

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 54.057, 535

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ В БЛИЖНЕМ ПОЛЕ СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Бессонова Ирина Сергеевна, студент, направление подготовки 03.03.03 Радиофизика, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: iren.bessonova@mail.ru

Научный руководитель: **Налбандян Виктор Меружанович**, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры радиофизики и электроники, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: nalband1@yandex.ru

Аннотация. Гибридные наноструктуры представляют особый интерес в разработке биосенсоров, оптических датчиков, солнечных фотоэлементов, приборов нанофотоники. Целью работы являлось исследование влияния слоистых наночастиц на люминесценцию молекул красителя родамина 6Ж в водном растворе. Разработана модифицированная методика получения слоистых наночастиц разного радиуса без связующих компонентов. Синтезирован стабильный коллоидный раствор наночастиц серебра, покрытых диэлектрическим слоем из диоксида кремния. Изменение концентрации тетраэтоксисилана в растворе позволило получить наночастицы с разной толщиной оболочки. Полученные слоистые наночастицы могут быть использованы для создания спазеров. Обнаружено, что слоистые наночастицы в растворе красителя более эффективно усиливают флуоресценцию молекул, чем однородные наночастицы серебра. Постепенное повышение концентрации наночастиц в растворе приводит к тушению люминесценции.

Ключевые слова: слоистые наночастицы, коллоидный раствор, спазер, локализованный плазмон, люминесценция.

Для цитирования: Бессонова И. С. Исследование спектров люминесценции молекул в ближнем поле слоистых металлических наночастиц // Шаг в науку. – 2024. – № 4. – С. 11–19.

STUDY OF LUMINESCENCE SPECTRA OF MOLECULES IN THE NEAR FIELD OF LAYERED METAL NANOPARTICLES

Bessonova Irina Sergeevna, student, training program 03.03.03 Radiophysics, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: iren.bessonova@mail.ru

Research advisor: **Nalbandyan Viktor Meruzhanovich**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Radiophysics and Electronics, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: nalband1@yandex.ru

Abstract. Hybrid nanostructures are of particular interest in the development of biosensors, optical sensors, solar photovoltaic cells, and nanophotonics devices. The aim of the work was to study the effect of layered nanoparticles on the luminescence of rhodamine 6G dye molecules in an aqueous solution. A modified technique for producing layered nanoparticles of different radii without binding components has been developed. A stable colloidal solution of silver nanoparticles coated with a dielectric layer of silicon dioxide has been synthesized. A change in the concentration of tetraethoxysilane in solution made it possible to obtain nanoparticles with different shell thicknesses. The resulting layered nanoparticles can be used to create spasers. It was found that layered nanoparticles in a dye solution enhance

the fluorescence of molecules more effectively than homogeneous silver nanoparticles. A gradual increase in the concentration of nanoparticles in the solution leads to the quenching of luminescence.

Key words: layered nanoparticles, colloidal solution, spaser, localized plasmon, luminescence.

Cite as: Bessonova, I. S. (2024) [Study of luminescence spectra of molecules in the near field of layered metal nanoparticles]. *Shag v nauku* [Step into science]. Vol. 4, pp. 11–19.

Введение

В настоящее время исследование оптических свойств гибридных наноструктур представляет особый интерес в разработке биосенсоров, оптических датчиков, солнечных фотоэлементов, приборов нанопотоники. Коллоидные наночастицы (НЧ), покрытые диоксидом кремния, представляют собой класс материалов, широко используемых во многих областях коллоидной науки и материаловедения. Причем оболочки из кремния не только повышают коллоидную стабильность, но и контролируют расстояние между частицами за счет толщины оболочки.

Недавно был опубликован ряд исследований по прямому нанесению кремниевого покрытия на коллоидные частицы металла [4; 9]. Этот процесс обычно включает катализируемый аммиаком гидролиз и конденсацию молекул тетраэтоксисилана (TEOS). Однако прямое применение этого метода для покрытия наночастиц серебра сопряжено со многими трудностями, такими как низкое химическое сродство серебра к кремнию, быстрое окисление и агрегация серебра [2]. Малвани и его коллеги [10] синтезировали наночастицы Ag, покрытые диоксидом кремния, с использованием силанового связующего агента (например, 3-аминопропилтриметоксисилана, APS). Вместо силанового связующего агента Graf C. и др. [5] использовали поливинилпирролидон в качестве грунтовки и модифицированные наночастицы Ag. Метод был более быстрым, но на однородность и гладкость кремниевого покрытия влияла длина звеньев полимера. Кобаяши и др. [8] разработали более эффективный метод нанесения покрытия на наночастицы серебра без силанового связующего агента. Хан и др. [6] сообщили о методе обратной микроэмульсии для покрытия наночастиц Au и Ag.

В данной работе приводится новый модифицированный метод синтеза слоистых наночастиц, преимуществом которого является простота и отсутствие связующего агента.

Используемые вещества и оборудование

Для синтеза растворов наночастиц использовались следующие материалы: очищенная деионизированная вода (H_2O), водный раствор нитрата серебра ($AgNO_3$), водный раствор цитрата натрия ($Na_3C_6H_5O_7$), водный раствор борогидрида натрия ($NaBH_4$), раствор тетраэтоксисилана ($(C_2H_5O)_4Si$), этиловый спирт (C_2H_5OH), водный аммиак (NH_4OH).

Для синтеза и исследования полученных растворов наночастиц применяли оборудование: электронные весы HR-60, обеспечивающие высокую точность измерений; магнитная мешалка со встроенным нагревателем Heidolph MR Hei-Standard; анализатор размеров частиц Photocor Compact-Z Particle size analyzer; спектрофотометр T70 UV/VIS; твердотельный импульсный Nd:YAG лазер LQ529 с длиной волны излучения 532 нм; миниатюрный спектрометр УФ-БИК ВМ-6002А-11.

На основе работы [1] нами были синтезированы серебряные НЧ по двум методам: цитратному и борогидридному, а синтез слоистых НЧ из серебряного ядра и оболочки из диоксида кремния – по модифицированной методике на основе работ [3; 7].

Синтез серебряных наночастиц цитратным методом

В стеклянную колбу добавлены 100 мл H_2O и 1 мл $AgNO_3$ с концентрацией $C = 50$ мМ. Данный раствор ($H_2O + AgNO_3$) перемешивался и доводился до кипения. В кипящий раствор добавлено 1,5 мл цитрата натрия ($C = 80$ мМ), который продолжал перемешиваться и кипятиться в течение 15 минут. За это время бесцветный раствор постепенно менял окраску до насыщенного опалесцирующего-желтого, как показано на рисунке 1. Такой цвет раствора означает, что образовались наночастицы серебра. Раствор оставлен на сутки в холодильнике. По истечении суток раствор был однородный и без осадка. На спектрофотометре измерен спектр поглощения коллоидного раствора НЧ серебра, максимальная длина поглощения составила $\lambda_{max} = 421$ нм, как показано на рисунке 2. Измерен радиус НЧ на Photocor, который составил 33 нм.

Синтез серебряных наночастиц борогидридным методом

В стеклянную колбу добавлены 60 мл водного раствора $NaBH_4$ с концентрацией $C = 2$ мМ. Затем колба с раствором была помещена в морозильную камеру для заморозки до 0 °С. Холодный раствор $NaBH_4$ был поставлен на магнитную мешалку. В процессе перемешивания раствора $NaBH_4$ по капле в секунду добавлялось 10 мл раствора $AgNO_3$ с концентрацией $C = 1$ мМ. Получившийся раствор $NaBH_4 + AgNO_3$ продолжал перемешиваться 15 минут, постепенно он менял окраску до ярко-желтого цвета.



Рисунок 1. Коллоидный раствор наночастиц серебра, синтезированный цитратным методом
Источник: разработано автором

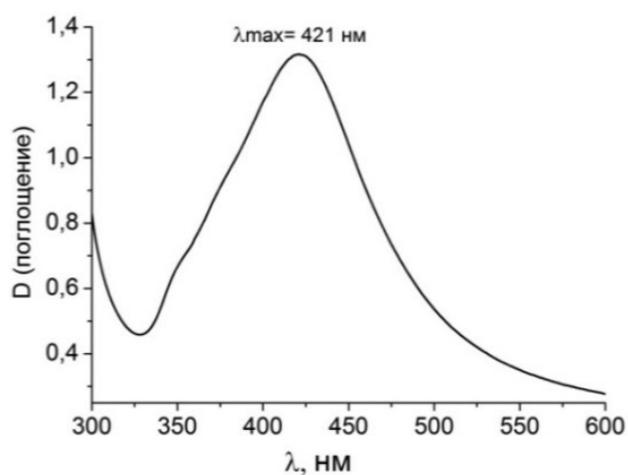


Рисунок 2. Спектр поглощения наночастиц серебра
Источник: разработано автором

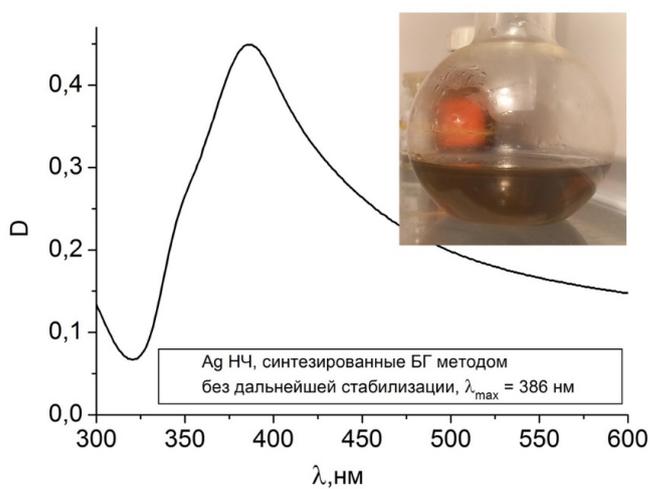


Рисунок 3. НЧ без стабилизации
Источник: разработано автором

Раствор был разделен на 2 равные части, один раствор был оставлен без изменения, а в другой раствор был добавлен 1 мл стабилизатора ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) с концентрацией $C = 80$ мМ, разбавленный в воде 1:9. Оба раствора были поставлены на сутки в холодильник.

Было замечено, что раствор без стабилизации быстро потемнел в цвете, НЧ стали коагулироваться и выпадать в осадок. А коллоидный раствор со стаби-

лизацией остался без изменений – однородным, это говорит о том, что наночастицы сформировались, и не продолжили расти. Измерен спектр поглощения двух коллоидных растворов НЧ серебра, максимальная длина поглощения составила $\lambda_{\text{max}} = 386$ нм, как показано на рисунке 3, $\lambda_{\text{max}} = 392$ нм, как показано на рисунке 4.

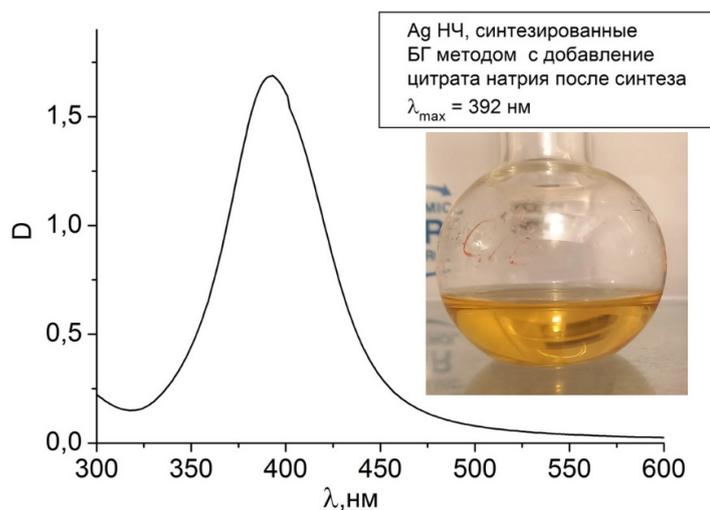


Рисунок 4. НЧ со стабилизацией
Источник: разработано автором

Синтез слоистых наночастиц из металлического ядра (цитратный метод) и диэлектрической оболочки

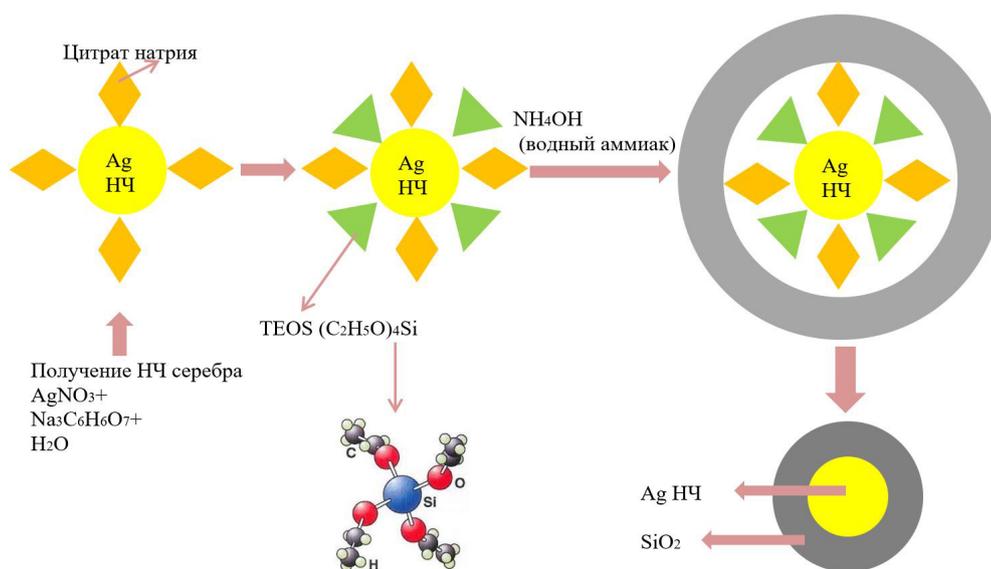


Рисунок 5. Схема синтеза слоистых НЧ из серебряного ядра и кремнеземной оболочки
Источник: разработано автором

Для образования слоистых наночастиц был установлен определенный порядок добавления веществ. Перемешивание всех компонент проводилось по следующей цепочке: 1) коллоидный раствор НЧ AgNO_3 , полученный цитратным методом, 2) TEOS, 3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 4) водный аммиак NH_4OH . Было замечено, что раствор TEOS всплывает на поверхность отдельной фракцией, именно по этой причине необходимо долго перемешивать раствор, чтобы TEOS гидролизовался в присутствии катализатора аммиака и прореагировал с НЧ серебра, конденсировав на ней в виде оболочки. Для формирования диэлектрической оболочки на серебряных наночастицах, растворы перемешивались в течении 20 часов на магнитной мешалке.

Повышение концентрации тетраэтоксисилана в растворе позволяет увеличивать толщину формируемой кремнеземной оболочки. Был проведен эксперимент на основе работы [11] с разной концентрацией TEOS в общем растворе, т.е. разной толщиной оболочки из диоксида кремния.

Измерен радиус для однородных серебряных НЧ на Photocor, который составил 33 нм,
 для слоистых НЧ с объемом TEOS $V = 0,3$ мл – $R = 57$ нм,
 для слоистых НЧ с объемом TEOS $V = 0,4$ мл – $R = 94$ нм,
 для слоистых НЧ с объемом TEOS $V = 0,5$ мл – $R = 120$ нм.

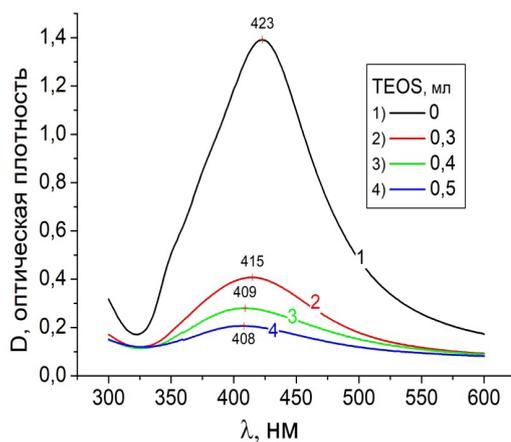


Рисунок 6 а. Спектр поглощения для однородных (кривая 1) и слоистых (кривые 2–4) НЧ
 Источник: разработано автором

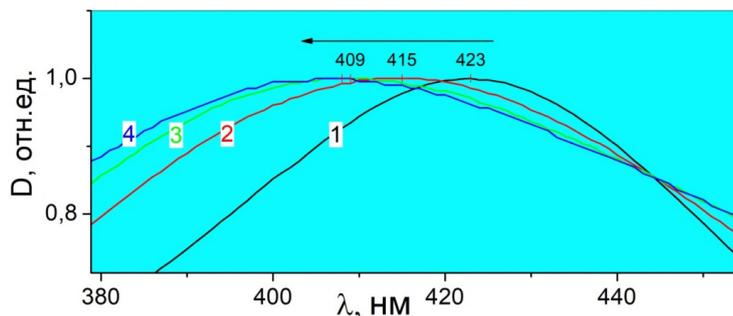


Рисунок 6 б. Спектр поглощения для однородных (кривая 1) и слоистых (кривые 2–4) НЧ (нормированный и увеличенный)
 Источник: разработано автором

На рисунке 6 приведены спектры поглощения коллоидных растворов НЧ, синтезированных по цитратному методу, с разной толщиной оболочки. Как можно заметить, увеличение толщины оболочки приводит к смещению плазмонного резонанса в коротковолновую часть спектра, что можно более подробно увидеть на нормированном спектре (рисунок 6 б). Такое смещение можно объяснить тем, что при больших толщинах кремнеземной оболочки преобладает поглощение диэ-

лектрика, а он поглощает в коротковолновой области.

Синтез слоистых наночастиц из металлического ядра (борогидридный метод) и диэлектрической оболочки

Аналогичной методикой синтезированы слоистые НЧ, описанной в синтезе слоистых НЧ (цитратным методом). Использовался коллоидный раствор, синтезированный борогидридным методом.

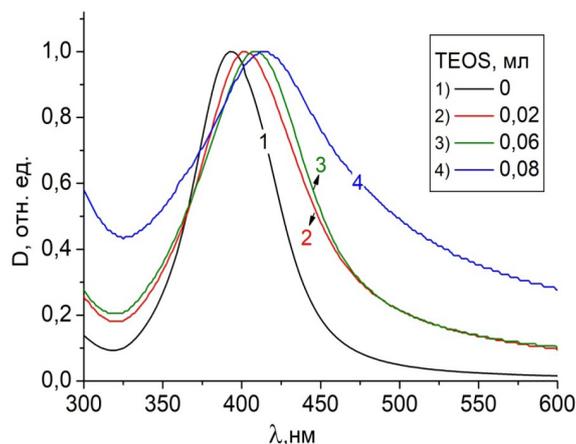


Рисунок 7 а. Спектр поглощения для однородных (кривая 1) и слоистых (кривые 2–4) НЧ

Источник: разработано автором

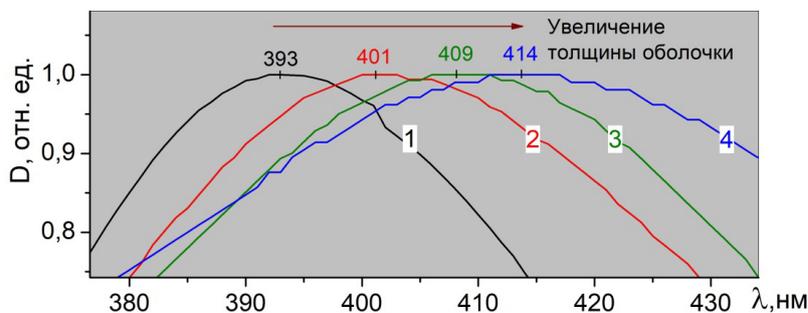


Рисунок 7 б. Увеличенный спектр поглощения для однородных (кривая 1) и слоистых (кривые 2–4) НЧ (нормированный)

Источник: разработано автором

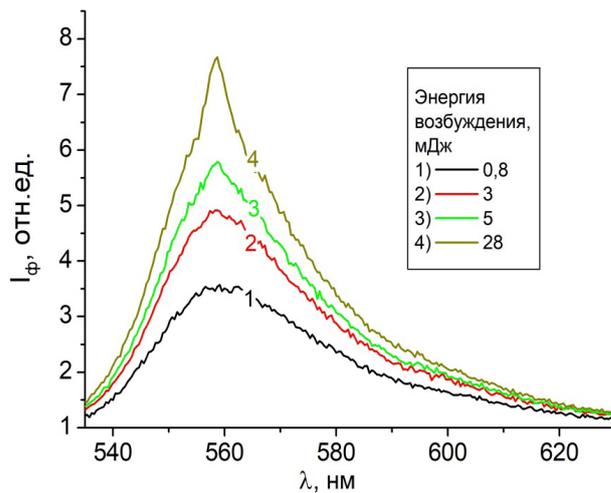
На рисунке 7 приведены спектры поглощения коллоидных растворов НЧ, синтезированных борогидридным методом, с разной толщиной оболочки. Можно заметить, чем больше оболочка (чем выше концентрация TEOS), тем правее смещается плазмонный пик. Данная ситуация свидетельствует о том, что

слоистые НЧ из серебряного ядра и оболочки из диоксида кремния образовались. Смещение в длинноволновую область говорит об образовании сравнительно тонкой оболочки из диоксида кремния по отношению с предыдущей методикой синтеза. Это подтверждается литературными данными.

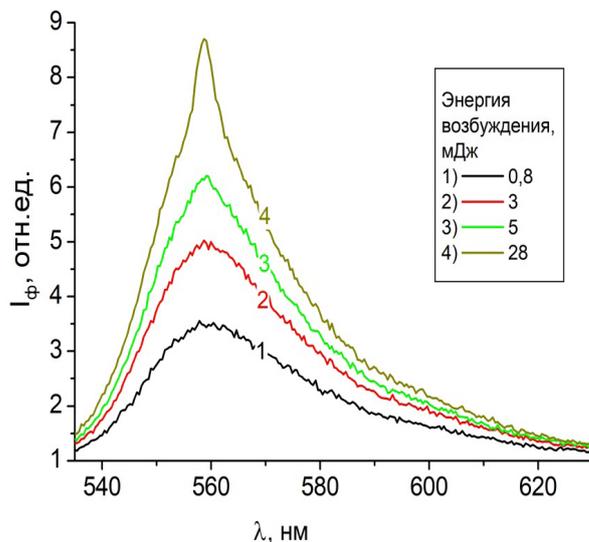
Влияние плазмонных наночастиц на люминесценцию молекул

Для исследования влияния слоистых НЧ на люминесценцию органических красителей были подготовлены растворы следующим образом: в 4 стеклянные пробирки добавлено одинаковое количество ро-

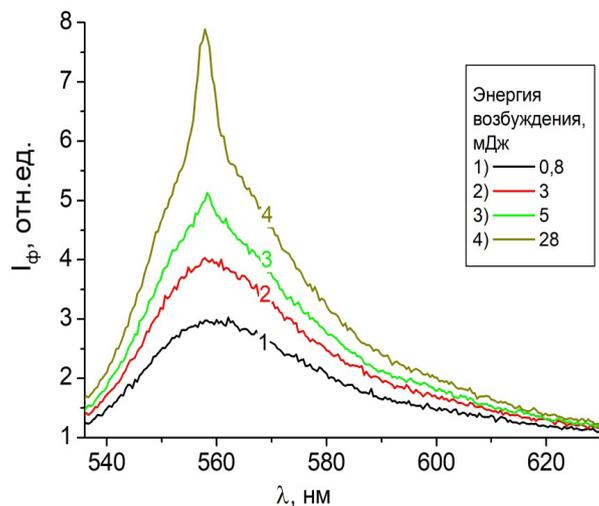
дамина 6Ж (Р6Ж) с концентрацией $C = 10^{-4}$ М и объемом $V = 0,1$ мл раствора НЧ с разными толщинами оболочек (рисунок 8 а, б, в). Таким образом, в каждой баночке была одинаковая концентрация молекул и наночастиц с разницей в том, что толщина оболочки отличалась.



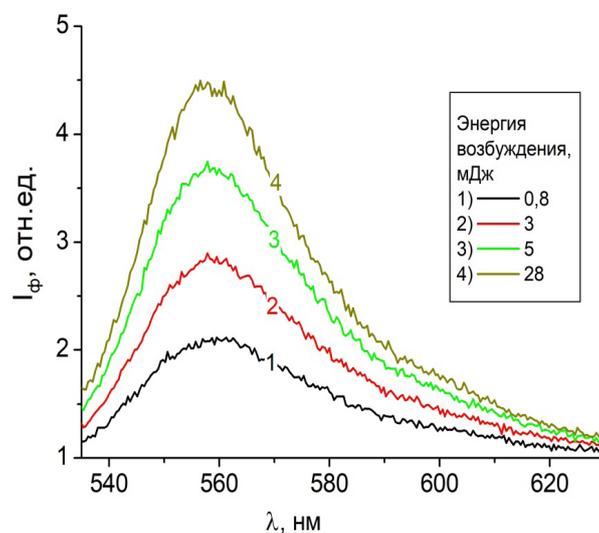
(а) Р6Ж



(б) Р6Ж с добавлением слоистых НЧ $V = 0,1$ мл ($V = 0,02$ мл TEOS)



(б) Р6Ж с добавлением слоистых НЧ $V = 0,1$ мл ($V = 0,06$ мл TEOS)



(в) Р6Ж с добавлением слоистых НЧ $V = 0,3$ мл ($V = 0,06$ мл TEOS)

Рисунок 8. Зависимость спектров флуоресценции Р6Ж $C = 10^{-4}$ М от энергии импульса накачки

Источник: разработано автором

Для изучения концентрационной зависимости люминесценции красителя Р6Ж в каждую пробирку добавляли по 0,1 мл и 0,3 мл раствора слоистых наночастиц (рисунок 8 в, г).

Для возбуждения молекул использовался твердотельный импульсный Nd:YAG лазер LQ529 с длиной

волны излучения 532 нм. Детектирование люминесцентного сигнала проводится с помощью миниатюрного спектрометра УФ-БИК диапазона, 200-1000 нм, модель ВМ-6002А-11.

Таким образом из рисунка 8 а, б, в можно заметить, что добавление слоистых наночастиц в раствор с кра-

сителем увеличивает люминесценцию образца, а увеличение толщины оболочки приводит к сужению пика, что обусловлено возникновением генерации излучения красителя. Увеличение концентрации НЧ (при постоянной толщине оболочки в растворе) приводит к тушению люминесценции, что наблюдается на рисунке 8 г.

Заключение

В проделанной работе можно увидеть, что получен новый метод синтеза слоистых НЧ. Цитратным методом (методом Туркевича) и борогидридным методом синтезированы однородные НЧ серебра со средним радиусом $R_{Ag} = 33$ нм. Их использовали для получения слоистых НЧ покрытых диоксидом кремния.

Синтез слоистых НЧ из серебряного ядра и оболочки из диоксида кремния, проводился по методике

без связующих компонентов, путем длительного перемешивания используемых веществ (коллоидный раствор НЧ серебра, деионизированная вода, тетрагидроксидсилан, этиловый спирт, водный аммиак).

Было замечено, что увеличение толщины оболочки приводит к смещению плазмонного резонанса в коротковолновую часть спектра, а уменьшение – приводит к смещению в длинноволновую часть спектра. Подобное смещение говорит о том, что слоистые НЧ образовались.

Исследовано влияние слоистых НЧ на люминесценцию органических красителей, где наблюдалось усиление люминесценции красителя в присутствии слоистых НЧ. Постепенное повышение концентрации наночастиц в растворе приводит к тушению люминесценции.

Литература

1. Влияние поверхностного заряда плазмонных наночастиц на их взаимодействие с молекулярным окружением / А. П. Русинов [и др.] // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: Материалы Всероссийской научно-методической конференции (с международным участием), Оренбург, 23–25 января 2020 года. – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2020. – С. 2291–2298.
2. Bahadur N. M. et al. (2011) Fast and facile synthesis of silica coated silver nanoparticles by microwave irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 355, No. 2, pp. 312–320. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.016>. (In Eng.).
3. Bergman D. J., Stockman M. I. (2003) Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems. *Physical Review Letters*. Vol. 90, No. 2, pp. 27402. – <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.027402>. (In Eng.).
4. Correa-Duarte M. A., Liz-Marzán L. M. (2006) Carbon nanotubes as templates for one-dimensional nanoparticle assemblies. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 16., No. 1, pp. 22–25. – <https://doi.org/10.1039/B512090J>. (In Eng.).
5. Graf C. et al. (2003) A general method to coat colloidal particles with silica. *Langmuir*. Vol. 19. No. 17, pp. 6693–6700. – <http://dx.doi.org/10.1021/la0347859>. (In Eng.).
6. Han Y. et al. (2008) Reverse microemulsion-mediated synthesis of silica-coated gold and silver nanoparticles. *Langmuir*. Vol. 24. No. 11, pp. 5842–5848. – <http://dx.doi.org/10.1021/la703440p>. (In Eng.).
7. Kelly K. L. et al. (2003) The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 107, No. 3, pp. 668–677. – <http://dx.doi.org/10.1021/jp026731y>. (In Eng.).
8. Kobayashi Y. et al. (2005) Silica coating of silver nanoparticles using a modified Stöber method. *Journal of colloid and interface science*. Vol. 283, No. 2, pp. 392–396. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.184>. (In Eng.).
9. Quinsaat J. E. Q. et al. (2013) Dielectric properties of silver nanoparticles coated with silica shells of different thicknesses. *Rsc Advances*. Vol. 3, No. 19, pp. 6964–6971. – <http://dx.doi.org/10.1039/C3RA23192E>. (In Eng.).
10. Ung T., Liz-Marzán L. M., Mulvaney P. (1998) Controlled method for silica coating of silver colloids. Influence of coating on the rate of chemical reactions. *Langmuir*. Vol. 14, No. 14, pp. 3740–3748. – <https://doi.org/10.1021/la980047m>. (In Eng.).
11. Zheludev N. I. et al. (2008) Lasing spaser. *Nature photonics*. Vol. 2, No. 6, pp. 351–354. – <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.82>. (In Eng.).

Статья поступила в редакцию: 31.05.2024; принята в печать: 27.09.2024.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.