

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

VIỆT NAM

VIỆN VẬT LÝ

VŨ THỊ THÙY DƯƠNG

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CÁC TÍNH CHẤT
QUANG CỦA MÀNG MỎNG VÀ HẠT NANO
ORMOSIL CHỨA CHẤT MÀU HỮU CƠ DÙNG
TRONG QUANG TỬ**

Chuyên ngành: VẬT LÝ CHẤT RẮN

Mã số: 62 44 07 01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

HÀ NỘI - 2010

Công trình được hoàn thành tại : Trung tâm Điện tử Lượng tử, Viện Vật lý
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học :

PGS.TS. Trần Hồng Nhung

GS.TS. Nguyễn Đại Hưng

Phản biện 1 : PGS.TS. Nguyễn Quang Liêm

Viện Khoa học Vật liệu

Phản biện 2 : PGS.TS. Nguyễn Văn Hùng

Đại học Sư phạm Hà Nội

Phản biện 3 : PGS.TS. Nguyễn Ngọc Long

Đại học Khoa học Tự nhiên

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp nhà nước họp
tại.....

vào hồigiờ ngày tháng năm 2010.

Có thể tìm luận án tại thư viện : Thư viện Quốc gia Hà Nội

Thư viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Thư viện Viện Vật lý

MỞ ĐẦU

Năm 1956, chất màu hữu cơ nhân tạo đầu tiên đã được tổng hợp từ nhựa than đá. Từ đó tới nay số lượng các chất màu được sử dụng trong các nghiên cứu y sinh và ứng dụng làm môi trường hoạt chất cho laser lên tới hàng trăm loại.

Việc sử dụng chất màu hữu cơ làm môi trường khuếch đại ánh sáng là một bước tiến lớn trong công nghệ laser. Các chất màu phát quang có hiệu suất lượng tử cao, dải phổ bức xạ rộng cho phép chế tạo các laser có hiệu suất cao, dễ dàng hiệu chỉnh phổ laser phát trong một vùng rộng. Tuy có nhiều ưu điểm nhưng các chất màu hữu cơ lại có nhược điểm là độ bền quang kém – dễ bị phân hủy dưới ánh sáng kích thích. Xu hướng chung là tìm các loại vật liệu làm môi trường khuếch đại laser khác nhau để nâng cao độ bền quang, bền nhiệt của chất màu và nhỏ hóa kích thước của laser để có thể tích hợp chúng vào các sensor. Vì vậy nhóm nghiên cứu đã đặt vấn đề chế tạo các màng mỏng ORMOSIL pha chất màu để tạo các laser màu màng mỏng trên nguyên lý dẫn sóng.

Thập kỉ vừa qua khoa học có những cải tiến lớn trong các chất đánh dấu sinh học bằng sự ra đời của các chất đánh dấu trên cơ sở vật liệu nano với các ưu điểm nổi trội so với các chất đánh dấu cổ điển như: độ bền quang, độ tương phản cao và bền trong môi trường sinh học. Các ưu điểm đó của các chất đánh dấu nano tạo ra nhiều khả năng phát hiện các đích sinh học với độ nhạy cao từ đơn phân tử cho đến tế bào, từ chẩn đoán in vitro cho tới hiện ảnh in vivo. Có thể liệt kê một số loại hạt nano thường dùng trong các phân tích sinh học như: chấm lượng tử, hạt kim loại (vàng và bạc), hạt từ, hạt đất hiếm họ Lantan, hạt nano chứa chất màu và một số vật liệu nano khác. Trong đó hạt nano chứa chất màu là hạt silica có kích thước nano được pha tạp chất màu. Sử dụng các phương pháp thích hợp, một lượng lớn chất màu có thể đưa vào trong một hạt nano silica đơn (từ hàng chục tới hàng nghìn phân tử màu). Do đó các hạt nano silica chứa chất màu có độ chói cao gấp nhiều lần so với phân tử màu đơn lẻ. Các ưu điểm trên làm cho việc chế tạo và sử dụng các hạt nano silica trong y-sinh học đang ngày càng phát triển trên thế giới.

Xuất phát từ những thực tế trên, đề tài của luận án được lựa chọn là: ***“Chế tạo và nghiên cứu các tính chất quang của màng mỏng và hạt nano ORMOSIL chứa chất màu hữu cơ dùng trong quang tử”***.

Mục tiêu luận án:

1- Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của màng mỏng ORMOSIL pha chất màu hữu cơ nhằm chế tạo các laser màu màng mỏng tích hợp có hiệu suất cao và vùng phổ hoạt động mở rộng.

2- Chế tạo và nghiên cứu các tính chất quang của các hạt nano ORMOSIL chứa chất màu hữu cơ định hướng ứng dụng làm chất đánh dấu sinh học.

Với hai mục tiêu nêu trên, các nội dung nghiên cứu chính của luận án là:

- Nghiên cứu chế tạo màng mỏng ORMOSIL chứa các chất màu hữu cơ RB, R6G, PM567 đơn và hỗn hợp các chất màu PM567 & RB. Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế tạo nên chất lượng mẫu. Nghiên cứu tính chất quang và hiệu ứng laser của các màng chế tạo được. Nghiên cứu hiệu ứng truyền năng lượng giữa hai chất màu PM567 & RB trong màng mỏng ORMOSIL nhằm nâng cao hiệu suất và mở rộng vùng phổ hoạt động của laser RB do truyền năng lượng.

- Nghiên cứu chế tạo hạt nano ORMOSIL chứa chất màu bằng phương pháp Stöber. Khảo sát ảnh hưởng của các thông số chế tạo lên chất lượng hạt. Nghiên cứu các tính chất quang lý của hạt nano chế tạo được. Thử nghiệm sử dụng các hạt nano chế tạo trong đánh dấu vi khuẩn *E.Coli O157:H7*.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án: 1/ Các kết quả nghiên cứu của luận án sẽ mang lại các hiểu biết về phương pháp chế tạo màng mỏng và hạt nano ORMOSIL chứa chất màu hữu cơ. 2/ Các kết quả nghiên cứu sự truyền năng lượng giữa các phân tử màu trong màng mỏng ORMOSIL nhằm ứng dụng nâng cao hiệu suất và mở rộng vùng phổ của laser là các kết quả mới góp phần làm tăng hiểu biết trong lĩnh vực laser màu rắn. 3/ Các kết quả về chế tạo, nghiên cứu tính chất quang lý và ứng dụng đánh dấu vi khuẩn của hạt nano ORMOSIL chứa chất màu là các kết quả đầu tiên ở nước ta trong lĩnh vực này, cho thấy tính khả thi của việc nghiên cứu chế tạo hạt nano silica chứa chất màu làm chất đánh dấu sinh học ở nước ta.

Bố cục luận án: Luận án bao gồm 149 trang, ngoài các phần mở đầu và kết luận luận án được chia làm 4 chương: chương một 32 trang, trình bày các kiến thức cơ bản về chất màu hữu cơ, sự truyền năng lượng, laser màu rắn và các loại vật liệu rắn pha chất màu. Chương hai 23 trang, trình bày các kỹ thuật thực nghiệm. Chương ba 37 trang, khảo sát điều kiện chế tạo màng PhTEOS, nghiên cứu tính chất quang, hiệu ứng laser và hiệu ứng truyền năng lượng giữa PM567&RB trong màng. Chương bốn 46 trang, trình bày các kết quả khảo sát ảnh hưởng của một số thông số lên kích thước và chất lượng hạt; nghiên cứu tính chất quang và ứng dụng đánh dấu vi khuẩn của hạt nano MTEOS chứa chất màu chế tạo được.

Chương 1. VẬT LIỆU RẮN PHA CHẤT MÀU HỮU CƠ

Chương này trình bày các lý thuyết cơ sở của luận án: cấu trúc hóa học, cấu trúc mức năng lượng, các dịch chuyển quang học và quang phổ của chất màu hữu cơ. Hiệu ứng truyền năng lượng giữa các phân tử màu: điều kiện, cơ chế và các công thức lý thuyết cơ bản. Điều kiện để phát laser màu. Ống dẫn sóng phẳng, điều kiện dẫn sóng và điều kiện khuếch đại ánh sáng trong ống dẫn sóng phẳng. Các loại vật liệu rắn pha chất màu hữu cơ ứng dụng trong quang tử và trong y sinh.

Chương 2. KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

Chương này trình bày các phương pháp thực nghiệm của luận án: phương pháp sol-gel được sử dụng trong điều chế nền rắn ORMOSIL. Các phương pháp đo ellipsometri, tán xạ Raman, hấp thụ hồng ngoại, truyền qua, huỳnh quang, phân cực huỳnh quang, suy giảm huỳnh quang được sử dụng để xác định hình thái, cấu trúc hóa học và các tính chất quang của mẫu. Các thiết bị kính hiển vi quang học, kính hiển vi điện tử quét và kính hiển vi điện tử truyền qua được sử dụng để xác định kích thước, hình dạng và vị trí gắn kết của hạt nano.

Chương 3. MÀNG MỎNG ORMOSIL CHỨA CHẤT MÀU HỮU CƠ

3.1. Chế tạo màng mỏng

Các màng mỏng PhTEOS chứa các chất màu hữu cơ R6G, RB và PM567 được chế tạo bằng phương pháp sol-gel với dung dịch trải màng có tỷ lệ precursor : ethanol : nước = 1 : 2 : 2 (mol). Các mẫu màng mỏng PhTEOS được trải trên đế thủy tinh có kích thước 25 x 25 mm bằng phương pháp quay phủ ly tâm, sấy khô ở nhiệt độ ~ 60⁰C. Chất lượng của mẫu màng phụ thuộc vào thời điểm trải màng và vận tốc trải màng được trình bày trong bảng 3.1.

3.2. Hình thái, độ dày và chiết suất của màng

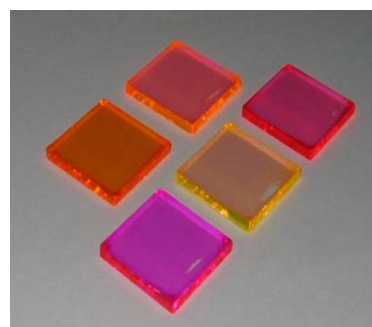
Các mẫu màng mỏng ORMOSIL chứa các chất màu hữu cơ chế tạo được đều được nghiên cứu về hình thái bề mặt và chiết suất sử dụng thiết bị ellipsometry. Chiết suất của màng PhTEOS được xác định là 1,58 phù hợp với giá trị trong tài liệu tham khảo [114]. Hình 3.3 là ảnh chụp một số mẫu màng mỏng PhTEOS chứa các chất màu khác nhau đã chế tạo được. Hình 3.5 là ảnh chụp bề mặt mẫu C3, có độ dày khoảng 4,2 μm .

Qua các khảo sát được trình bày trong bảng 3.1, chúng tôi rút ra điều kiện chế tạo màng để cho chất lượng mẫu tốt là: thời gian ngưng tụ 15 ÷ 30 phút, vận tốc

trải màng 1200 ÷ 1500 vòng/phút. Kết quả sẽ cho màng có độ dày khoảng 3 ÷ 5 μm , thỏa mãn điều kiện của ống dẫn sóng phẳng bất đối xứng.

Bảng 3.1. Điều kiện trải màng và các thông số của màng PhTEOS

| Tên mẫu | Thời gian ngưng tụ (phút) | Vận tốc trải màng (v/p) | Độ dày d (μm) | Gờ gờ (nm) |
|---------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| A1 | 5 | 1000 | 2,8 | 1,2 |
| A2 | | 1200 | 2,7 | 0,8 |
| A3 | | 1500 | 2,6 | 0,7 |
| B1 | 15 | 1000 | 3,6 | 1,4 |
| B2 | | 1200 | 3,5 | 1,3 |
| B3 | | 1500 | 3,4 | 1,2 |
| C1 | 30 | 1000 | 4,6 | 1,8 |
| C2 | | 1200 | 4,3 | 1,6 |
| C3 | | 1500 | 4,2 | 1,5 |
| D1 | 45 | 1000 | 6,8 | 2,4 |
| D2 | | 1200 | 5,8 | 2,3 |
| D3 | | 1500 | 5,3 | 2,1 |

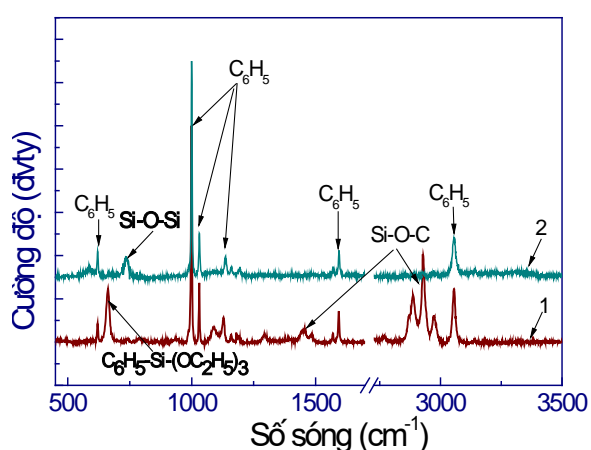


Hình 3.3. Ảnh chụp các mẫu màng PhTEOS chứa chất màu.

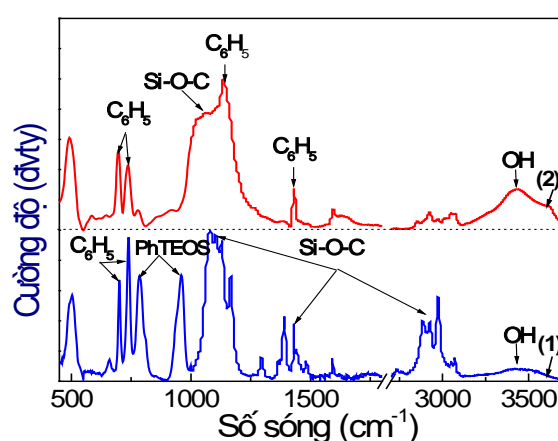


Hình 3.5. Ảnh chụp bề mặt mẫu C3, độ dày $d = 4,2 \mu\text{m}$.

3.3. Cấu trúc hóa học



Hình 3.6. Phổ tán xạ Raman :
1- Precursor PhTEOS, 2- Màng PhTEOS



Hình 3.7. Phổ hấp thụ hồng ngoại :
1- Precursor PhTEOS, 2- Màng PhTEOS

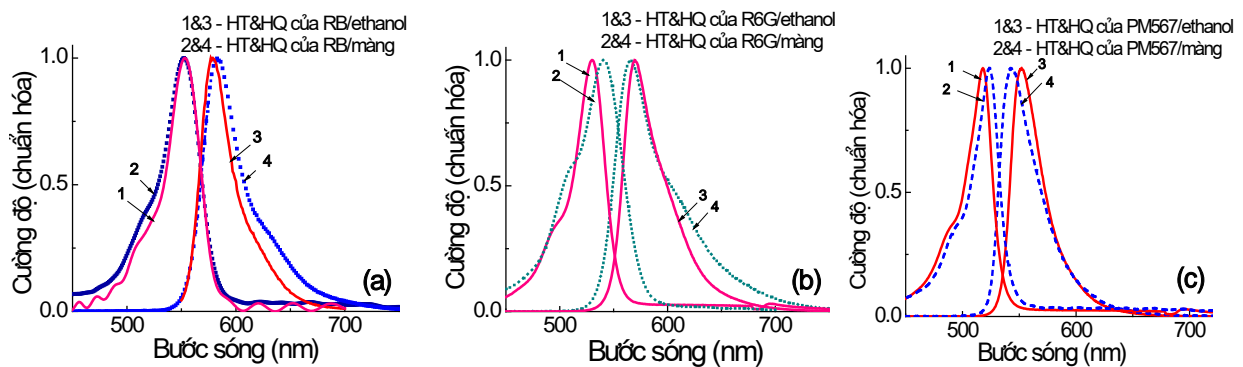
Phổ tán xạ Raman (hình 3.6) và phổ hấp thụ hồng ngoại (hình 3.7) của mẫu màng PhTEOS cho thấy mẫu màng PhTEOS có cấu trúc hóa học gồm: mạng nền SiO_2 và các nhóm phenyl liên kết trực tiếp với nguyên tử Si ($\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$) không tham gia vào các phản ứng hóa học.

3.4. Các đặc trưng quang học

3.4.1. Truyền qua: các mẫu màng mỏng PhTEOS chế tạo được đều có độ truyền qua 85 ÷ 95 % trong vùng nhìn thấy.

3.4.2. Hấp thụ và huỳnh quang

Các mẫu màng mỏng PhTEOS chứa các chất màu hữu cơ RB, R6G và PM567 với các nồng độ thay đổi $0,25 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l, đã được chế tạo và nghiên cứu tính chất quang. Hình 3.9 cho thấy phổ hấp thụ và huỳnh quang của các phân tử màu pha trong nền PhTEOS và trong dung môi ethanol có dạng phổ gần giống nhau, điều này cho thấy tương tác giữa các chất màu RB, R6G và PM567 với nền PhTEOS là yếu trong khoảng nồng độ nghiên cứu ($C \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l).



Hình 3.9. Phổ hấp thụ (HT) và huỳnh quang (HQ) chuẩn hóa của (a)-RB, (b)-R6G và (c)-PM567 trong ethanol và màng PhTEOS.

3.4.3. Hấp thụ còn dư

Hấp thụ còn dư (residual absorption) là phần hấp thụ của vật liệu nền (bao gồm hấp thụ của các phân tử chất màu và phân tử nền) trong vùng phổ phát xạ. Phần hấp thụ dư này có thể tạo ra sự mất mát do hấp thụ và làm giảm hiệu quả phát xạ của mẫu.

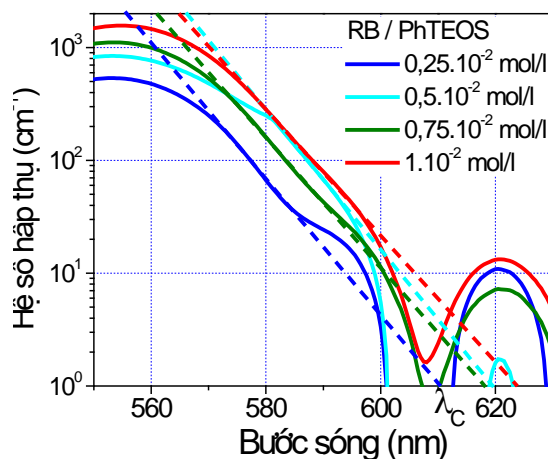
Để đánh giá được độ lớn của hấp thụ dư ở vùng sóng dài trong λ_{em} , phổ

Bảng 3.4. Các thông số quang học của mẫu màng (* Số liệu tham khảo [114])

| Chất màu | Chất nền | C (10^{-2} mol/l) | λ_C (nm) | $\lambda_C - \lambda_{HO}$ (nm) | $\lambda_C - \lambda_{HO1/2}$ (nm) |
|----------|----------|----------------------|------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| RB | PhTEOS | 0,38 | 614,5 | 37 | 6 |
| | PhTEOS | 0,5 | 619,5 | 40,5 | 9 |
| | PhTEOS | 0,73 | 620 | 39,5 | 11,5 |
| | PhTEOS | 1 | 624 | 42 | 13 |
| | PMMA120* | 3,3 | 638,2 | 45,9 | - |
| | TCPTEOS* | 2,2 | 633 | 42 | - |
| R6G | PhTEOS | 0,25 | 606,6 | 45,6 | 16,6 |
| | PhTEOS | 0,5 | 608,7 | 43,7 | 13,7 |
| | PhTEOS | 0,75 | 614 | 48,5 | 9 |
| | PhTEOS | 1 | 616 | 48 | 8 |
| | PMMA120* | 3,3 | 617,5 | 31,2 | - |
| | TCPTEOS* | 0,24 | 586,7 | 24,6 | - |
| PM567 | PhTEOS | 0,25 | 572,7 | 33,7 | 7,7 |
| | PhTEOS | 0,5 | 572,3 | 32,3 | 6,3 |
| | PhTEOS | 0,8 | 577 | 34 | 7 |

hấp thụ được chuyển sang thang logarit, lúc đó sườn dốc của phổ hấp thụ sẽ có dạng tuyến tính (hình 3.10). Bằng ngoại suy, sẽ xác định được bước sóng λ_C – giới hạn của độ hấp thụ dư cho từng mẫu, ở các bước sóng $\lambda > \lambda_C$ độ hấp thụ dư coi như không đáng kể. Bước sóng λ_C phụ thuộc vào độ dốc của phổ hấp thụ, độ dịch và các tính chất phổ của mẫu.

Bước sóng tới hạn λ_C lớn hơn λ_{HQ} (bước sóng cực đại phổ huỳnh quang) và hiệu ứng laser chỉ xảy ra ở bước sóng xung quanh λ_C mà ở đó độ khuếch đại là lớn nhất do có sự giảm thiểu các mất mát. Ngoài ra, hiệu $\lambda_C - \lambda_{HQ1/2}$ ($\lambda_{HQ1/2}$ là bước sóng ở đó cường độ huỳnh quang giảm còn một nửa) sẽ cho ta biết hấp thụ dư của từng mẫu đi sâu tới đâu trong phổ huỳnh quang.



Hình 3.10. Hệ số hấp thụ là một hàm phụ thuộc vào bước sóng, bước sóng tới hạn λ_C là điểm cắt giữa đường thẳng

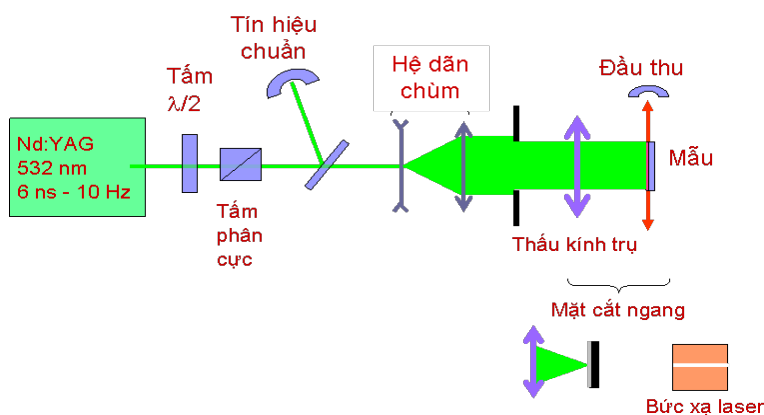
3.4.4. Thời gian sống huỳnh quang

Các giá trị thời gian sống huỳnh quang của các chất màu PM567, R6G và RB nồng độ khác nhau trong nền PhTEOS đã được xác định. Thời gian sống huỳnh quang của phân tử màu RB, R6G ở nồng độ 1.10^{-2} mol/l và PM567 ở nồng độ $0,8.10^{-2}$ mol/l trong màng PhTEOS là $\sim 4,5$ ns ; $4,5$ ns và $8,4$ ns tương ứng. Các kết quả này phù hợp với kết quả đo của các chất màu trong mẫu khối MTEOS.

3.5. Các đặc trưng laser

3.5.1. Hiệu ứng laser

Cấu hình đo đặc trưng laser được mô tả trên hình 3.13. Khi được kích thích bằng laser Nd:YAG bước sóng 532 nm, tần số lặp lại 10 Hz, mật độ công suất kích thích 5.10^3 W/cm², các màng đều có hiệu ứng laser do dẫn sóng bằng khuếch đại.



Hình 3.13. Sơ đồ hệ đo các đặc trưng laser.

3.5.2. Ngưỡng phát laser

Các mẫu trong thí nghiệm này có ngưỡng phát laser rất thấp (vài μJ) không thể đo chính xác bằng photodiode nên được ngoại suy từ các đường biểu diễn năng lượng bức xạ laser phụ thuộc vào năng lượng bơm.

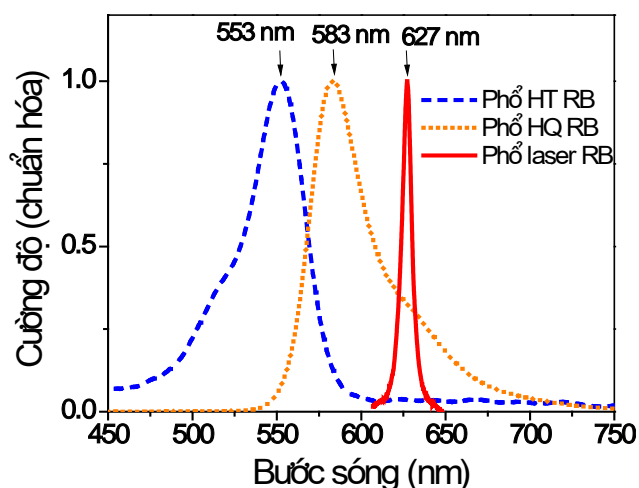
Các kết quả tính toán tập hợp trong bảng 3.5 cho thấy có sự phụ thuộc tuyến tính tỷ lệ nghịch giữa ngưỡng phát với nồng độ chất màu cho cả ba loại chất màu RB, R6G và PM567.

Bảng 3.5. Các thông số laser của chất màu RB, R6G và PM567 trong nền rắn.

| Chất màu | Chất nền | C (10^{-2} mol/l) | λ_{HO} (nm) | λ_{L} (nm) | $\Delta\lambda_{\text{L}}$ (nm) | $\lambda_{\text{L}} - \lambda_{\text{C}}$ (nm) | Hiệu suất laser (%) | Ngưỡng phát (μJ) |
|----------|----------|----------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| RB | PhTEOS | 0,38 | 577,5 | - | - | - | 1,2 | 2,5 |
| | PhTEOS | 0,5 | 579 | 623 | 8 | 3.5 | 1,3 | 1,2 |
| | PhTEOS | 0,73 | 580,5 | 627 | 7 | 7 | 1,5 | 0,8 |
| | PhTEOS | 1 | 583 | 627 | 7 | 3 | 1,7 | 0,4 |
| | PMMA120* | 3,3 | 587,2 | 634 | 6 | -4.2 | 2 | 4 |
| | TCPTEOS* | 2,2 | 591 | 639 | 6,2 | 6 | 6 | 0,6 |
| R6G | PhTEOS | 0,25 | 561 | - | - | - | 0,4 | 2,6 |
| | PhTEOS | 0,5 | 563 | - | - | - | 0,5 | 2,4 |
| | PhTEOS | 0,75 | 565,5 | 608 | 12 | -12 | 0,9 | 1,1 |
| | PhTEOS | 1 | 568 | 618,5 | 8,5 | -10.4 | 1,1 | 0,6 |
| | PMMA120* | 3,3 | 573,8 | 605 | 9 | -12.5 | 1,5 | - |
| | TCPTEOS* | 0,24 | 555,4 | 580 | 10 | -6.7 | 0,6 | 2 |
| PM567 | PhTEOS | 0,25 | 539 | - | - | - | 0,3 | 1,9 |
| | PhTEOS | 0,5 | 540 | 580 | 2,5 | 7.7 | 0,6 | 1,3 |
| | PhTEOS | 0,8 | 543 | 592,5 | 2,7 | 15.5 | 0,8 | 0,4 |

3.5.3. Hiệu suất và phổ laser

Phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang và phổ phát xạ laser chuẩn hóa của mẫu màng chứa RB nồng độ 1.10^{-2} mol/l được biểu diễn trên hình 3.17. Bước sóng laser phát xung quanh giá trị λ_{C} từ 3 ÷ 10 nm. Bảng 3.5 cũng cho thấy hiệu suất laser không phụ thuộc vào giá trị λ_{C} của các mẫu, chứng tỏ lượng hấp thụ dư trong các mẫu này không có ảnh hưởng rõ rệt lên hiệu suất mà chỉ ảnh hưởng tới bước sóng phát laser. Trong khoảng nồng độ khảo sát, hiệu suất laser tỷ lệ thuận với nồng độ chất



Hình 3.17. Phổ hấp thụ, huỳnh quang và phát xạ laser chuẩn hóa của RB trong PhTEOS.

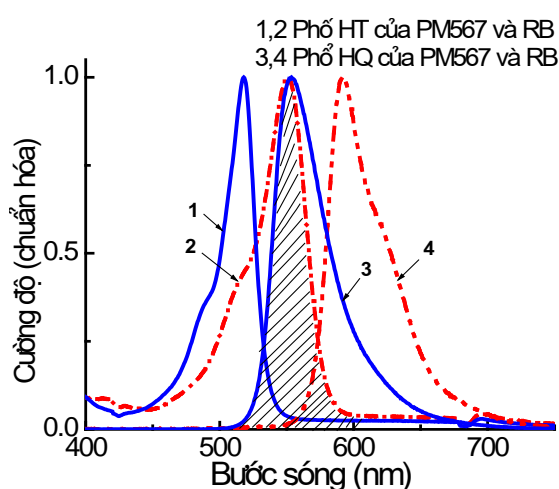
màu cho cả ba loại chất màu. Điều này cho thấy chưa có sự dập tắt huỳnh quang do nồng độ trong các mẫu nghiên cứu. Đối với cả ba chất màu RB, R6G và PM567, nồng độ chất màu tăng thì đỉnh phổ huỳnh quang dịch về phía sóng dài và bước sóng laser phát cũng có sự dịch tương ứng. Riêng độ rộng của phổ laser không phụ thuộc vào nồng độ (trong khoảng nồng độ khảo sát) mà chỉ phụ thuộc vào bản chất của từng loại chất màu. Độ rộng là $\Delta\lambda_L \sim 6 \div 8$ nm đối với RB, $\Delta\lambda_L \sim 8 \div 10$ nm đối với R6G và $\Delta\lambda_L \sim 2,5 \div 3$ nm đối với PM567.

3.6. Sự truyền năng lượng giữa cặp chất màu PM567 và RB

Nhằm nâng cao hiệu suất và mở rộng vùng phổ hoạt động của laser, một dãy mẫu hỗn hợp giữa hai chất màu PM567&RB đã được chế tạo.

3.6.1. Tính chất quang

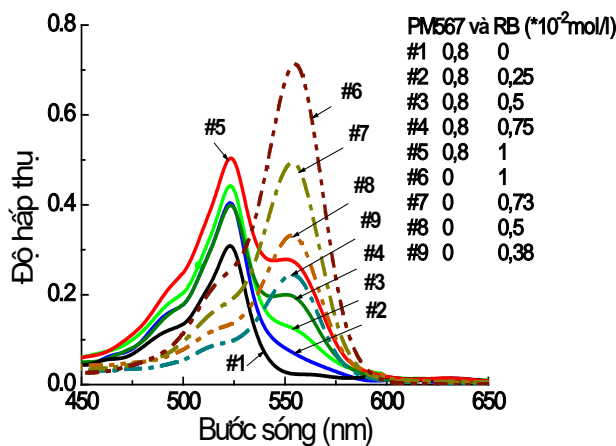
Một trong những điều kiện để xảy ra quá trình truyền năng lượng là phổ huỳnh quang của donor phải chồng chập một phần lên phổ hấp thụ của acceptor. Hình 3.18 biểu diễn phổ hấp thụ và huỳnh quang của PM567 và RB, vùng gạch chéo là vùng chồng chập giữa phổ hấp thụ của RB với phổ huỳnh quang của PM567. Vì vậy, cặp chất màu PM567 (donor) và RB (acceptor) được chọn để khảo sát quá trình truyền năng lượng trong màng mỏng PhTEOS.



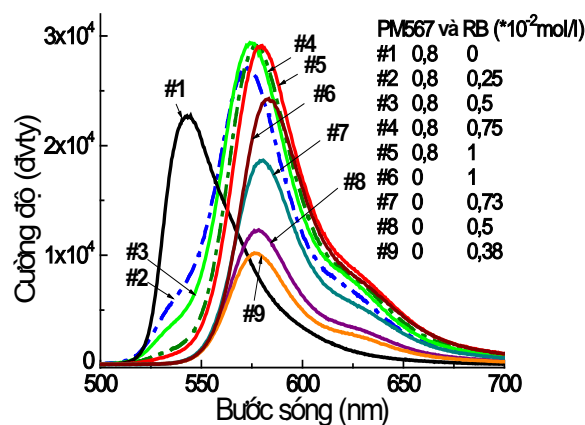
Hình 3.18. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của chất màu PM567 và RB.

Một dãy mẫu màng mỏng pha hỗn hợp hai loại chất màu PM567 và RB với nồng độ PM567 là $0,8 \cdot 10^{-2}$ mol/l không đổi và nồng độ RB thay đổi với các bước thay đổi $0,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l đã được chế tạo (mẫu #2,#3,#4,#5). Các mẫu pha chất màu PM567 (#1) và RB đơn (#6,#7,#8,#9) có nồng độ tương ứng trong mẫu hỗn hợp cũng được chế tạo để làm mẫu đối chứng (bảng 3.6).

Hình 3.19 biểu diễn phổ hấp thụ của các mẫu màng cho thấy: mẫu pha chất màu PM567 đơn (#1) có đỉnh hấp thụ 523 nm và độ bán rộng 26 nm. Mẫu pha chất màu RB đơn có đỉnh hấp thụ 553 nm và độ bán rộng 35 nm với nồng độ $C_{RB} = 0,38 \cdot 10^{-2}$ mol/l (#6). Các mẫu hỗn hợp (#2, #3, #4 và #5) có hai đỉnh hấp thụ là 523 nm và 553 nm với độ bán rộng thay đổi $32 \div 55$ nm. Điều này chứng tỏ các phân tử PM567 và RB trong các mẫu hỗn hợp cùng hấp thụ ánh sáng kích thích bên ngoài.



Hình 3.19. Phổ hấp thụ của cặp chất màu PM567 và RB trong PhTEOS.



Hình 3.21. Phổ huỳnh quang của cặp chất màu PM567 và RB trong PhTEOS.

Hình 3.21 biểu diễn phổ huỳnh quang của các mẫu hỗn hợp PM567 và RB kích thích ở bước sóng 442 nm. Phổ huỳnh quang của mẫu PM567 đơn (#1) có đỉnh tại 543 nm và độ bán rộng 38 nm, mẫu RB đơn có đỉnh 578 nm và độ bán rộng phổ 38 nm (#9) (bảng 3.6). Phổ huỳnh quang của các mẫu hỗn hợp chủ yếu là huỳnh quang của RB với

Bảng 3.6. Các thông số quang học của cặp chất màu PM567 và RB trong nền rắn PhTEOS.

| Mẫu | Nồng độ (10^{-2} mol/l) | | λ_{HT} (nm) | $\Delta\lambda_{HT}$ (nm) | λ_{HQmax} (nm) | $\Delta\lambda_{HQ}$ (nm) | I_{HQ} (đvty) | τ_{HQ} (ns) |
|-----|----------------------------|------|---------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------|------------------|
| | PM567 | RB | | | | | | |
| #1 | 0,8 | 0 | 523 | 26 | 543 | 38 | 22585 | 8,4 |
| #2 | 0,8 | 0,25 | 523 | 32 | 574 | 45 | 27201 | 4,8 |
| #3 | 0,8 | 0,5 | 523,553 | 32 | 575 | 41 | 29466 | 4,6 |
| #4 | 0,8 | 0,75 | 523,553 | 50 | 578 | 40 | 29100 | 4,3 |
| #5 | 0,8 | 1 | 523,553 | 55 | 580 | 40 | 29167 | 4,5 |
| #6 | 0 | 1 | 554 | 35,5 | 583 | 40 | 24277 | 4,4 |
| #7 | 0 | 0,73 | 554 | 35 | 581 | 38 | 18663 | 4,5 |
| #8 | 0 | 0,5 | 553 | 35 | 579 | 38 | 12218 | 4,5 |
| #9 | 0 | 0,38 | 553 | 35 | 578 | 38 | 10160 | 4,4 |

đỉnh phổ tại 574 nm nhưng cường độ cao hơn tới gần 4 lần so với mẫu RB đơn (#2 và #9). Phần huỳnh quang của phân tử PM567 (đỉnh tại 543 nm) gần như bị dập tắt hoàn toàn. Nồng độ RB trong các mẫu (#2,#3,#4,#5) tăng lên thì đỉnh phổ huỳnh quang dịch về phía sóng dài gần với đỉnh phổ của RB đơn, nhưng cường độ phổ huỳnh quang gần như không thay đổi và không phụ thuộc vào nồng độ RB trong mẫu. Điều này chứng tỏ là các phân tử PM567 đã truyền toàn bộ năng lượng cho các phân tử RB và sự phát huỳnh quang của các phân tử RB chủ yếu là do hấp thụ năng lượng truyền từ PM567. Nhờ có sự truyền năng lượng từ các phân tử PM567, cường độ huỳnh quang của phân tử RB trong hỗn hợp đã tăng tới 270 % so với cường độ huỳnh quang của RB đơn (#9). Phân tích giá trị thời gian sống của các mẫu cho thấy cơ chế truyền năng lượng chủ yếu là truyền năng lượng bức xạ.

3.6.2. Tính toán một số thông số truyền năng lượng

Nhằm xác định các thông số truyền năng lượng, phần mềm Origin được sử dụng để tách đỉnh phổ bức xạ của PM567 và RB từ phổ huỳnh quang mẫu hỗn hợp dùng để xây dựng đặc trưng Stern – Volmer. Từ đặc trưng này ta xác định được nồng độ dập tắt một nửa $C_{A1/2}$ (là nồng độ acceptor có trong hỗn hợp làm cường độ huỳnh quang của donor giảm đi $\frac{1}{2}$ do truyền năng lượng cho acceptor), $C_{A1/2} = 0,1.10^{-2}$ (mol/l).

Bán kính tới hạn của tương tác truyền năng lượng bức xạ cũng được xác định là $R_0 = 7,35(C_{A1/2})^{-1/3} = 73,5 \text{ \AA}$. Hằng số tốc độ của quá trình truyền năng lượng tổng cộng K_T được tính theo công thức $I_{0D}/I_D = 1 + K_T\tau_{0D}C_A$, $K_T = 1,2.10^{11} \text{ (s}^{-1}\text{)}$. Hiệu suất truyền năng lượng bức xạ (η_R) phụ thuộc vào nồng độ RB và đạt tới trên 90 % (#4, #5).

3.6.3. Các đặc trưng laser của mẫu hỗn hợp hai chất màu PM567 và RB

Các đặc trưng laser của các mẫu màng chứa hỗn hợp chất màu PM567 và RB được tập hợp trong bảng 3.9. Kết quả cho thấy mẫu hỗn hợp phát laser RB với hiệu suất tăng từ 140% đến 170 % (#2 đến #5) so với laser RB đơn. Bức xạ của các laser hỗn hợp được mở rộng từ 611 nm đến 626 nm (ở mẫu #2 đến #5) so với laser RB đơn là 627 nm. Lượng RB pha vào mẫu càng nhiều thì phần đóng góp của phân tử RB càng lớn nên tia laser càng có nhiều đặc trưng của laser phân tử RB.

Bảng 3.9. Các đặc trưng laser của mẫu màng chứa hỗn hợp PM567&RB.

| Mẫu | Nồng độ (10^{-2} mol/l) | | Hiệu suất laser (%) | λ_L (nm) | $\Delta\lambda_L$ (nm) |
|-----|----------------------------|------|---------------------|------------------|------------------------|
| | PM567 | RB | | | |
| #1 | 0,8 | 0 | 0,8 | 593 | 2,7 |
| #2 | 0,8 | 0,25 | 2,4 | 611 | 4,3 |
| #3 | 0,8 | 0,5 | 2,6 | 613 | 5 |
| #4 | 0,8 | 0,75 | 2,7 | 622 | 6,4 |
| #5 | 0,8 | 1 | 2,9 | 626 | 6,5 |
| #6 | 0 | 1 | 1,7 | 627 | 7 |

Chương 4. HẠT NANO ORMOSIL CHỨA CHẤT MÀU HỮU CƠ

4.1. Chế tạo hạt nano ORMOSIL chứa chất màu hữu cơ

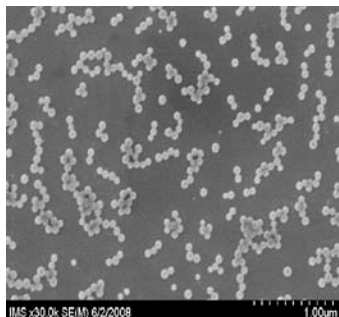
Với mục đích chế tạo hạt nano ORMOSIL hình cầu phân tán trong nước có kích thước vài chục nm và có các nhóm chức năng $-NH_2$, $-OH$ trên bề mặt để dễ dàng liên kết với các phân tử sinh học, phương pháp Stöber đã được lựa chọn.

Hạt nano MTEOS được chế tạo từ: hỗn hợp hoạt động bề mặt (Aerosol - AOT và Butanol-1), precursor Methyl Triethoxysilane (MTEOS), Dimethyl Sulfoxide (DMSO) và amine Amino Propyltriethoxy-silane (APTEOS). Để xác định quy

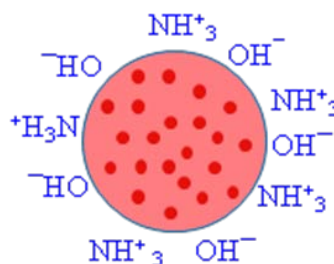
trình tạo hạt nano MTEOS thích hợp, sự phụ thuộc của kích thước, chất lượng của hạt nano MTEOS vào lượng hoạt động bề mặt, lượng amine và lượng precursor MTEOS đã được khảo sát.

4.2. Hình thái và kích thước hạt

Các hạt nano MTEOS chế tạo được có dạng cầu, các hạt phân tán tốt và ít có hiện tượng kết đám (hình 4.4).

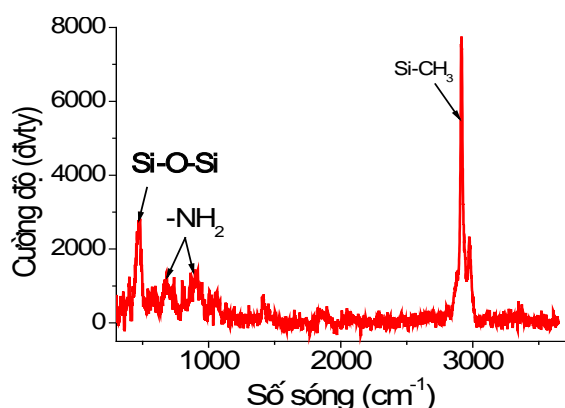


Hình 4.4. Ảnh SEM của hạt nano MTEOS (kích thước $70 \div 80$ nm)



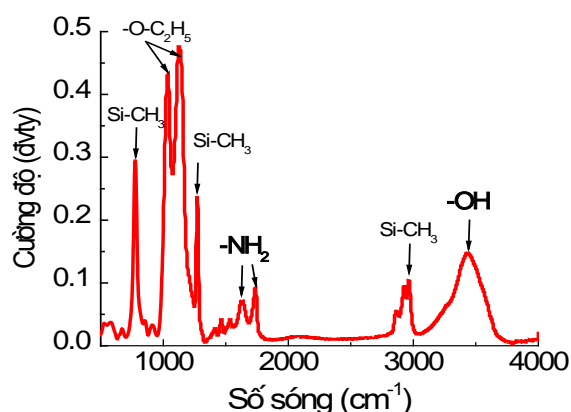
Hình 4.7. Cấu trúc của hạt nano MTEOS

4.3. Cấu trúc hóa học



Hình 4.5. Phổ tán xạ micro Raman của hạt nano MTEOS

Phổ tán xạ Raman (hình 4.5) và phổ hấp thụ hồng ngoại của hạt nano MTEOS (hình 4.6) cho thấy các hạt nano MTEOS chế tạo được có cấu trúc hóa học gồm mạng nền SiO_2 , nhóm hydroxyl (-OH) và amine (-NH₂) nằm trên bề mặt. Hình 4.7 mô tả hạt nano MTEOS chứa các phân tử màu hữu cơ và các nhóm chức nằm trên bề mặt hạt.



Hình 4.6. Phổ hấp thụ hồng ngoại của hạt nano MTEOS

Bảng 4.4. Các thông số quang học của chất màu trong ethanol và hạt nano.

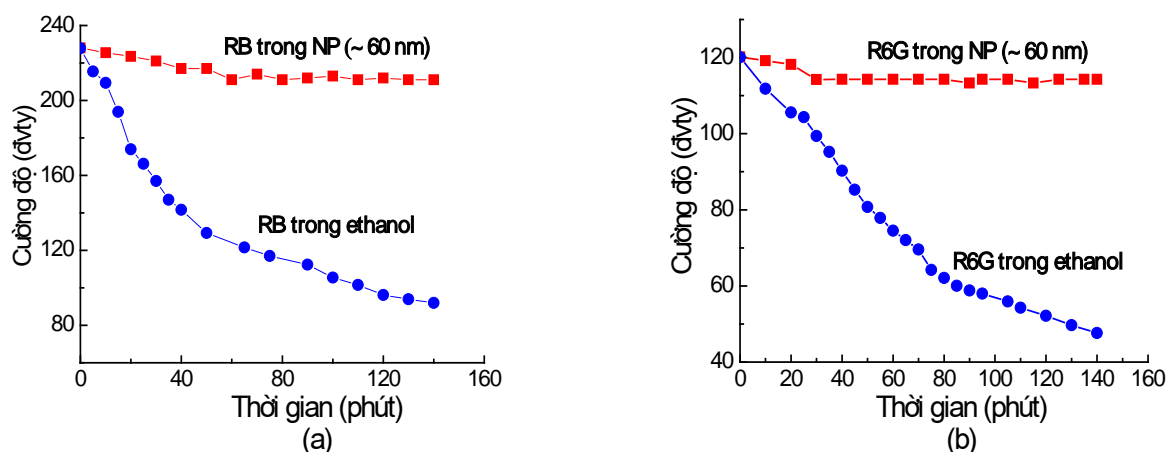
| Chất màu | Nền | λ_{HT} (nm) | $\Delta\lambda_{HT}$ (nm) | λ_{HQ} (nm) | $\Delta\lambda_{HQ}$ (nm) |
|----------|-----|---------------------|---------------------------|---------------------|---------------------------|
| RB | Et | 553 | 37 | 579 | 40 |
| | NP | 560 | 38 | 586 | 46 |
| R6G | Et | 526 | 49 | 562 | 44 |
| | NP | 533 | 55 | 566 | 50 |
| C540 | Et | 425 | 73 | 514 | 84 |
| | NP | 425 | 82 | 526 | 72 |
| PM567 | Et | 518 | 26 | 550 | 31 |
| | NP | 519 | 32 | 540 | 33 |

4.4. Các đặc trưng quang học

4.4.1. Phổ hấp thụ và huỳnh quang

Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các chất màu RB, R6G, C540 và PM567 trong hạt nano MTEOS và trong ethanol (Et) đã được khảo sát (bảng 4.4). Kết quả cho thấy, độ bán rộng phổ của chất màu trong hạt nano MTEOS gần giống với trong ethanol, nhưng đỉnh phổ hấp thụ và huỳnh quang có sự dịch nhẹ. Điều này cho thấy các chất màu được phân tán trong các lỗ xốp của nền SiO₂.

4.4.2. Độ bền quang



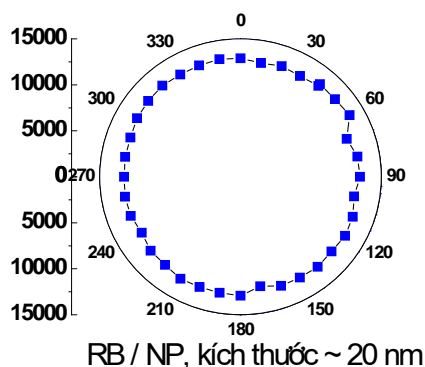
Hình 4.9. Cường độ huỳnh quang theo thời gian của chất màu trong hạt nano (NP) và trong ethanol: (a)- RB và (b) – R6G.

Hình 4.9 biểu diễn cường độ huỳnh quang theo thời gian của chất màu RB, R6G trong hạt nano (kích thước 60 ÷ 70 nm) và trong ethanol. Các mẫu được kích thích bằng laser He - Ne liên tục, bước sóng 543 nm, mật độ công suất kích 280 W/cm² đối với chất màu RB và 120 W/cm² đối với chất màu R6G. Kết quả cho thấy, cường độ huỳnh quang của chất màu RB, R6G trong hạt nano MTEOS gần như không thay đổi sau 140 phút kích thích. Điều này có thể giải thích là chất màu pha trong nền rắn MTEOS đã được nền rắn bảo vệ, tránh được tác động trực tiếp của bức xạ kích thích cũng như môi trường xung quanh, do đó độ bền quang cao hơn hẳn so với chất màu tự do trong dung môi.

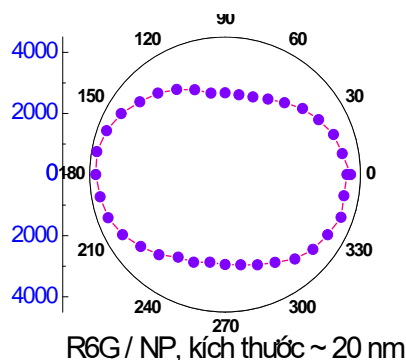
4.4.3. Bất đẳng hướng

Để nghiên cứu sự định hướng của chất màu trong các hạt nano cần đo độ phân cực huỳnh quang của các chất màu trong từng loại hạt cụ thể. Vì chất màu phân tán trong các lỗ xốp của nền MTEOS, do đó kích thước của lỗ xốp sẽ ảnh hưởng tới sự định hướng của từng loại chất màu khác nhau. Chất màu RB trong hạt nano MTEOS kích thước 20 nm có cường độ huỳnh quang theo các hướng khác nhau là

gần như không đổi, độ phân cực ~ 0 (hình 4.10). Nhưng với chất màu R6G trong hạt kích thước ~ 20 nm thì độ phân cực xác định được là $P = (I_{||} - I_{\perp}) / (I_{||} + I_{\perp}) = 0,18 \pm 0,01$ (hình 4.11). Trong đó, $I_{||}$, I_{\perp} là cường độ đo khi đặt kính phân tích song song và vuông góc với véc tơ điện của bức xạ kích thích.



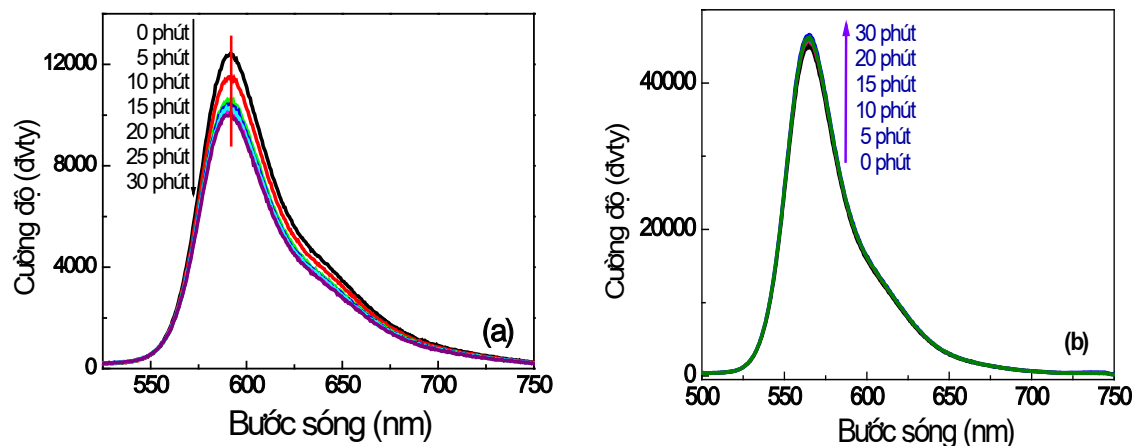
Hình 4.10. Cường độ huỳnh quang của RB trong hạt nano theo các hướng.



Hình 4.11. Cường độ huỳnh quang của R6G trong hạt nano theo các hướng.

4.4.4. Biến đổi phổ dưới ánh sáng tử ngoại

Khi kích thích vào dung dịch hạt nano MTEOS (~ 20 nm) chứa RB bằng bước sóng tử ngoại 325 nm ở mật độ 400 W/cm^2 , sau 30 phút kích thích cường độ huỳnh quang của RB giảm nhẹ (giảm 20%) (hình 4.12a). Đỉnh phổ và độ rộng phổ phát xạ không thay đổi. Chất màu R6G trong hạt nano (~ 60 nm) cũng được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại 325 nm ở mật độ 530 W/cm^2 , sau 30 phút phổ bức xạ huỳnh quang gần như không thay đổi (hình 4.12b). Như vậy, có thể thấy rằng chất màu trong nền rắn MTEOS bền cả trong điều kiện kích thích bằng ánh sáng tử ngoại. Đây cũng là một ưu điểm nổi bật của hạt nano silica chứa chất màu trong vai trò đánh dấu sinh học.



Hình 4.12. Biến đổi phổ huỳnh quang dưới ánh sáng tử ngoại của hạt nano MTEOS chứa chất màu theo thời gian: (a)- Chất màu RB, (b)- Chất màu R6G.

4.4.5. Biến đổi phổ với sự thay đổi pH của môi trường

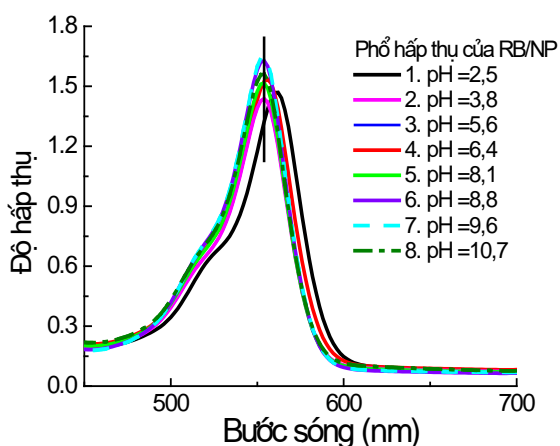
Hạt nano MTEOS chứa chất màu được sử dụng như một chất đánh dấu trong sinh học nên sự biến đổi phổ của chất màu khi thay đổi pH môi trường là một vấn đề cần quan tâm, vì mỗi đối tượng sinh học có môi trường pH khác nhau. Do đó, phép đo biến đổi phổ của chất màu RB trong hạt nano MTEOS (~ 40 nm) đã được

Bảng 4.5. Các đặc trưng phổ của RB trong hạt nano

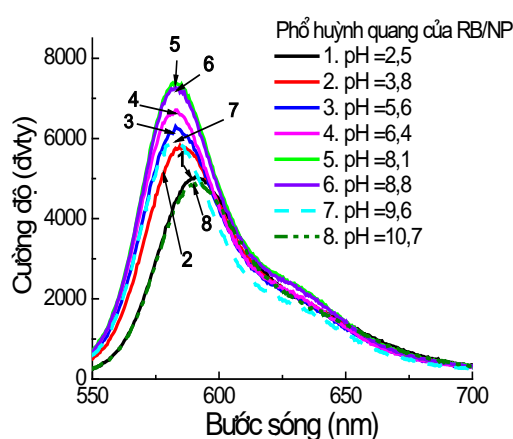
| STT | pH ($\pm 0,1$) | Hấp thụ (HT) | | | Huỳnh quang (HQ) | | |
|-----|------------------|---------------------|----------|---------------------------|---------------------|-----------------|---------------------------|
| | | λ_{HT} (nm) | I_{HT} | $\Delta\lambda_{HT}$ (nm) | λ_{HO} (nm) | I_{HO} (đvty) | $\Delta\lambda_{HO}$ (nm) |
| 1 | 2,5 | 561 | 1,5 | 46 | 593 | 5045 | 46 |
| 2 | 3,8 | 556 | 1,6 | 40 | 587 | 5804 | 44 |
| 3 | 5,6 | 554 | 1,4 | 40 | 586 | 6311 | 40 |
| 4 | 6,3 | 554 | 1,4 | 40 | 586 | 6691 | 40 |
| 5 | 8,1 | 553,4 | 1,5 | 40 | 586 | 7387 | 40 |
| 6 | 8,8 | 553,4 | 1,6 | 40 | 586 | 7261 | 40 |
| 7 | 9,6 | 553,4 | 1,6 | 41 | 586 | 5963 | 42 |
| 8 | 10,7 | 553,4 | 1,6 | 46 | 593 | 4918 | 46 |

tiến hành với các môi trường pH khác nhau (pH = 2,5 ÷ 10,7), bảng 4.5.

Hình 4.13 cho thấy chất màu RB trong hạt nano MTEOS không bị mất màu trong các môi trường pH khác nhau do được nền MTEOS che chắn. Tuy nhiên, cường độ huỳnh quang bị giảm mạnh (> 10 %) trong môi trường axit mạnh (pH < 4) hoặc bazơ mạnh (pH > 9), độ bán rộng phổ cũng tăng từ 40 nm đến 46 nm (hình 4.14, bảng 4.5). Từ đây ta thấy hạt nano MTEOS thích hợp cho môi trường có pH trong khoảng $6 \leq \text{pH} \leq 9$.



Hình 4.13. Phổ hấp thụ của RB trong hạt nano khi môi trường pH thay đổi



Hình 4.14. Phổ huỳnh quang của RB trong hạt nano khi môi trường pH thay đổi

4.4.6. Thời gian sống huỳnh quang

Bảng 4.6 tổng hợp thời gian sống huỳnh quang của chất màu RB trong ethanol và trong các hạt nano MTEOS kích thước khác nhau với cùng một độ hấp thụ. Huỳnh quang được kích thích bằng laser Ti : Saphia, vạch 900 nm, độ rộng

xung 80 fs, đầu thu ống nhân quang điện có sườn nâng 40 ps. Kết quả cho thấy thời gian sống huỳnh quang của chất màu RB trong nền hạt nano phụ thuộc vào kích thước hạt và có xu hướng tăng khi kích thước hạt tăng. Mặt khác, thời gian sống huỳnh quang của RB trong hạt nano tăng so với trong ethanol. Điều này chứng tỏ hiệu suất phát quang của chất màu trong nền MTEOS được cải thiện so với chất màu trong dung môi.

Bảng 4.6. Thời gian sống huỳnh quang của RB trong các hạt nano MTEOS.

| Ký hiệu | Tên mẫu | Kích thước hạt (nm) | λ_{HT} (nm) | λ_{HT} (nm) | Thời gian sống (ns) |
|---------|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| NP5 | 2SB20 | 20 | 560,6 | 583 | 2,3 |
| NP6 | 5SB40 | 40 | 556 | 576 | 2,7 |
| NP7 | 5SB20 | 50 | 554 | 573 | 3,5 |
| RB | /ethanol | - | 553 | 579 | 1,5 |

4.5. Các yếu tố ảnh hưởng lên kích thước và chất lượng hạt

4.5.1. Lượng hoạt động bề mặt

Để khảo sát ảnh hưởng của lượng hoạt động bề mặt (HĐBM) lên kích thước và chất lượng hạt nano MTEOS, một dãy mẫu được chế tạo với cùng các thông số như: lượng nước, lượng precursor, lượng amine, chất màu, thời gian phản ứng, thời gian rửa nhưng lượng HĐBM thay đổi (bảng 4.7).

4.5.1.1. Ảnh hưởng của lượng hoạt động bề mặt tới kích thước hạt

Khi lượng HĐBM (AOT và Butanol-1) tăng thì kích thước của các hạt nano MTEOS cũng tăng 20 ÷ 100 nm, tương ứng với nồng độ hạt nano trong dung dịch là giảm từ $4,60 \cdot 10^{14}$ hạt/ml xuống $3,43 \cdot 10^{12}$ hạt/ml (bảng 4.7).

4.5.1.2. Ảnh hưởng của lượng HĐBM lên phổ hấp thụ và huỳnh quang

a. Phổ hấp thụ

Lượng HĐBM ảnh hưởng rất mạnh tới chất lượng nền của mẫu, lượng HĐBM càng tăng thì độ truyền qua của nền càng giảm do kích thước lỗ xốp tăng, gây ra hiện tượng chất màu bị rò rỉ ra dung dịch. Khi lượng HĐBM tăng đỉnh hấp thụ của RB dịch từ 561 nm về 559 nm nhưng vẫn nằm ở phía sóng dài hơn so với đỉnh hấp thụ của RB trong ethanol.

Từ giá trị độ hấp thụ của các mẫu so với độ hấp thụ của các phân tử màu RB trong ethanol, có thể tính được nồng độ RB trong dung dịch hạt nano là $2 \cdot 10^{-5}$ ÷ $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l và nồng độ trong một hạt nano là $1,4 \cdot 10^{-2}$ ÷ $1,7 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Từ đây ta tính được số lượng phân tử màu RB trong một hạt nano là ~ 40 phân tử màu với hạt kích thước 20 nm và ~ 3940 phân tử màu với hạt kích thước 90 nm (bảng 4.7).

Với các mẫu nano đang khảo sát, tuy nồng độ chất màu trong một hạt $\sim 10^{-2}$ mol/l nhưng không quan sát thấy hiện tượng dập tắt do nồng độ. Điều này có thể giải thích là do các chất màu được phân tán trong các lỗ xốp của mạng nền SiO₂ nên đã tránh được hiện tượng dập tắt do va chạm thường xảy ra trong các dung dịch chất màu nồng độ cao.

Bảng 4.7. Tổng hợp kết quả các đặc trưng của mẫu hạt nano MTEOS trong dãy thay đổi lượng HDBM.

| Mẫu | AOT (g) | Bu-1 (μl) | Kích thước hạt (nm) | λ_{HT} (nm) | Độ hấp thụ | λ_{HO} (nm) | I_{HO} (đvty) | Nồng độ hạt trong dung dịch (hạt/ml) | Nồng độ RB trong dung dịch (10^{-5} mol/l) | Số phân tử RB trong một hạt (ptử/hạt) | Nồng độ RB trong hạt (10^{-2} mol/l) | Độ chói ^a |
|---------|---------|-----------|---------------------|---------------------|------------|---------------------|------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------|
| 2SB20 | 0,22 | 400 | 15÷25 | 561 | 1,93 | 594 | 164 | $4,60 \cdot 10^{14}$ | 3,09 | 40 | 1,59 | 35 |
| 4SB20 | 0,44 | 800 | 35÷45 | 560 | 1,50 | 593 | 166 | $5,20 \cdot 10^{13}$ | 2,43 | 281 | 1,39 | 316 |
| 5,3SB20 | 0,58 | 1060 | 60÷80 | 559 | 1,37 | 589 | 180 | $7,84 \cdot 10^{12}$ | 2,23 | 1710 | 1,58 | 2270 |
| 6SB20 | 0,66 | 1200 | 80÷100 | 559 | 1,36 | 589 | 194 | $3,43 \cdot 10^{12}$ | 2,24 | 3940 | 1,72 | 5600 |
| RB /Et | - | - | 0,5 | 554 | 1 | 578 | 101 ^b | - | 1,67 | - | - | 1 |

b. Phổ huỳnh quang

Các đặc trưng của phổ huỳnh quang (bảng 4.7) cho thấy, khi lượng HDBM giảm làm kích thước hạt giảm từ $90 \div 20$ nm, cường độ huỳnh quang giảm và đỉnh phổ dịch về phía sóng dài. Điều này có thể giải thích khi kích thước hạt giảm nồng độ hạt nano trong dung dịch tăng làm tương tác giữa các chất màu trong các lỗ xốp nằm trên bề mặt của các hạt tăng dẫn đến xuất hiện hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ. Hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ hạt nano này cũng là nguyên nhân của sự giảm thời gian sống phát quang theo kích thước hạt.

Từ dữ liệu phổ huỳnh quang có thể tính được độ chói huỳnh quang của các hạt nano so sánh tương đối với nhau lấy độ chói của một phân tử màu RB làm chuẩn (độ chói là thông lượng bức xạ của một vật trên một đơn vị góc khối). Độ chói huỳnh quang của mỗi hạt nano chứa RB cao gấp hàng trăm, hàng nghìn lần so với độ chói của chất màu RB trong ethanol. Điều này tạo ra ưu điểm nổi trội của các hạt nano silica trong các ứng dụng phân tích sinh học với yêu cầu độ nhạy cao.

4.5.2. Lượng amine

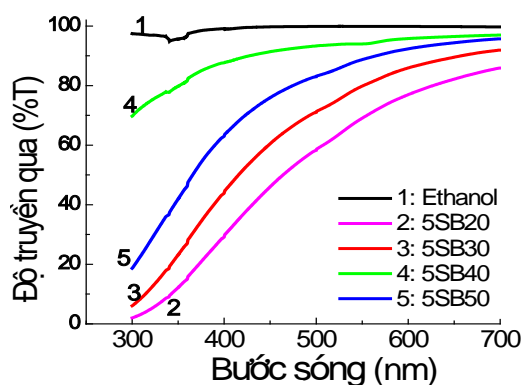
Cũng tương tự như dãy mẫu trên, một dãy mẫu được chế tạo với cùng các thông số nhưng lượng amine thay đổi (bảng 4.8).

4.5.2.1. Ảnh hưởng của lượng amine đến chất lượng hạt

Kết quả từ hình 4.21 và bảng 4.8 cho thấy, khi lượng amine tăng thì độ truyền qua của mẫu tăng lên, nhưng amine tăng đến một giá trị nào đó thì độ truyền qua của mẫu lại giảm đi (mẫu bị đục). Vì khi thay đổi lượng amine - tức là thay đổi pH của môi trường làm cho vận tốc ngưng tụ trong quá trình sol-gel thay đổi nên chất lượng nền rắn thay đổi. Kết quả đo độ pH của các mẫu khi thay đổi lượng amine được so sánh với nhau và so sánh với pH của mẫu 2SB20 (là mẫu tốt có độ truyền qua cao) chỉ ra trong bảng 4.9. Trước khi cho amine, môi trường phản ứng có tính axit (giai đoạn này là quá trình thủy phân đóng vai trò chủ yếu). Sau khi cho amine, độ pH của môi trường tăng và thúc đẩy quá trình ngưng tụ. Mẫu 2SB20 và 5SB40 có pH khoảng 9, trong khoảng pH này tốc độ ngưng tụ nhỏ hơn trong khoảng pH 8,3, do đó sự lớn lên của mạng nền MTEOS diễn ra từ từ và lỗ xốp của các hạt nano MTEOS nhỏ. Kết quả là độ truyền qua của nền cao và chất màu RB trong các mẫu này không bị thoát ra khỏi hạt trong quá trình rửa.

Bảng 4.8. Tổng hợp kết quả các đặc trưng của mẫu hạt nano MTEOS trong dãy thay đổi lượng amine.

| Mẫu | Amin (μl) | Kích thước hạt (nm) | λ_{HT} (nm) | Độ hấp thụ | λ_{HO} (nm) | I_{HQ} (đvty) | Nồng độ hạt trong dung dịch (hạt/ml) | Nồng độ RB trong dung dịch (10^{-5} mol/l) | Số phân tử RB trong một hạt (ptử/hạt) | Nồng độ RB trong hạt (10^{-2} mol/l) | Độ chói ^a |
|-------|-----------|---------------------|---------------------|------------|---------------------|------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------|
| 5SB20 | 20 | 45÷60 | 556 | 0,69 | 583 | 197 | $2,38 \cdot 10^{13}$ | 1,31 | 300 | 0,76 | 820 |
| 5SB30 | 30 | 40÷55 | 559 | 0,67 | 581 | 139 | $2,95 \cdot 10^{13}$ | 1,23 | 236 | 0,82 | 467 |
| 5SB40 | 40 | 35÷45 | 557 | 0,78 | 582 | 187 | $4,12 \cdot 10^{13}$ | 1,35 | 193 | 0,96 | 449 |
| 5SB50 | 50 | 30÷35 | 556 | 0,63 | 582 | 114 | $6,80 \cdot 10^{13}$ | 1,22 | 98 | 0,73 | 166 |
| RB/Et | - | 0,5 | 554 | - | 578 | 101 ^b | - | 1,67 | - | - | 1 |



Hình 4.21. Phổ truyền qua của các mẫu nền trong dãy thay đổi lượng amine.

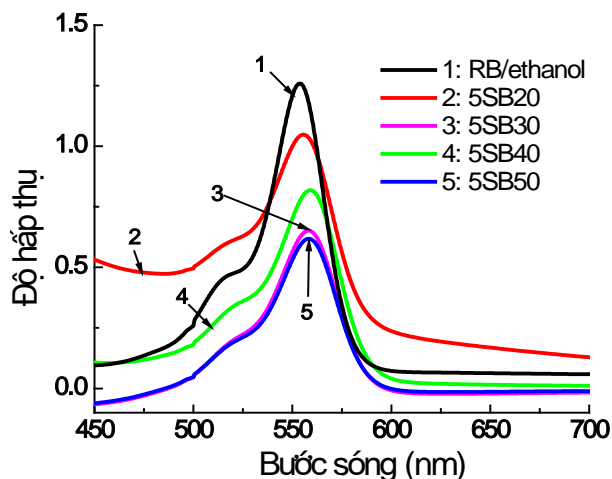
Bảng 4.9. Kết quả đo pH của các mẫu với lượng amine khác nhau và mẫu 2SB20.

| Mẫu | Lượng amine (μl) | pH ($\pm 0,1$) (trước khi cho amine) | pH ($\pm 0,1$) (sau khi cho amine) |
|-------|------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| 2SB20 | 20 | 4,0 | 9,0 |
| 5SB20 | 20 | 3,7 | 8,3 |
| 5SB40 | 40 | 3,7 | 8,9 |

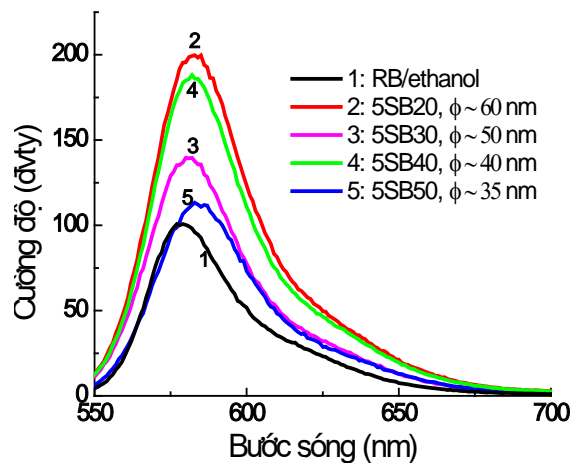
4.5.2.2. Ảnh hưởng của lượng amine đến kích thước hạt

Lượng amine thay đổi thì kích thước hạt bị thay đổi nhẹ: lượng amine tăng 20 ÷ 50 µl thì kích thước hạt giảm 60 ÷ 35 nm.

4.5.2.3. Ảnh hưởng của lượng amine lên phổ hấp thụ và huỳnh quang



Hình 4.23. Phổ hấp thụ của các mẫu trong dãy thay đổi lượng amine.



Hình 4.24. Phổ huỳnh quang của các mẫu trong dãy thay đổi lượng amine.

Phổ hấp thụ (hình 4.23) và huỳnh quang (hình 4.24) của các mẫu khi lượng amine tăng cho thấy đỉnh phổ bị dịch chuyển về phía sóng dài hơn và độ bán rộng phổ mở rộng hơn so với phổ hấp thụ và huỳnh quang của RB trong ethanol (bảng 4.8). Cường độ huỳnh quang giảm khi kích thước hạt giảm là do có sự tương tác giữa các chất màu trong các lỗ xốp nằm trên bề mặt hạt dẫn đến hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ như đã giải thích ở phần trên. Trong các mẫu thay đổi lượng amine này có sự cải thiện hiệu suất huỳnh quang của chất màu RB trong hạt nano so với chất màu RB tự do trong ethanol, điều này được thể hiện ở độ chói của các hạt nano cao hơn so với số phân tử màu có trong hạt.

Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy mẫu 5SB40 có chất lượng nền tốt và độ hấp thụ cao chứng tỏ lượng chất màu đưa vào các hạt là lớn và mẫu có lỗ xốp nhỏ nên chất màu không bị rò rỉ ra ngoài khi rửa mẫu.

4.5.3. Lượng precursor

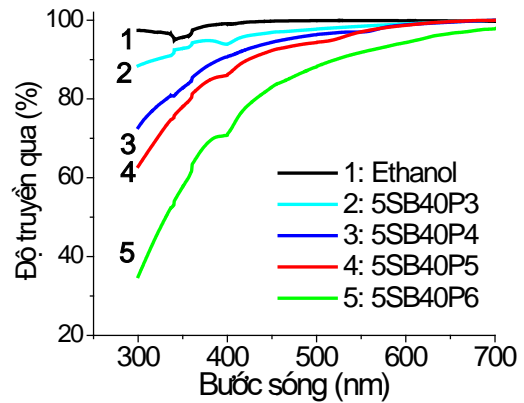
Dựa trên kết quả của sự thay đổi lượng HDBM và amine cho mẫu có chất lượng tốt, sự thay đổi lượng precursor cũng được tiến hành nghiên cứu nhằm khảo sát sự ảnh hưởng của precursor lên chất lượng và kích thước hạt. Đặc trưng của các mẫu được tổng hợp trong bảng 4.10.

4.5.3.1. Ảnh hưởng của lượng precursor đến kích thước hạt

Khi thay đổi lượng precursor thì kích thước hạt thay đổi rõ rệt: lượng precursor tăng (300 ÷ 600 μ l) thì kích thước hạt cũng tăng lên (35 ÷ 80 nm).

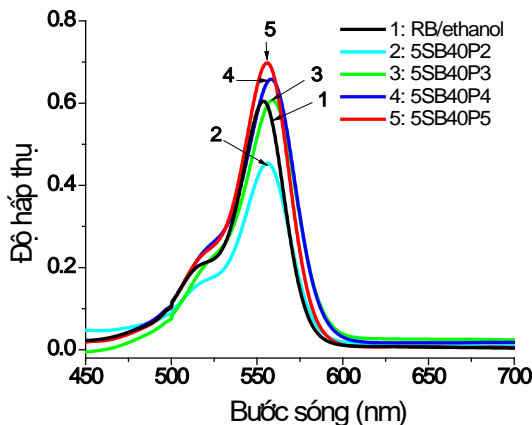
4.5.3.2. Ảnh hưởng của lượng precursor đến chất lượng hạt

Hình 4.26 cho thấy, mẫu có lượng precursor lớn (mẫu 5SB40P6) là mẫu có độ truyền qua kém. Điều này do lượng precursor tăng tức là tỷ lệ giữa precursor / HDBM / amine thay đổi do đó pH của môi trường thay đổi dẫn tới tốc độ thủy phân ngưng tụ thay đổi làm tăng kích thước lỗ xốp, kết quả là chất lượng nền rắn của mẫu có lượng precursor lớn bị đục.

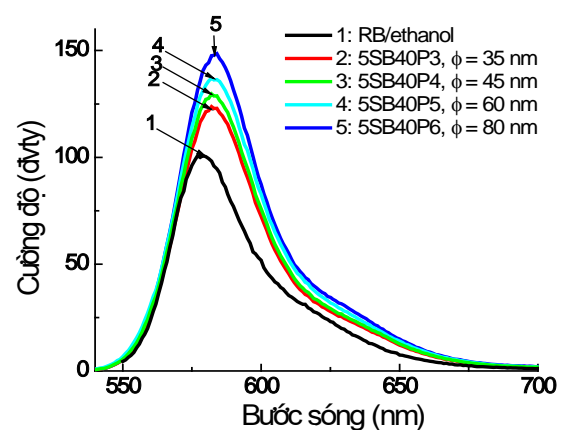


Hình 4.26. Phổ truyền qua của các mẫu trong dãy thay đổi lượng precursor.

4.5.3.2. Ảnh hưởng của lượng precursor lên phổ hấp thụ và huỳnh quang

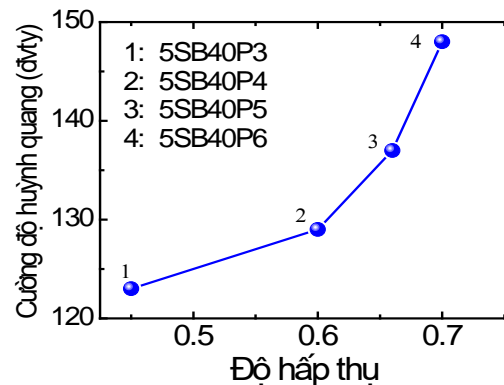


Hình 4.27. Phổ hấp thụ của các mẫu trong dãy thay đổi lượng precursor.



Hình 4.28. Phổ huỳnh quang của các mẫu trong dãy thay đổi lượng precursor

Hình 4.27 và 4.28 cho thấy, phổ hấp thụ và huỳnh quang của RB trong dung dịch hạt nano không biến đổi nhiều trong khoảng các giá trị precursor khảo sát. Trên cơ sở các thông số hấp thụ và huỳnh quang ta tính được số phân tử RB trong một hạt nano và độ chói huỳnh quang của các hạt, kết quả tập hợp trong bảng 4.10.



Hình 4.29. Đường cong cường độ huỳnh quang theo độ hấp thụ.

Đường cong cường độ huỳnh quang theo độ hấp thụ của các mẫu cho thấy hiện tượng dập tắt huỳnh quang xảy ra trong mẫu có kích thước nhỏ (mẫu 5SB40P3), điều này có thể do tương tác giữa các chất màu nằm trên bề mặt hạt. Các mẫu có kích thước lớn hơn không quan sát thấy có hiện tượng dập tắt huỳnh quang (hình 4.29), điều này có thể giải thích là do nồng độ chất màu trong một hạt nano không cao $\sim 0,5.10^{-2} \div 0,7.10^{-2}$ mol/l.

Bảng 4.10. Tổng hợp kết quả các đặc trưng của mẫu hạt nano MTEOS trong dãy thay đổi lượng precursor.

| Mẫu | Pre (μ l) | Kích thước hạt (nm) | λ_{HT} (nm) | Độ hấp thụ | λ_{HO} (nm) | I_{HQ} (đvty) | Nồng độ hạt trong dung dịch (hạt/ml) | Nồng độ RB trong dung dịch (10^{-5} mol/l) | Số phân tử RB trong một hạt (ptử/hạt) | Nồng độ RB trong hạt (10^{-2} mol/l) | Độ chói ^a |
|---------|----------------|---------------------|---------------------|------------|---------------------|------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------|
| 5SB40P3 | 300 | 30÷40 | 556 | 0,45 | 583 | 123 | $6,29.10^{13}$ | 0,82 | 59 | 0,44 | 147 |
| 5SB40P4 | 400 | 35÷50 | 559 | 0,6 | 583 | 129 | $3,27.10^{13}$ | 1,05 | 193 | 0,67 | 390 |
| 5SB40P5 | 500 | 50÷70 | 558 | 0,66 | 584 | 137 | $1,62.10^{13}$ | 1,14 | 424 | 0,62 | 838 |
| 5SB40P6 | 600 | 70÷90 | 556 | 0,7 | 584 | 148 | $8,72.10^{12}$ | 1,2 | 829 | 0,51 | 1680 |
| RB /Et | - | 0,5 | 554 | - | 578 | 101 ^b | - | 1,67 | - | - | 1 |

Từ kết quả khảo sát các tính chất quang của ba dãy mẫu trên, có thể rút ra kết luận để chế tạo được mẫu nano chất lượng tốt cần chú ý phối hợp tỉ lệ giữa các chất hoạt động bề mặt, precursor, nước và xúc tác amine sao cho môi trường trong quá trình thủy phân có pH ~ 4 và pH ~ 9 trong quá trình ngưng tụ.

4.5.4. Sự già hóa của dung dịch hạt nano MTEOS

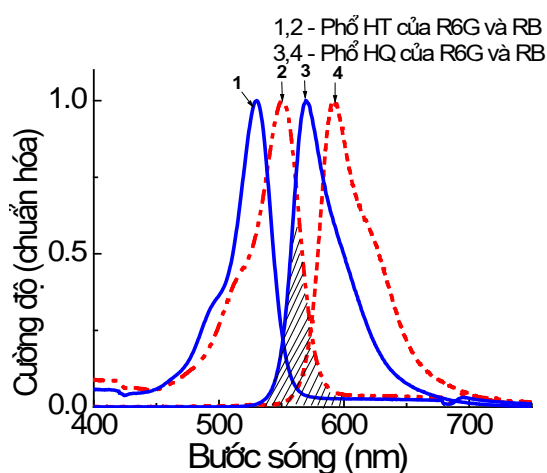
Các mẫu dung dịch hạt nano MTEOS khi để lâu (sau ba tháng) thì có hiện tượng kết đám và co cụm. Điều này do: trên bề mặt hạt nano có các nhóm chức năng là - NH₂ và - OH. Theo thời gian, các nhóm có thể hình thành liên kết tĩnh điện giữa nhóm amine của hạt này với nhóm - OH của hạt khác, làm cho các hạt bị kết dính với nhau. Ngoài ra, còn có thể xảy ra phản ứng ngưng tụ giữa 2 nhóm - OH trên bề mặt hai hạt làm cho chúng bị kết dính lại.

4.6. Sự truyền năng lượng giữa các chất màu R6G và RB trong hạt nano

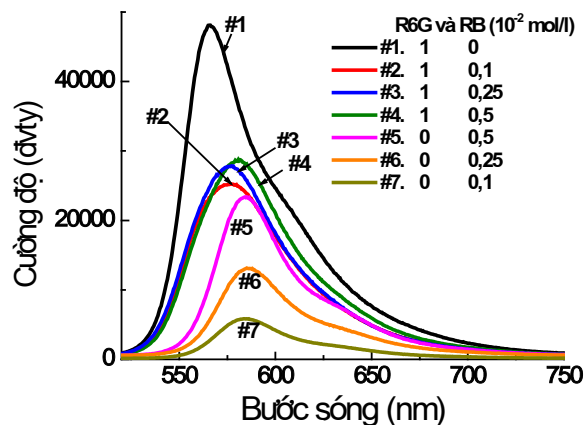
Hình 4.30 biểu diễn phổ hấp thụ và huỳnh quang của chất màu R6G và RB với vùng gạch chéo là vùng chồng chập giữa phổ huỳnh quang của R6G với phổ hấp thụ của RB cho thấy cặp tâm màu này thỏa mãn yêu cầu để có truyền năng lượng. Với mục đích pha nhiều loại chất màu vào trong hạt nano, chất màu R6G và RB đã được cho đồng thời vào hạt nano MTEOS kích thước 60 ÷ 70 nm, trong đó

R6G (donor) có nồng độ không đổi là 1.10^{-2} mol/l, RB (acceptor) có nồng độ thay đổi từ $0,1.10^{-2} \div 0,5.10^{-2}$ mol/l trong các mẫu hỗn hợp (#2, #3, #4).

4.6.1. Tính chất quang



Hình 4.30. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của chất màu R6G và RB.



Hình 4.32. Phổ huỳnh quang của cặp chất màu R6G và RB trong hạt nano.

Các mẫu được kích thích bằng laser He-Cd bước sóng 442 nm, các thông số phổ tập hợp trong bảng 4.11. Phổ hấp thụ của các mẫu hỗn hợp R6G và RB (#2, #3, #4) có đỉnh và độ bán rộng phổ gần với đỉnh và độ bán rộng phổ của mẫu R6G đơn (#1). Điều này cho thấy trong các mẫu hỗn hợp, ánh sáng kích thích bên ngoài được hấp thụ chủ yếu do các phân tử R6G.

Phổ huỳnh quang (hình 4.32) của các mẫu hỗn hợp (#2,#3,#4) có đỉnh dịch về phía sóng dài so với đỉnh của R6G đơn và dịch gần về phía đỉnh của RB khi lượng RB tăng. Các phổ này đều có cường độ nhỏ hơn cường độ của R6G đơn (#1) nhưng lớn hơn cường độ của mẫu RB đơn có nồng độ tương ứng (#5,#6,#7). Điều này chứng tỏ đã xảy ra sự truyền năng lượng từ phân tử R6G sang phân tử RB trong các mẫu hỗn hợp. Sự truyền năng lượng này khá hiệu quả vì cường độ huỳnh quang của mẫu hỗn hợp tăng hơn bốn lần (#2) so với mẫu pha chất màu RB đơn (#7) ở nồng độ $0,1.10^{-2}$ mol/l và tăng hơn hai lần (#3) so với mẫu đơn (#6) ở nồng độ $0,25.10^{-2}$ mol/l.

Bảng 4.11. Các đặc trưng phổ của hạt nano MTEOS chứa cặp chất màu R6G và RB

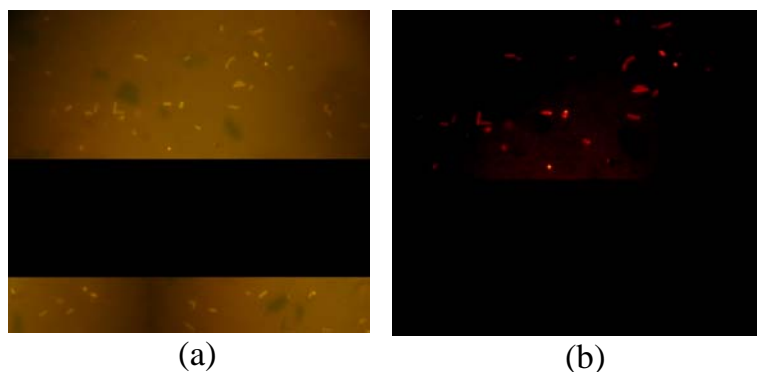
| Mẫu | Nồng độ (10^{-2} mol/l) | | λ_{HT} (nm) | $\Delta\lambda_{HT}$ (nm) | λ_{HQmax} (nm) | $\Delta\lambda_{HQ}$ (nm) | I_{HQ} (đvty) |
|-----|----------------------------|-------|---------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------|
| | C_D | C_A | | | | | |
| #1 | 1 | 0 | 533 | 54 | 566 | 50 | 48243 |
| #2 | 1 | 0,1 | 535 | 55 | 576 | 61 | 25263 |
| #3 | 1 | 0,25 | 535 | 55 | 577 | 61 | 27752 |
| #4 | 1 | 0,5 | 536 | 57 | 581 | 60 | 28807 |
| #5 | 0 | 0,5 | 561 | 38 | 585 | 46 | 23294 |
| #6 | 0 | 0,25 | 561 | 38 | 585 | 42 | 13310 |
| #7 | 0 | 0,1 | 561 | 38 | 585 | 42 | 5938 |

4.6.2. Tính toán một số thông số truyền năng lượng

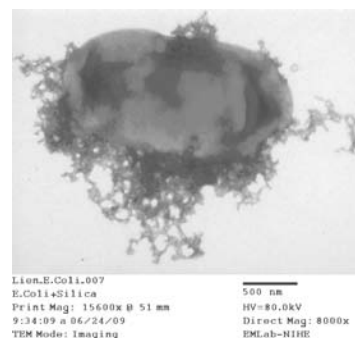
Từ phép phân tích phổ, ta có thể vẽ được đặc trưng Stern-Volmer và xác định nồng độ dập tắt một nửa $C_{A1/2}$ cho chất màu RB trong hạt nano là $C_{A1/2} = 0,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Bán kính tới hạn của tương tác truyền năng lượng bức xạ cũng được xác định là $R_0 = 66,8 \text{ \AA}$.

Hiệu suất truyền năng lượng bức xạ tăng tỷ lệ với nồng độ RB và đạt tới 80,8 % ở nồng độ acceptor $C_{RB} = C_A = 0,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l và hằng số tốc độ truyền được xác định là $K_T = 0,81 \cdot 10^{11} \text{ (s}^{-1}\text{)}$. Các phân tích kết quả đo thời gian sống phát quang cho thấy cơ chế truyền năng lượng bức xạ đóng vai trò chủ yếu trong trường hợp này. Các giá trị $C_{1/2}$, R_0 và K_T chất màu RB trong hạt nano MTEOS trùng với các giá trị trên của RB trong mẫu màng PhTEOS.

4.7. Ứng dụng của hạt nano MTEOS trong đánh dấu vi khuẩn E.Coli



Hình 4.35. Ảnh chụp truyền qua (a) và huỳnh quang (b) của vi khuẩn *E.coli* gắn kết với hạt nano MTEOS chứa RB



Hình 4.36. Ảnh TEM của vi khuẩn *E.coli* gắn kết với hạt nano MTEOS chứa RB

Hạt nano MTEOS chứa chất màu RB (mẫu 2SB20) được dùng để đánh dấu vi khuẩn *E.coli O157:H7* do Viện Công nghệ Sinh học nuôi cấy. Hình 4.35 biểu diễn ảnh truyền qua và huỳnh quang của mẫu hạt nano MTEOS – *E.coli O157:H7* chụp trên kính hiển vi Olympus IX71 vật kính X100 NA 1,3. Huỳnh quang được kích thích bằng đèn thủy ngân 480 nm. Ảnh huỳnh quang cho thấy rõ hình các con vi khuẩn nhờ vào sự phát quang của các hạt nano MTEOS dưới ánh sáng kích thích. Vi khuẩn *E.coli O157:H7* đã được đánh dấu với tỷ lệ cao (~ 90 %).

Mẫu hạt nano gắn kết *E.coli O157:H7* được chụp ảnh TEM (hệ JEM 101), hình 4.36. Kết quả cho thấy các hạt nano được gắn kết trên bề mặt vi khuẩn *E.coli O157:H7* theo kiểu gắn kết không đặc hiệu. Đây là kết quả đầu tiên ở nước ta trong lĩnh vực ứng dụng đánh dấu vi khuẩn của hạt nano ORMOSIL chứa chất màu.

KẾT LUẬN

Đã đạt được mục tiêu đề ra của luận án: chế tạo thành công vật liệu rắn ORMOSIL chứa chất màu hữu cơ ứng dụng làm laser màu tích hợp và làm chất đánh dấu trong sinh học. Các kết quả nghiên cứu đã được kết luận ở cuối chương với những đóng góp mới của luận án là :

A- Màng mỏng:

1. Các màng mỏng ORMOSIL được chế tạo từ precursor là PhTEOS có kích thước 25 x 25 mm, độ dày khoảng $3 \div 5 \mu\text{m}$, độ gồ gề $1,3 \div 1,6 \text{ nm}$, chiết suất 1,58 và độ truyền qua $85 \div 95\%$ phù hợp với ứng dụng làm laser tích hợp. Quy trình chế tạo màng mỏng được xác định là tỷ lệ precursor : ethanol : nước = 1 : 2 : 2 (mol), thời gian ngưng tụ $15 \div 30$ phút và vận tốc trải màng $1200 \div 1500$ v/p. Các chất màu hữu cơ R B, R6G và PM567 đã được đưa vào màng mỏng PhTEOS.

2. Đã nhận được hiệu ứng laser bằng hiệu ứng truyền dẫn do khuếch đại. Hiệu suất laser đạt được với chất màu RB là 1,7 %, R6G là 1,1 % và PM567 là 0,8 %, đỉnh phổ laser tương ứng với các chất màu là 627 nm, 618,5 nm và 592,5 nm.

3. Lần đầu tiên nhận được hiệu ứng laser do truyền năng lượng trong màng mỏng PhTEOS giữa các chất màu PM567 và RB. Nhờ hiệu ứng truyền năng lượng, hiệu suất laser RB trong màng hỗn hợp PM567 và RB đã tăng tới 2,9 % so với 1,7 % trong màng pha RB đơn (tức là tăng 1,7 lần) với vùng phổ hoạt động mở rộng từ $611 \div 627 \text{ nm}$. Nồng độ, bán kính tới hạn và hằng số tốc độ truyền năng lượng tổng cộng của cặp chất màu PM567&RB trong màng mỏng PhTEOS được xác định là $C_{A1/2} = 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $R_0 = 73,8 \text{ A}^0$ và $K_T = 1,2 \cdot 10^{11} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ tương ứng.

B- Hạt nano:

4. Đã chế tạo thành công hạt nano ORMOSIL từ precursor MTEOS bằng phương pháp Stöber. Hạt chế tạo được có dạng cầu, phân tán đều trong nước, kích thước từ 20 nm đến 100 nm. Các chất màu hữu cơ R6G, RB tan trong nước và C540, PM567 không tan trong nước đã được đưa vào trong hạt nano thành công. Các chất màu hữu cơ phân tán ở dạng đơn phân tử trong các lỗ xốp của mạng nền của màng mỏng cũng như hạt nano. Nhờ sự bảo vệ của nền MTEOS nên các phân tử màu tránh được các tác động của môi trường và có độ bền quang cao hơn. Hiệu suất phát quang của chất màu trong nền rắn cũng được cải thiện. Sự giam giữ các phân tử chất màu trong mạng nền MTEOS làm giảm thiểu sự dập tắt huỳnh quang

do nồng độ cũng như sự biến đổi phổ dưới tác động của ánh sáng tử ngoại và môi trường.

Mỗi hạt nano chứa được từ vài chục (40 phân tử màu trong hạt kích thước $15 \div 20$ nm) đến hàng nghìn phân tử màu (3940 phân tử màu trong hạt kích thước $80 \div 100$ nm). Điều này dẫn đến độ chói của một hạt nano cao gấp hàng chục (36) đến hàng nghìn (5600) lần độ chói của một phân tử RB riêng biệt.

5. Quy trình chế tạo hạt nano silica được xác định là: cân đối tỷ lệ giữa các chất hoạt động bề mặt, precursor và xúc tác amine sao phản ứng thủy phân xảy ra trong môi trường pH ~ 4 và phản ứng ngưng tụ trong môi trường pH ~ 9 .

6. Lần đầu tiên nhận được hiệu ứng truyền năng lượng giữa cặp chất màu R6G và RB trong hạt nano MTEOS có kích thước 60 nm. Nhờ sự truyền năng lượng từ phân tử R6G, cường độ huỳnh quang của phân tử RB trong hỗn hợp đã tăng gấp 4 lần cường độ huỳnh quang của phân tử RB đơn có cùng nồng độ. Nồng độ, bán kính tới hạn và hằng số tốc độ truyền năng lượng của cặp chất màu R6G&RB trong hạt nano được xác định là $C_{A1/2} = 0,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $R_0 = 66,8 \text{ A}^0$ và $K_T = 0,81 \cdot 10^{11} (\text{s}^{-1})$. Các giá trị này trùng với giá trị các thông số truyền năng lượng của cặp chất màu PM567&RB trong màng mỏng PhTEOS.

7. Lần đầu tiên tại Việt Nam đã sử dụng các hạt nano MTEOS chế tạo được đánh dấu vi khuẩn *E.coli O157:H7* nuôi cấy tại Viện Công nghệ Sinh học. Bằng phương pháp gắn kết không đặc hiệu, các hạt nano gắn trên bề mặt vi khuẩn *E.coli* với hiệu suất 90 %. Kết quả cho thấy sau 6 tháng, hiệu suất gắn kết vẫn còn 70%.

CÁC CÔNG TRÌNH CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. V.T.T. Dương, N.T.H. Liên, P.B. Đức, Đ. Quyền, A.Brun, T.H.Nhung, V.T. Bích, *Nghiên cứu vật liệu quang học lai vô cơ - hữu cơ (Ormosil) bằng phổ dao động*, Hội nghị vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ IV, Núi Cốc, 2003, 140-144.

2. L.K. Sơn, V.X. Hòa, V.T.T. Dương, T.H. Nhung, M. Canva, H.Goudket, G. Rodier, N.Đ. Hung và A. Brun, *Hiệu ứng truyền năng lượng của cặp chất màu.*, Tuyển tập hội nghị vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ IV, Núi Cốc, 2003, 359-364.

3. H. Goudket, T.H. Nhung, M. Canva, E. Buntha, V.T.T. Duong, D.Nicolas, N.D. Hung, *Spectral-Luminescence and Integrated Lasing Properties of the Dye in Polymer Matrices*, The 9th Asia Pacific Physics Con., Ha Noi, 2004, 595-596.

4. T.H. Nhung, M. Canva, H. Goudket, E. Buntha, V.T.T. Duong, N.D. Hung, *Importance of Chromophore Environment on the Propagation of Laser Light in Polymer Matrices*, The 9th Asia Pacific Physics Con., Ha Noi, 2004, 639-640.
5. V.T.T. Duong, H.Q. Hung, L.N. Thiêm, N.T. Thành, T.H. Nhung, *Màng mỏng pha chất màu hữu cơ ứng dụng làm laser tích hợp*, Tuyển tập hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI, 2005, 313-316.
6. P. Long, L.H. Hai, V.T.T. Duong, T.H. Nhung, N.D. Hung, *Molecular Photonic Processes of Organics Dyes Used for Short Laser Pulse*, Fronties of Basic Science: Ha noi – Osaka, 2005, 317-318.
7. V.T.T. Duong, H.Q. Hung, L.N. Thiem, T.H. Nhung, *Synthesis and characterization of ormosil thin films, applications to intergrated lasers*, Fronties of Basic Science: Ha noi – Osaka, 2005, 347-348.
8. V.T.T. Duong, K.N. Đạt, N.T.H. Liên, N.X. Nghĩa, N.T.Thành, T.H. Nhung, *Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của màng mỏng ormosil*, Tuyển tập hội nghị Quang học Quang phổ lần thứ IV, 2006, Cần Thơ.
10. V.T.T. Duong, Đ.Q. Khánh, N.T. Nghĩa, T.Đ. Huy, N.Đ. Hoàng, T.T. Vân, N.T. Bình và N.Đ. Hưng, *Nghiên cứu sự truyền năng lượng trong hỗn hợp chất màu laser rắn bằng đo thời gian sống huỳnh quang với laser pico-giây*, Tuyển tập hội nghị vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ V, Vũng Tàu, 2007, 1047-1050.
11. V.T.T. Duong, D.Q.Hoa, N.T.H. Lien, N.T.Van, B.N.Hong, J.C. Brochon, T.H. Nhung, *Optical characterrization of dye doped in Silica nanospheres.*, Hội nghị quang học quang phổ toàn quốc lần thứ V, Nha Trang, 2008, 398-403.
12. V.T.T. Duong, N.T.H. Lien, N.T. Van, D.Q. Hoa, T.H. Nhung, *Synthesis and characterization of dye doped .*, Hội nghị APCTP – ASEAN Workshop on Adv. Mat. Sci. and Nano., Nha Trang, 2008.
13. V.T.T. Duong, D.Q. Hoa, N.H. Lien, T.H. Nhung, *Dye-Mixture doped in PhTEOS thin films: synthesis and optical properties*, Com. in Phy., Submitted 2010.
14. V.T.T. Duong, D.Q. Hoa, N.T. Van, N.T.H. Lien, B.N. Hong, J.C. Brochon, T.H. Nhung, *Synthesis and optical characterization of dye doped in ORMOSIL nanospheres for bioapplications*, Com. in Phy., Submitted 2010.
15. N.T.H. Lien, V.X. Hoa, V.T.T. Duong, T.K. Thuan, N.V. Tinh and T.H. Nhung, *Influence of synthesis conditions on optical properties of colloidal gold nano particles for biomedical applications*, Com. in Phy., Submitted 2010.