructed from aminopyridines and 4-nitrophenol. *Optics Communications*, 2015. doi: 10.1016/j.optcom.2015.05.034

- Зулина Наталья Алексеевна** – кандидат технических наук, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, zulinatsu@mail.ru
- Денисюк Игорь Юрьевич** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, denisiuk@mail.ifmo.ru
- Тимофеева Татьяна Владимировна** – кандидат химических наук, профессор, главный исследователь, New Mexico Highlands University, Лас Вегас, NM 87701, США, tvtimofeeva@nmhu.edu
- Natalia A. Zulina** – PhD, engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, zulinatsu@mail.ru
- Igor Yu. Denisyuk** – D.Sc., Senior scientific researcher, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, denisiuk@mail.ifmo.ru
- Tatiana V. Timofeeva** – PhD, Professor, Research Professor, New Mexico Highlands University, New Mexico, NM 87701, USA, tvtimofeeva@nmhu.edu