

Влияние диэлектрических свойств среды на оптические свойства заключенных в ней наночастиц золота

С.О. Черкасова, А.П. Будник, А.В. Солдатов

*Международный Исследовательский Центр «Интеллектуальные материалы»,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

Аннотация: В данной работе были получены и охарактеризованы образцы, содержащие наночастицы (НЧ) золота, распределенные в жидкой (водный раствор) и твердой (пористое силикатное стекло и поливинилпирролидон) оптически прозрачных средах. Размер и форма НЧ оценены из снимков электронной просвечивающей микроскопии (ПЭМ), а оптические свойства – по УФ-Вид спектрам. Показано влияние формы частиц и диэлектрической постоянной среды на положение и профиль плазмонного резонанса (ПР).
Ключевые слова: золотые наночастицы, коллоидный раствор, полимер, пористое стекло.

Введение

Уникальные оптические свойства НЧ золота определяются эффектом ПР, вызывая большой исследовательский интерес [1-3]. Теоретическое описание ПР для металлических сфер малого радиуса было проведено немецким физиком Густавом Ми [4]. Под действием электрического поля волны света происходит коллективное смещение электронов проводимости, описываемое в терминах поляризуемости металла, α , как [2]:

$$\alpha(\omega) = 3\epsilon_m V_{NP} \frac{\epsilon(\omega) \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}, \quad (1)$$

где ω – угловая частота волны света, ϵ_m – диэлектрическая константа непоглощающей среды ($\text{Im}[\epsilon_m] = 0$), V_{NP} – объем НЧ, $\epsilon(\omega)$ – частотно-зависимая комплексная диэлектрическая функция металла, $\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega)$.

Условие ПР выполняется, когда $\text{Re}[\epsilon(\omega)] \approx -2\epsilon_m$ [2]. Очевидно, что на положение, форму и ширину пика поглощения ПР золотых НЧ влияют не только их размеры и форма, но и диэлектрические свойства среды, в которой они распределены [5]. Ранее нами было показано [6, 7], что золотые НЧ стабилизированные в оптически прозрачной среде (как жидкой, так и твердой) являются удобной моделью для спектральных исследований. УФ-

Вид спектры позволяют проанализировать свойства модели через профиль полосы ПР.

В данной работе сравниваются оптические свойства золотых НЧ в жидкой и твёрдой (неорганической и полимерной) оптически прозрачных средах. В качестве жидкой среды был взят водный раствор с $\varepsilon_m = 1,7$. Твёрдой средой выступали пористое силикатное стекло с $\varepsilon_m = 3,9$ и водорастворимый полимер поливинилпирролидон (PVP) с $\varepsilon_m = 2,3$.

Эксперимент

Коллоидный раствор НЧ золота AuNPs@H₂O (см. Рис. 1а) был получен путем восстановления тетрахлороаурата водорода цитратом натрия (молярное отношение Au:Cit = 1:6) по методу Туркевича [8]. Композит из золотых НЧ в стекле AuNPs@SiO₂ (Рис. 1б) был получен комбинацией методов Туркевича и золь-гель синтеза [7]. Композит из золотых НЧ в PVP AuNPs@PVP (Рис. 1с) был получен функционализацией полимером частиц коллоидного раствора (5 мг PVP к 20 мл раствора золотых НЧ) согласно [9].



Рис. 1. – Фотоснимки образцов AuNPs@H₂O (а), AuNPs@SiO₂ (б), AuNPs@PVP (с)

Оптические спектры регистрировались на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu) с шагом 2 нм в геометрии пропускания в стандартных кварцевых 10 мм кюветах. Для получения снимков просвечивающей электронной

микроскопии (ПЭМ) использовался микроскоп G2 Spirit BioTWIN (Теснаи) с ускоряющим напряжением 80 кВ.

Результаты и обсуждения

На Рис. 2 представлены фотографии ПЭМ образцов и гистограммы распределения по размерам золотых НЧ. В высушенном AuNPs@H₂O (Рис. 2а) видны НЧ золота округлой формы со средним диаметром $d = 17$ нм. Снимок AuNPs@SiO₂ (Рис. 2б) содержит микрочастицы стекла и золотые НЧ со средним $d = 27$ нм. На изображении AuNPs@PVP (Рис. 2с) виден микроблок полимера с НЧ золота средним $d = 16$ нм.

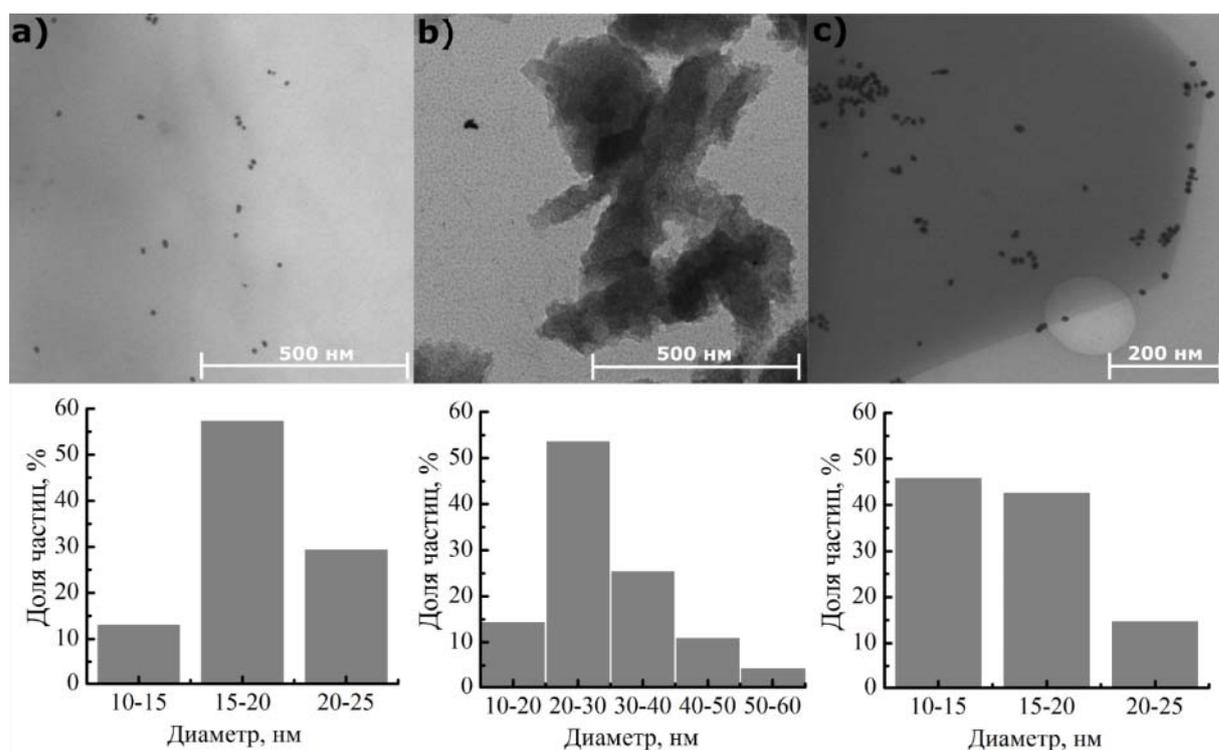


Рис. 2. – ПЭМ снимки образцов AuNPs@H₂O (а), AuNPs@SiO₂ (б) и AuNPs@PVP (с) с распределением золотых НЧ по размерам

Оптические спектры образцов представлены на Рис. 3а. Расположение максимумов поглощения и форма спектров образцов AuNPs@H₂O и

AuNPs@PVP близки, соответствуя типичному спектру ПР коллоидных НЧ золота размером ~ 20 нм [10]. Спектр AuNPs@SiO₂ уширен и смещен к красной области на ~ 15 нм, соответствуя большему среднему размеру НЧ в образце. Как видно из врезки на Рис. 3а, с ростом величин ε_m и d , положение максимума ПР смещается нелинейно; проходящая кривая описывается квадратичным полиномом ($y = 525,3 - 2,95x + 1,99x^2$). На Рис. 3б даны нормализованные спектры поглощения с вычитанием базовой линии. Анализ их формы проведен аппроксимацией гауссианами, результаты представлены в Табл. 1 и показаны на Рис. 3с-е. Форма полосы ПР для AuNPs@H₂O и AuNPs@PVP является несимметричной, и включает в себя два спектральных вклада (Полосы 1 и 2 в Табл. 1), что поясняется отклонением НЧ от сферической формы [10]. Положение полосы ПР определяется величиной $\varepsilon_r(\omega)$, а наблюдаемая разница связана со значениями ε_m для воды и PVP. Для AuNPs@SiO₂ наблюдается хорошее совпадение полосы поглощения и аппроксимирующего гауссиана, указывая на сферические частицы. Полная ширина на полувысоте (FWHM) пика ПР зависит от $\varepsilon_i(\omega)$, и имеет близкие значения для соответствующих полос поглощения, что объясняется одной природой металла (золото) во всех исследуемых образцах.

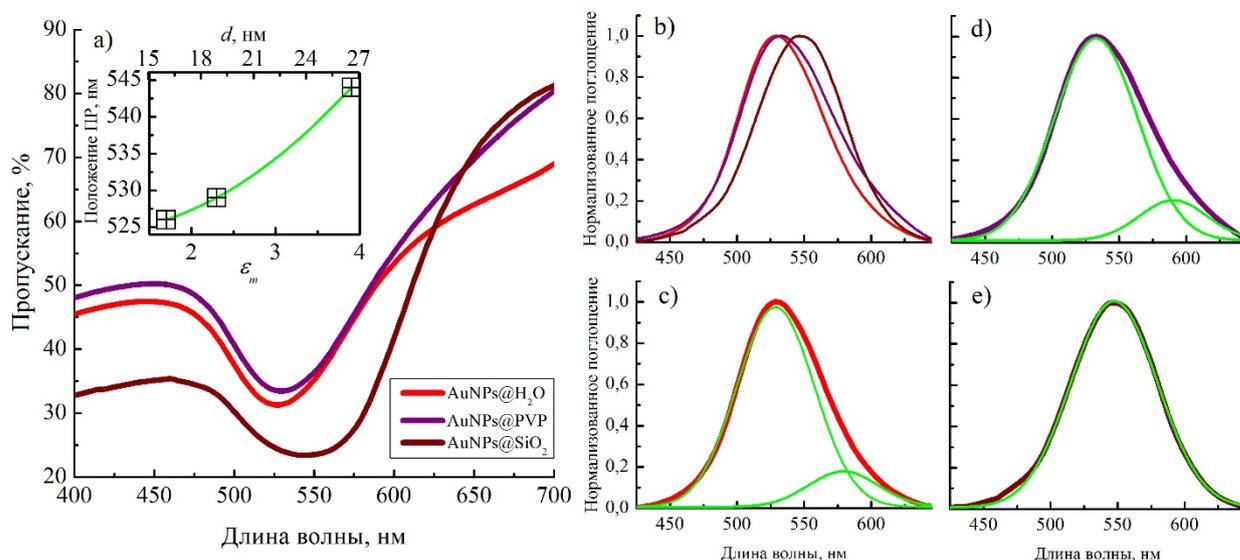


Рис. 3. – УФ-Вид спектры трёх образцов с зависимостью пика ПР от ε_m и d (a), нормализованные спектры (b), результаты аппроксимации полосы ПР гауссианами для AuNPs@H₂O (c), AuNPs@SiO₂ (d) и AuNPs@PVP (e)

Таблица 1. Результаты анализа полос ПР образцов с золотыми НЧ

| Образец | Полоса 1, нм | FWHM*1, нм | Полоса 2, нм | FWHM*2, нм |
|------------------------|--------------|------------|--------------|------------|
| AuNPs@H ₂ O | 528 | 57,5 | 579 | 50,5 |
| AuNPs@SiO ₂ | 547 | 64,5 | - | - |
| AuNPs@PVP | 532 | 62,1 | 590 | 52,1 |

*FWHM – full width at half maximum (полная ширина на полувысоте)

Выводы

Проведен синтез трёх образцов золотых НЧ, окруженных оптически прозрачными средами с различной диэлектрической проницаемостью. Близость средних размеров НЧ золота (по ПЭМ) позволяет соотнести особенности их оптических свойств (по УФ-Вид спектрам) с величиной среднего размера НЧ, отклонением от сферичности НЧ и величиной диэлектрической проницаемости среды. Полученные образцы также имеют практическую значимость для различных применений [1]. В частности, коллоидный раствор золотых НЧ, как и PVP-покрытые частицы применяются в биомедицинских исследованиях [11], а композиты золотых НЧ в пористом стекле интересны для фотоники и сенсорики [12].

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Договора No.213.01-09/2014-04П о выделении гранта Правительства РФ.

Литература

1. Daniel M.C., Astruc D. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology // Chem. Rev. 2004. №104. pp. 293-346.



2. Amendola V., Pilot R., Frascioni M., Maragò O.M., Iatì M.A., Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review, *J. Phys.: Condens. Matter* // 2017. №29. 48 p.
 3. Сучкова С.А., Положенцев О.Е., Смоленцев Н.Ю., Гуда А.А., Мазалова В.Л., Граф К., Рюль Э., Щербаков И.Н., Солдатов А.В. Функционализация наночастиц золота длинноцепочечными тиол- и аминокислотными лигандами: исследование локальной атомной и электронной структуры связи лиганд-золото // *Инженерный вестник Дона*. 2013. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1868.
 4. Mie G. A contribution to the optics of turbid media, especially colloidal metallic suspensions // *Ann. Phys.*, 1908. №330. pp. 377-445.
 5. Noguez C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment // *J. Phys. Chem. C*. 2007. №111. pp. 3806-3819.
 6. Черкасова С.О., Будник А.П. Синтез и диагностика пористого стекла с частицами золота // *Инженерный вестник Дона*. 2016. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2016/3750.
 7. Budnyk A.P., Cherkasova S.O., Damin A. One-pot sol-gel synthesis of porous silica glass with gold nanoparticles // *Mend. Com.* 2017. №27. pp. 531-534.
 8. Turkevich J., Stevenson P., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discuss. Faraday Soc.* 1951. №11. pp. 55-75.
 9. Chen L., Peng Y., Wang H., Gao Zh., Duan Ch. Synthesis of Au@ZIF-8 single- or multi-core-shell structures for photocatalysis // *Chem. Commun.*, 2014. №50. pp. 8651-8654.
 10. Liz-Marzan L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles // *Langmuir*. 2006. №22. pp. 32-41.
 11. Dykman L., Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives // *Chem.Soc.Rev.*, 2012. №41. pp. 2256-2282.
-



12. Hodak J. H., Henglein A., Hartland G. V. Photophysics of Nanometer Sized Metal Particles: Electron-Phonon Coupling and Coherent Excitation of Breathing Vibrational Modes // J. Phys. Chem. B. 2000. №104. pp. 9954-9965.

References

1. Daniel M.C., Astruc D. Chem. Rev. 2004. №104. pp. 293-346.
2. Amendola V., Pilot R., Frasconi M., Maragò O.M., Iati M.A., J. Phys.: Condens. Matter. 2017. №29. 48 p.
3. Suchkova S.A., Polozhencev O.E., Smolencev N.Ju., Guda A.A., Mazalova V.L., Graf K., Rjul' Je., Shherbakov I.N., Soldatov A.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus). 2013. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1868.
4. Mie G., Ann. Phys., 1908. №330. pp. 377–445.
5. Noguez C. J. Phys. Chem. C. 2007. №111. pp. 3806-3819.
6. Cherkasova S.O., Budnyk A.P. Inženernyj vestnik Dona (Rus). 2016. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2016/3750.
7. Budnyk A.P., Cherkasova S.O., Damin A. Mend. Com. 2017. №27. pp 531-534.
8. Turkevich J., Stevenson P., Hillier J. Discuss. Faraday Soc. 1951. №11. pp. 55-75.
9. Chen L., Peng Y., Wang H., Gua Zh., Duan Ch. Chem. Commun., 2014. №50. pp. 8651-8654
10. Liz-Marzan L. M. Langmuir. 2006. №22. pp. 32-41.
11. Dykman L., Khlebtsov N. Chem.Soc.Rev., 2012. №41. pp. 2256-2282.
12. Hodak J. H., Henglein A., Hartland G. V. J. Phys. Chem. B. 2000. №104. pp. 9954-9965.