

ЗАЛЕЖНІСТЬ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ВІД ЇХНЬОЇ ФОРМИ

На сучасному етапі розвитку нанохімії важливу роль відіграє практичне застосування синтезованих наноматеріалів. Серед перспективних напрямів їхнього впровадження розглядається наносенсорика. Дослідження було проведене з метою покращення методики синтезу і подальшим використанням сенсору на складніших органічних об'єктах. У цій роботі представлені сенсорні властивості синтезованих наночастинок срібла сферичної, декаедричної та призматичної форми, а саме їх чутливість до зміни показника заломлення середовища в якому вони дисперговані. Встановлено, що при переході від сферичних наночастинок до декаедричних і далі до призматичних, стабілізованих полівінілпіролідом, плазмонна чутливість зростає від 285 нм/ОПЗ до 900 нм/ОПЗ.

Ключові слова: нанохімія, наночастинки срібла, показник заломлення, сенсори

1. Вступ.

Взаємодія між плазмонами наночастинок благородних металів і органічними речовинами призводить до виникнення значної кількості цікавих явищ, для яких у подальшому можна знайти широке технічне застосування.

Наночастинки благородних металів демонструють різноманітні властивості, що можуть бути виявлені за допомогою методу "Surface Plasmon Resonance". Поверхневі плазмони – це коливання електронного газу в металах. На відміну від поверхневих плазмонів, що виникають на межі металу з діелектриком, плазмони в металічних нанокристалах локалізовані і обмежені в наночастиці. Взаємодія між локалізованими плазмонами і органічними молекулами останнім часом викликає значний інтерес, оскільки вони є основою для розвитку і застосування великої кількості таких технік, як поверхнево підсилена спектроскопія Рамана, плазмон-підсилена флуоресценція, підсилення нелінійних оптичних сигналів, наномасштабні лазери, фотолітографія за допомогою плазмону, підсилене збирання сонячного світла і ультрачутливі хімічні та біологічні сенсори [1].

У роботі використано наступні методи дослідження: оптичну спектроскопію, рефрактометрію та математичні методи аналізу даних у програмному пакеті OriginLab.

Встановлення головних факторів, що визначають чутливість оптичних властивостей нанокристалів благородних металів до показника заломлення є важливим для повного усвідомлення потенціалу плазмонних сенсорних властивостей та подальшого їх

використання на більш складних органічних об'єктах.

Розрізняють три типи взаємодії між наночастинами металів та органічними молекулами. Перший тип – це взаємодія між плазмонами і молекулами, які не адсорбуються на поверхні наночастинок. Він лежить в основі сенсорики, яка ґрунтується на зміні показника заломлення. Другий тип – це плазмонно-молекулярний спряжений резонанс, який виникає, коли молекули сильно поглинають світло, близьке до енергії плазмонного резонансу. Спряження резонансів призводить до утворення гібридизованих і незв'язуючих станів. Третій тип виникає, якщо молекули здатні поглинати і випромінювати світло з енергією, близькою до енергії плазмонного резонансу. Завдяки цьому ефекту інтенсивність флуоресценції флуорофорів може бути значно підвищена в присутності нанокристалів металів [1-5].

Найбільш дослідженим є перший тип взаємодії металічних наночастинок з молекулами, що їх оточують. Так Ван Дайн (Duynе) і співавтори, використовуючи срібні наночастинки, першими розробили плазмонний біосенсор для детектування амілоїдів (amyloid), які відповідають за хворобу Альцгеймера [6]. Золоті наночастинки, нанесені на скляну підкладку, були використані для детектування гормону станозололу із пороговою концентрацією детектування пікомоль/л та можуть вважатися першими сенсорами на основі плазмонних частинок, які можна використати на практиці [7]. Сьогодні для детектування стрептавідину із межею виявлення 19 нМ використовуються біотин-функціоналізовані частинки золота [8].

Чутливість показника заломлення благородних металів є найважливішим параметром у визначенні сенсорної активності плазмонних частинок. Низку експериментальних і теоретичних досліджень було проведено для вивчення плазмонної чутливості наночастинок – в товщі розчину та в наночастиночній конфігурації [9-13]. Дослідження та теоретичні розрахунки показали, що чутливість показника заломлення змінюється при збільшенні власної довжини хвилі плазмонного резонансу, тобто при збільшенні розмірів та асиметрії частинок металів. Наприклад, наночастинки золота, які поглинають світло при 550 нм, мають чутливість 75 нм на одиницю показника заломлення, тоді як золоті нанокільця із максимумом поглинання при 1300 нм демонструють чутливість показника заломлення 880 нм на одиницю цього показника [13].

Метою роботи було дослідження сенсорних властивостей наночастинок срібла. Були поставлені наступні завдання:

1) За допомогою фотостимульованого синтезу одержати наночастинки срібла сферичної, призматичної та декаедричної [14] форми та зрозуміти їх взаємодію із органічними молекулами;

2) Встановити положення частоти плазмонного резонансу декаедричних, призматичних та сферичних нанокристалів срібла від показника заломлення середовища та порівняти її із значеннями для інших наноструктур [15].

Предметом дослідження була взаємодія коливаних вільних електронів (плазмонів) у металічних наночастинках із зовнішнім середовищем. Об'єктом – вплив показника заломлення на положення максимуму плазмонного поглинання наночастинок срібла сферичної, декаедричної та призматичної форм.

2. Методика експерименту

Перший етап експериментальної частини — синтез наночастинок. Він включає в себе приготування розчину сферичних наночастинок та ріст нанодекаедрів чи нанопризм із наносфер за три доби під дією синього чи червоного світла, відповідно, у спеціально сконструйованому нами опромінювачі на основі RGB-світлодіодів (рис. 1).

Опромінювач складається із 24 світлодіодів, розташованих таким чином, щоб світло від них фокусувалося на розчині.

Використовувалися RGB-діоди із довжиною хвилі 460 та 630 нм.

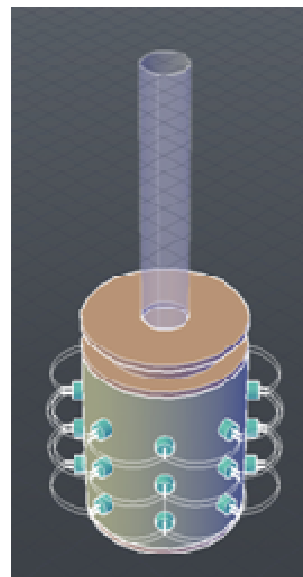


Рис. 1. Зображення радіального опромінювача для фотостимульованого синтезу наночастинок срібла.

Процес росту нанодекаедрів та нанопризм срібла відбувається у дві стадії. Після додавання відновника розчин набуває інтенсивного жовтого забарвлення, яке типове для сферичних наночастинок. При цьому у спектрі поглинання з'являється пік при довжині хвилі 410 нм. (Рис. 2, графік 1) Положення піку свідчить про те, що розмір частинок не перевищує 30 нм. Внаслідок тривалого опромінення синім світлом інтенсивність цього піку спадає, натомість виникає пік при довжинах хвиль 505-515 нм, що відповідає поперечному плазмонному резонансу в утворених декаедричних частинках. (Рис. 2, графік 2). А при опроміненні червоним світлом пік виникає при довжині хвиль 750-800 нм (Рис.3).

Зміна форми наночастинок відбувається за рахунок розхитування плазмону до амплітуди, співмірної із довжиною хвилі синього (червоного) світла, яка на певний момент часу створює тимчасовий диполь, зумовлюючи приєднання вільних іонів Ag^+ до наносфер. Таким чином утворюються частинки у вигляді нанодекаедрів (нанопризм). Процес росту припиняється, коли можливість утворення тимчасового диполя під дією хвилі синього (червоного) світла вичерпується.

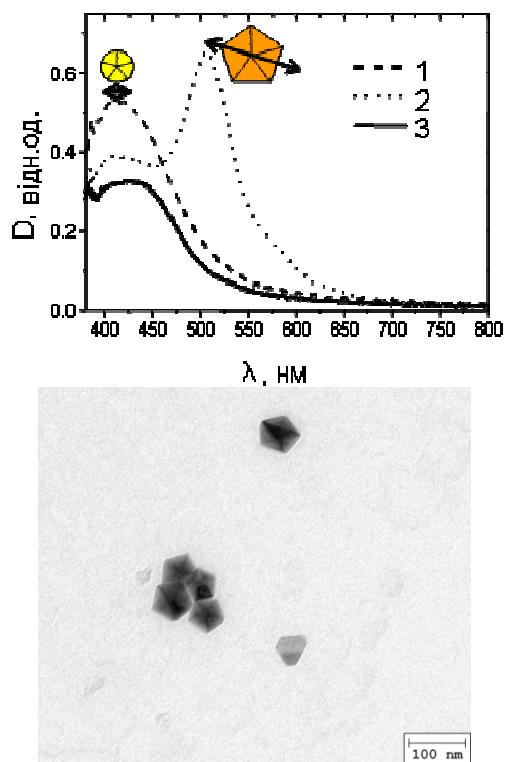


Рис. 2. (згори) Спектри поглинання розчинів наночастинок срібла до (1) та після (2) опромінення синім світлом. (3) – спектр контрольного (одержаного без опромінення) розчину. (Фігури показують, яким напрямком коливань відповідають смуги поглинання). (знизу) ТЕМ-зображення нанодекадрів [14].

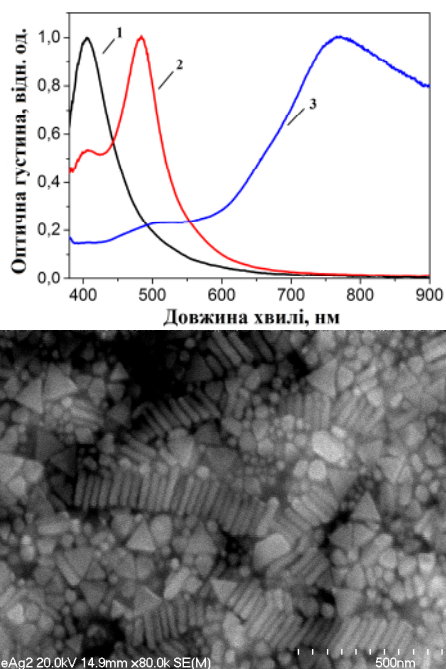


Рис. 3. (згори) Спектри поглинання розчинів наночастинок: сферичних (1), декадрічних (2), призматичних (3). Для усіх зразків було досліджено плазмонну чутливість. (знизу) СЕМ-зображення нанопризм.

Для перевірки сенсорних властивостей наночастинок срібла змінювали існуюче середовище на середовище з іншим показником заломлення. Використано розчини гліцерин-вода з наступними концентраціями (об'ємними частками гліцерину): 10%, 20% та 30%.

Показник заломлення кожного із приготовлених розчинів вимірювали за допомогою універсального рефрактометра УРЛ-1.

Вимірювання спектру поглинання досліджуваної системи проводили на спектрофотометрі OceanOptics USB-650 для кожної проби, а також для розчину наночастинок без додавання гліцерину.

Кожен експеримент проводився тричі, для побудови графіків та розрахунків плазмонної чутливості використовували середні значення.

Отримані обробляли за допомогою програмного пакету OriginLabOrigin 7.5, зокрема знаходили положення максимуму піка поглинання досліджуваних розчинів.

3. Обговорення результатів.

За отриманими експериментальними даними побудовано графіки залежності положення максимуму спектру поглинання розчинів наночастинок від концентрації гліцерину у досліджуваній системі. Типові спектри поглинання наночастинок срібла сферичної, декадрічної та призматичної форми у розчинах із різним показником заломлення зображені на рисунках 4-6 відповідно. Оскільки залежність батохромного зміщення частоти локалізованого поверхневого плазмонного резонансу від показника заломлення є лінійною для наночастинок срібла, які мають сферичну, декадрічну та призматичну форму, то можливим є використання наночастинок у якості сенсорів різного типу, зокрема тих, що реагують на зміну діелектричної сталої, або показника заломлення досліджуваного середовища.

Чутливість наночастинок згідно теорії Мі визначається наступним рівнянням:

$$E(\lambda) = \frac{24\pi^2 a^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln(10)} \left[\frac{\epsilon_i(\lambda)}{(\epsilon_r(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i(\lambda)^2} \right] \quad (1.1)$$

В рівнянні (1.1) $E(\lambda)$ - це величина екстинкції (сума поглинання та розсіювання), a - радіус металічної наночастинок, ϵ_m - діелектрична стала середовища, що оточує частинку (ϵ_m - додатне, дійсне число, яке не

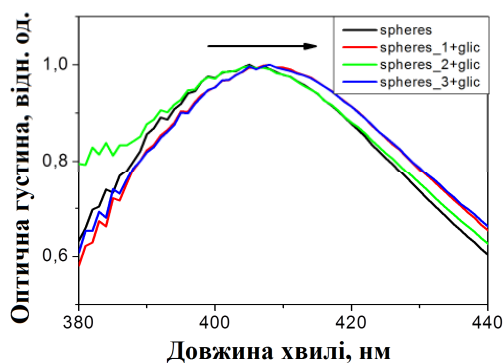


Рис. 4. Спектри поглинання наносфер срібла в системі гліцерин-вода із показниками заломлення 1- 1,334 та 2 - 1,341.

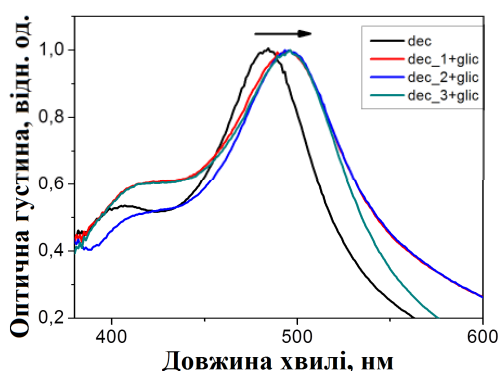


Рис. 5. Спектри поглинання нанодекаєдрів срібла в системі гліцерин-вода із показниками заломлення 1- 1,334 та 2 - 1,341.

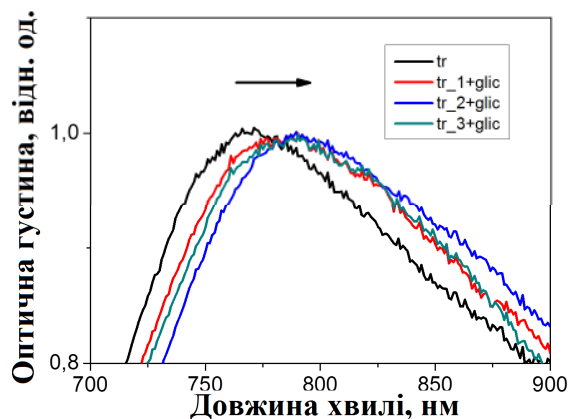


Рис. 6. Спектри поглинання нанопризм срібла в системі гліцерин-вода із показниками заломлення 1- 1,334 та 2 - 1,341.

залежить від довжини хвилі), λ – довжина хвилі падаючого світла, ϵ_r – уявна частина діелектричної функції металічної наночастинки, i ϵ_r – дійсна складова діелектричної функції. Максимум ЛППР виникає тоді, коли ϵ_r мале, і $\epsilon_r = -2 \epsilon_m$. Для несферичних частинок рівняння 1.1. набуває такого вигляду, що

ЛППР виникає, коли $\epsilon_r = -\chi \cdot \epsilon_m$. Фактор χ враховує форму наночастинки і є функцією форм-фактору наночастинки. Для певної зміни в локальному діелектричному оточенні χ визначає чутливість наночастинок (чим більше співвідношення χ , тим вища чутливість). Для сферичних частинок $\chi = 2$ але сильно зростає при зміні співвідношення лінійних розмірів наночастинок.

Побудова залежності положення максимуму поглинання від показника заломлення дозволяє встановити плазмонну чутливість наночастинок срібла різної форми. Її можна визначити, описавши кожен із серій експериментальних точок за допомогою функції лінійної регресії виду $y = kx + b$, де y – це положення максимуму поглинання, x – показник заломлення середовища, b – вільний доданок. Узагальнені результати проведених експериментів зображені на рис. 7.

Очікувано, що збільшення кількості поляризованих зарядів навколо нанокристалів призведе до сильнішого екранування кулонівської сили притягання і, відповідно, до зростання батохромного зміщення плазмонного резонансу. Кількість поляризаційних зарядів визначається розповсюдженням локального електромагнітного поля навколо нанокристала і поляризаційної здатності нанокристалів. Ці два фактори визначаються природою матеріалу (Au, Ag, Cu, Na), розміром і формою металічних наночастинок. Можна очікувати, що показник чутливості сильно залежить від цих параметрів.

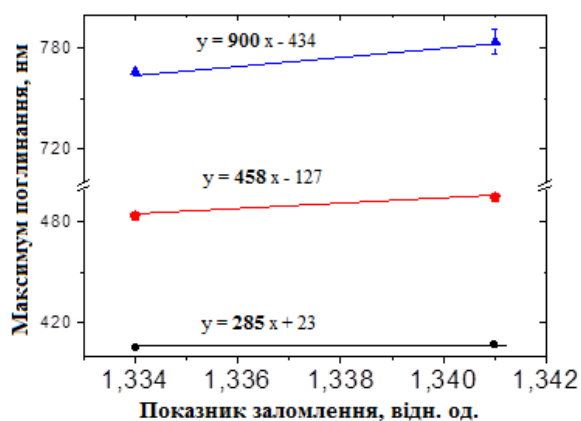


Рис. 7. Положення максимумів поглинання суспензій наночастинок Ag різної форми: 1 – сферичної, 2 – декаєдричної, 3 – призматичної. Цифри над прямими графіку – плазмонні чутливості кожної із серій.

На рисунку 7 видно, що при переході від сферичних наночастинок до декаедричних і далі до призматичних, стабілізованих полівінілпіролідом, плазмонна чутливість зростає від 285 нм/ОПЗ до 900 нм/ОПЗ. Це пов'язано як з більшою площею поверхні, що контактує з розчинником (у випадку великих наночастинок), так і з тим фактом, що сильніше поглинання ними світла просто збільшує показник заломлення або діелектричну проникність середовища навколо металічних нанокристалів. Як наслідок, більше індукованих поляризованих зарядів будуть скупчуватись навколо нанокристалів під дією зовнішнього електромагнітного збудження, що веде до збільшення екранування кулонівської сили, яка діє на вільні електрони в металічних нанокристалах. Зменшення зворотної сили призводить до збільшення «червоного» зміщення енергії локалізованого плазмонного резонансу.

4. Висновки

В результаті роботи одержано наступні висновки:

1. За допомогою фотостимульованого синтезу в присутності полівінілпіролідону одержано наночастинок срібла сферичної, декаедричної та призматичної форми із плазмонним резонансом при 405 нм, 484 нм та 766 нм відповідно.
2. Встановлено, що зі збільшенням довжини хвилі плазмонного резонансу плазмонна чутливість зростає. Найбільшою чутливістю (900 нм/одиночку показника заломлення) володіють трикутні нанопризми.
3. Охорона навколишнього середовища, лікування та клінічна діагностика, враховуючи їх швидкий розвиток, потребують недорогих, мобільних, мініатюрних та надчутливих датчиків. Одним із способів створення таких систем є використання чутливості плазмонного резонансу наночастинок металів до показника заломлення середовища. Як свідчать результати нашої роботи, перспективним матеріалом для таких сенсорів є нанопризми срібла.

Подяка

This research is based on the work partially supported by a grant from the U.S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF Global) (Grant agreement UKC2-7071-CH-12), State Agency on Science, Innovation and

Informatization of Ukraine (Grant agreement M/148-2013), and State Fund of Fundamental Research (Grant agreement GP/F49/151).

Література

1. Chen H. Plasmon—molecule interactions/ Chen H., Ming T., Zhao L., Wang F., Sun L.-D., Wang J., Yan C.-H./ *Nanotoday*. — 2010. — V.5. — P. 494-505.
2. J.J. Mosk. Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles/ Mosk J.J., Smith D.R., Shultz S., *Nano Lett.* — 2003. — V.3. — P. 485-491.
3. Wiederrecht G. P. Coherent Coupling of Molecular Excitons to Electronic Polarizations of Noble Metal Nanoparticles/ Wiederrecht G. P., Wurtz G. A., and Hranisavljevic J. // *Nano Lett.* — 2004. — V.4. — P. 2121-2125.
4. Wurtz G.A. Molecular Plasmonics with Tunable Exciton—Plasmon Coupling Strength in J-Aggregate Hybridized Au Nanorod Assemblies/ Wurtz G.A., Evans P.R., Henden W., Atkinson R., Dickson W., Pollard R.J., et al.// *Nano Lett.* — 2007. — V.7. — P. 1297-1303.
5. Fofang N.T. Plexcitonic Nanoparticles: Plasmon—Exciton Coupling in Nanoshell—J-Aggregate Complexes/ Fofang N.T., Park T.-H., Neumann O., Mirin N.A., Nordlander P., Halas N.L.// *Nano Lett.* — 2008. — V. 8. — P. 3481-3487.
6. Haes A. J. Detection of a Biomarker for Alzheimer's disease from Synthetic and Clinical Samples using a Nanoscale Optical Biosensor/ Haes A. J., Chang L., Klein W. L., and Van Duyne R. P. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005.— V.127. — P. 2264-2271.
7. M.P.Kreuzer. Quantitative detection of doping substances by a localised surface plasmon sensor / Kreuzer M.P., Quidant R., Badenes G., Marco M.-P.// *Biosensors and Bioelectronics*. — 2006. — V.21. — P. 1345-1349.
8. Marinacos S.M., Plasmonic Detection of a Model Analyte in Serum by a Gold Nanorod Sensor/ Marinacos S. M., Chen S., and Chilkoti A. / *Analytical Chemistry*. — V. 79. — 2007. — P. 5278-5283.
9. Yang J. Organic solvent dependence of plasma resonance of gold nanorods: A simple relationship / Yang J., Wu J.-C., Wang J.-K., Chen C.-C. // *Chem. Phys. Lett.* — 2005. — V. 416. — P. 215-219.

10. Rashke G. Gold Nanoshells Improve Single Nanoparticle Molecular Sensors/ Rashke G., Brogl S., Sucha A.S., Rogach A.L., Klar T.A., Feldmann J., et al., Nano Lett. — 2004 — V. 4. — P. 1853-1857.
11. Sherry L.J. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes/ Sherry L.J., Chang S.-H., Schatz G.C., Van Duyne R.P., Wiley B.J., Xia X.Y.// Nano Lett. — 2005 — V. 4. — P. 2034-2038.
12. R. Bukasov Highly Tunable Infrared Extinction Properties of Gold Nanocrescents / Bukasov R., Shumaker-Perry J.R. // Nano Lett. — 2007. — V. 7. — P. 1113–1118
13. N. Nath. A Colorimetric Colloidal Gold Sensor To Interrogate Biomolecular Interactions In Real-Time On A Surface / Nath N., Chilkoti A. // Anal. Chem. — 2002. — № 74. — P.504-509.
14. Іліка А.І. Фотостимульоване відновлення йонів Аргентуму з утворенням декаедричних наночастинок. / А.І.Іліка, І.А.Чікірка, Ю.Б. Халавка // Наук. вісник ЧНУ. — 2011. — Вип. 555: Хімія. — С. 40-43.
15. Khalavka Y. Synthesis of Rod-Shaped Gold Nanorattles with Improved Plasmon Sensitivity and Catalytic Activity / Y. Khalavka, J. Becker, C. Sonnichsen // J. Am. Chem. Soc. — 2009. — V. 131, 5. — P. 1871-1875.

Summary

Grigel V.A., Goncharuk D.O., Burkut V.I., Khalavka Y.B., Tynkevych O.O.

THE DEPENDENCE OF THE SENSING PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES FROM THEIR FORM

Practical application of synthesized nanomaterials plays an important role in the present state of the development of nanochemistry. Sensitivity is considered among the promising areas of their implementation. Research has been conducted to improve methods of the experiment and the subsequent use of the sensor to more complex organic objects. This study presents the sensing properties of synthesized silver nanoparticles of the spherical, decahedral and triangular shapes, namely their sensitivity to changes in the refractive index of the medium in which they are dispersed.

Established that during the transition from spherical nanoparticles to decahedral and then to prismatic, stabilized by poly (vinyl-pyrrolidone), plasmon sensitivity increases from 285 nm / refractive index unit to 900 nm / refractive index unit.