

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

УДК 544.77:535.37

**ТРОЦЮК**

**Людмила Леонидовна**

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И  
ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ  
ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ МОЛЕКУЛ,  
НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛОВ**

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2021

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси»

Научный руководитель – **Кулакович Ольга Сергеевна,**  
кандидат химических наук,  
заместитель заведующего центром «Нанопотоника»  
государственного научного учреждения  
«Институт физики имени Б.И. Степанова  
Национальной академии наук Беларуси»

Официальные оппоненты: **Свиридова Татьяна Викторовна,**  
доктор химических наук, доцент,  
профессор кафедры неорганической химии  
химического факультета  
Белорусского государственного университета

**Арабей Сергей Михайлович,**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
заведующий кафедрой химии  
учреждения образования «Белорусский  
государственный аграрный технический университет»

Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение  
«Институт химии новых материалов  
Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «27» апреля 2021 г. в 10<sup>00</sup> на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (юридический факультет), ауд. 407. Телефон учёного секретаря +375-17-209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «    » марта 2021 г.

Учёный секретарь  
совета по защите диссертаций,  
доктор химических наук, профессор



Е.А. Стрельцов

## ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы благородных металлов и, в частности, золота, привлекают активное внимание, поскольку обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными возбуждением локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР). При совпадении частоты падающего излучения с частотой колебаний электронов проводимости в металле наблюдается локализация и рост интенсивности электромагнитного поля вокруг наночастицы, что приводит к усилению поглощения и испускания света молекулами и кристаллами, находящимися вблизи её поверхности. Используя наночастицы золота, можно повысить интенсивность комбинационного рассеяния света (КР) молекул до  $10^{14}$  раз и, соответственно, идентифицировать их даже в следовых количествах (вплоть до единичных молекул). Кроме того, наночастицы золота воздействуют на люминесценцию молекул и нанокристаллов, благодаря чему можно повысить чувствительность методов диагностики, улучшить оптические характеристики приборов или создавать системы с качественно новыми свойствами. Однако все эффекты усиления зависят от множества параметров, в частности, от формы, размера, состояния поверхности и окружения наночастиц, а также расстояния между плазмонной наночастицей и аналитом, перекрытия их оптических спектров и т.д. В последние годы большой интерес привлекают наностержни золота, поскольку в их спектре экстинкции присутствует два плазмонных резонанса, спектральное положение которых можно варьировать в широком диапазоне, что позволяет их использовать для значительно более широкого круга систем и приложений. Несмотря на то, что коллоидный синтез наностержней золота известен уже более 15 лет, до сих пор ведутся исследования по установлению влияния условий получения, а также механизма их образования. Согласно теоретическим расчетам, наностержни золота потенциально могут обеспечивать более высокое усиление КР и флуоресценции (ФЛ), по сравнению со сферическими частицами. Однако их использование в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и плазмонно-усиленной ФЛ по-прежнему остается ограниченным и слабо изученным.

В связи с этим актуальной задачей является разработка гибридных структур на основе наночастиц золота различной морфологии, проявляющих высокую эффективность в ГКР-спектроскопии и плазмонно-усиленной ФЛ, что позволит повысить чувствительность сенсоров и методов анализа на основе эффектов ГКР и плазмонно-усиленной ФЛ.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Связь работы с крупными научными программами (проектами), темами.**

Представленные в диссертации результаты получены в рамках выполнения следующих научных программ и исследовательских проектов: государственная программа научных исследований (ГПНИ) «Фотоника, опто- и микроэлектроника», задание 1.2.02 «Оптические наносенсоры и фоточувствительные наноструктуры» (2016–2020 гг., № гос. рег. 20160046); договор Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ) № Ф16Т/А-010 «Исследование плазмонных и экситонных свойств пространственно связанных нанокристаллов и нанопластин» (2016–2018 гг., № гос. рег. 20162784); договор с НИИ ФХП БГУ № 03/152–16 «Исследование оптических свойств гибридных плазмонных наноструктур различной топологии» (2017–2018 гг., № гос. рег. 20170191); договор БРФФИ № Ф18А3-008, «Высокочувствительные спектроскопические исследования микро- и наноструктур, композитных материалов методами наноплазмоники» (2018–2019 гг., № гос. рег. 20180232); договор БРФФИ Ф18КИ-014 «Исследование фотофизики полупроводниковых нанокристаллов, не содержащих тяжелых металлов, в комплексе с плазмонными металлическими наноструктурами» (2018–2019 гг., № гос. рег. 20180170).

**Цель и задачи исследования.** *Цель* работы – разработать методы получения наночастиц золота регулируемой формы, размера и поверхностными свойствами в водной и органической фазах и установить взаимосвязь между физико-химическими характеристиками наночастиц золота и их оптическими свойствами с целью увеличения интенсивности ГКР и ФЛ отклика от органических молекул, неорганических нано- и микрокристаллов в присутствии наночастиц золота для спектрально-аналитических приложений.

*Объектами исследования* в работе являлись:

1. Наночастицы золота различной морфологии (сферические наночастицы, наностержни, агрегаты) и пленки на их основе;
2. Органические красители, неорганические пигменты и полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки) типа «ядро-оболочка» на основе селенида кадмия и их комплексы с наночастицами золота.

*Предмет исследования* – влияние условий коллоидно-химического синтеза наночастиц золота на их морфологию, агрегативную устойчивость и оптические свойства; условия формирования пленок наностержней золота на различных подложках; закономерности влияния физико-химических параметров наночастиц золота на интенсивность ГКР и ФЛ отклика от органических молекул, неорганических нано- и микрокристаллов в их комплексах с наночастицами золота.

Для достижения поставленной цели требовалось решение следующих основных задач:

1. Разработать методики получения наночастиц золота различной формы (наностержни и наносферы) в водной и органической средах и исследовать влияние условий синтеза на их оптические и морфологические свойства;

2. Установить условия осаждения наностержней золота на подложку для получения пленок, увеличивающих эффективность регистрации ГКР-спектров молекул и микрокристаллов вблизи наночастиц золота, изучить влияние морфологии наностержней золота и типа лиганда-стабилизатора на усиление ГКР-сигнала от молекул и микрокристаллов;

3. Изучить влияние взаимного расположения наночастиц золота и молекул аналита на сигнал ГКР;

4. Сравнить эффективность применения коллоидных частиц золота в водной среде и органических растворителях при ГКР-анализе красочных слоев объектов живописи;

5. Исследовать закономерности влияния наностержней золота на интенсивность ФЛ полупроводниковых нанокристаллов в их комплексах.

#### **Научная новизна:**

1. Установлено, что одновременное варьирование в процессе синтеза наностержней золота концентрации двух основных компонентов, аскорбиновой кислоты и золотых зародышей в отличие от однопараметрической методики, основывающейся на варьировании концентрации только одного компонента, позволяет получать наностержни золота одновременно с большим соотношением «длина/диаметр» ( $L/d$ )  $>3,5$  и повышенной (в 2,5–5 раз) концентрацией в коллоидном растворе.

2. Разработан метод получения пленок наностержней золота, эффективных в ГКР-спектроскопии, основанный на электростатическом связывании предварительно осажденных на подложку слоев полиэлектролитов и положительно заряженных наностержней золота. Получены экспериментальные данные о влиянии размера наностержней золота и молекул лиганда-стабилизатора на их поверхности на их ГКР-сигнал. Впервые показана эффективность использования пленок наностержней золота при ГКР-исследовании неорганических микрокристаллов, а также органических молекул, не содержащих в своей структуре тио-групп.

3. Установлена возможность управления усилением сигнала комбинационного рассеяния света за счет изменения взаимного расположения наночастиц золота и молекул аналита. Максимальная интенсивность КР наблюдалась при расположении молекул аналита между двумя слоями наночастиц золота, что обусловлено формированием большого числа «горячих точек» в данной

конфигурации, а также препятствованием фотодеградации аналита под действием лазерного излучения.

4. Разработан метод синтеза амфифильных наночастиц золота в хлороформе, стабилизированных поливинилпирролидоном, способных без внешнего воздействия переходить в водную фазу, а также редиспергироваться в различных классах органических растворителей (неполярные, апротонные и протонные полярные). Показано влияние концентрации поливинилпирролидона на размер и дисперсность образующихся наночастиц.

5. Впервые предложено использование наночастиц золота в органических растворителях для анализа объектов живописи методом ГКР-спектроскопии. Показана более высокая эффективность коллоидных растворов золота в толуоле и хлороформе, в которых в качестве лиганда-стабилизатора использован тетраоктиламмоний бромид, при ГКР-исследовании красочных слоев по сравнению с наночастицами в водной среде.

6. Экспериментально подтверждены определенные теоретически условия усиления ФЛ полупроводниковых квантовых точек вблизи наностержней золота. Впервые исследовано влияние концентрации квантовых точек, связанных в комплексы с наностержнями золота, на коэффициент усиления ФЛ при различном их удалении от поверхности наностержней золота.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Совокупность экспериментальных данных о совместном влиянии концентраций аскорбиновой кислоты и золотых зародышей при синтезе наностержней золота на их морфологию и спектральное положение продольного плазмонного резонанса, позволившая предложить методику получения наностержней золота с заданным соотношением длины к диаметру.

2. Метод получения пленок наностержней золота и закономерности изменения интенсивности ГКР-сигнала органических молекул и микрокристаллов неорганических пигментов в зависимости от размера и формы наночастиц золота, природы лиганда-стабилизатора, взаимного расположения наночастиц золота и аналита в пленках.

3. Метод получения золей золота в хлороформе, наночастицы которых обладают амфифильными свойствами за счет адсорбции на их поверхности молекул поливинилпирролидона, что позволяет получать устойчивые коллоидные растворы как в водной среде, так и ряде органических растворителей.

4. Метод качественного анализа красочных слоев объектов живописи с помощью ГКР-спектроскопии, заключающийся в нанесении органозолей золота на фрагмент красочного слоя, что обеспечивает доступ наночастиц золота в связывающую среду и их оптический контакт с исследуемым пигментом.

5. Закономерности влияния концентрации квантоворазмерных полупровод-

никовых нанокристаллов и толщины полиэлектrolитной прослойки на поверхности наностержней золота на интенсивность флуоресценции полупроводниковых нанокристаллов в комплексах с наностержнями золота.

**Личный вклад соискателя учёной степени** заключается в разработке методик получения исследуемых нанообъектов и их пленок, изучении их морфологии, структурных и оптических свойств, в обработке, обобщении и анализе экспериментальных результатов и теоретических расчетов, подготовке публикаций и представлении результатов на конференциях. Постановка задач и целей диссертационного исследования, а также подготовка материалов для научных публикаций осуществлялась совместно с научным руководителем, кандидатом химических наук О.С. Кулакович, а также академиком НАН Беларуси профессором С.В. Гапоненко.

Ряд физико-химических исследований проводили совместно с соавторами научных публикаций и сотрудниками ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»: к.ф.-м.н. А.О. Муравицкая, А.А. Романенко и к.ф.-м.н. Л.И. Гуринович (флуоресцентная спектроскопия), к.ф.-м.н. А.С. Мацукович, Е.В. Корза и к.ф.-м.н. Е.В. Шабуня-Клячковская (спектроскопия комбинационного рассеяния). Обсуждение результатов и подготовку статей к публикации проводили совместно с к.х.н. А.В. Антановичем. Совместные исследования также проводили с зарубежными и отечественными коллегами: к.х.н. Ващенко С.В. (электронная микроскопия, химический факультет БГУ), К.В. Скроцкая (электронная микроскопия, НИИ ФХП БГУ), А.А. Лизунова (электронная микроскопия, Московский физико-технический институт). Теоретические расчеты по усилению флуоресценции вблизи наностержней золота проводил д.ф.-м.н. Д.В. Гузатов (Гродненский государственный университет им. Янки Купалы). Синтез квантовых точек CdSe/CdZnS ( $\lambda_{em} = 620$  нм) проводила группа проф. Х.В. Демира (Билькент университет, Анкара, Турция). Автор также выражает благодарность д.х.н. М.В. Артемьеву и его группе (лаборатория нанохимии НИИ ФХП БГУ) за совместную работу и синтез использованных в диссертационной работе квантовых точек CdSe/ZnS ( $\lambda_{em} = 595$  нм).

**Апробация результатов диссертации и информация об использовании её результатов.** Результаты исследований были представлены на международных и республиканских конференциях и съездах: «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015); «Modern Applications of Nanotechnology» (Minsk, 2015); «Молодежь в науке – 2015» (Минск, 2015); Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences «Open Readings» (Vilnius, Lithuania, 2016, 2017, 2018, 2019); «Developments in Optics and Communications» (Riga, Latvia, 2016); «PCNSPA – Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications» (St. Petersburg, 2016, 2018); «Современные проблемы физики» (Минск, 2016);

«International Conference on Coherent and Nonlinear Optics» (Minsk, 2016); «Nanomeeting» (Minsk, 2017, 2019); 26th International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology» (Minsk, 2018); «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2018); «International Seminar Theory and Practice of Advanced Materials 2018» (Shanghai, China, 2018); «Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований» (Новосибирск, 2018); «Single Nanostructures, Nanomaterials, Aerogels and their Interactions: Combining Quantum Physics and Chemistry» (Dresden, Germany, 2018); «Exciting nanostructures: Characterizing advanced confined systems» (Bad Honnef, Germany, 2019).

Результаты работы подтверждены актом об их практическом использовании при проведении искусствоведческой экспертизы отделом древнебелорусской культуры ГНУ «Центр исследований белорусской культуры, языка и литературы НАН Беларуси».

**Опубликование результатов диссертации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 29 научных работах, в том числе: 6 статей в научных рецензируемых журналах (общим объёмом 4,4 авторских листа), соответствующих пункту 18 «Положения о присуждении учёных степеней и присвоения учёных званий в Республике Беларусь»; 1 статья в сборнике научных трудов; 12 статей в сборниках материалов научных конференций; 10 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложения. Полный объем диссертации составляет 159 страниц, в том числе 67 рисунков занимают 30 страниц, 7 таблиц занимают 2 страницы. Библиографический список состоит из 342 наименований цитируемой литературы, занимающих 24 страницы и 29 авторских публикаций соискателя на 4 страницах.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **Главе 1** представлен обзор имеющихся литературных данных, в котором рассмотрены оптические свойства наночастиц золота, обусловленные наличием ЛППР, а также возможность управления ими за счет изменения размера, формы и окружения наночастиц. Проанализированы актуальные способы получения наночастиц золота как сферической, так и анизотропной формы, в частности наностержней, в водной и органической фазах. Рассмотрены теоретические аспекты реализации эффектов ГКР и усиления ФЛ вблизи наночастиц золота. Из анализа литературных данных можно заключить, что актуальной задачей является исследование условий получения наностержней золота методом опосредованного роста зародышей, поскольку на процесс формирования влияет множество факторов, а точный механизм их образования до сих пор не установлен. Также было выявлено, что форма наночастиц может существенно влиять на эффективность



усиления как КР, так и ФЛ. Поэтому актуальной задачей является исследование экспериментальных условий достижения усиления и применение его на практике.

В **Главе 2** описаны стандартные, модифицированные, а также оригинальные, разработанные в процессе диссертационной работы, методики получения наночастиц золота:

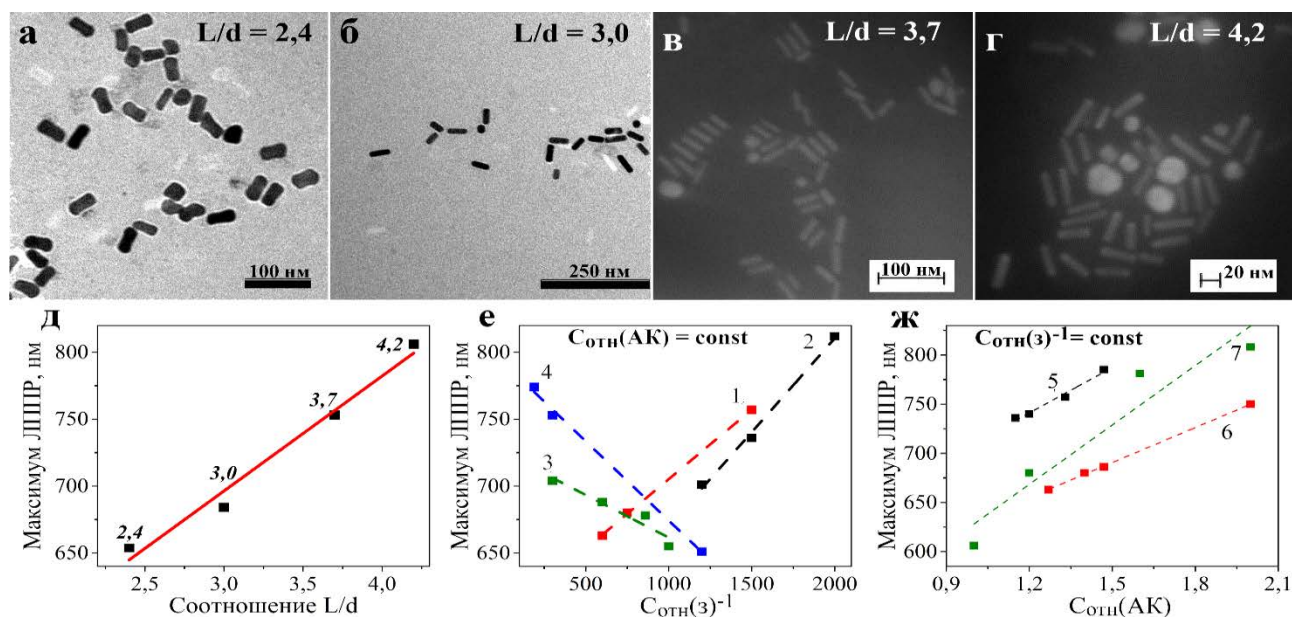
- гидрофильных наносфер золота цитратным восстановлением золотохлористоводородной кислоты,
- наностержней золота методом опосредованного роста зародышей,
- а также коллоидных растворов золота в толуоле и хлороформе.

Пленки наночастиц золота получали методом послойного электростатического осаждения, основанном на предварительной обработке подложек полиэлектролитами. Для изучения свойств полученных наночастиц и пленок на их основе использовали ряд физико-химических методов исследования: просвечивающую (ПЭМ) и сканирующую (СЭМ) электронные микроскопии, оптическую, флуоресцентную, КР- и ИК-спектроскопию, динамическое рассеяние света (ДРС).

В **Главе 3** представлены результаты исследования влияния условий синтеза наностержней золота на их морфологию, оптические свойства, осаждение и ГКР-активность, а также способы управления интенсивностью ГКР-сигнала.

Синтез наностержней золота заключается в формировании частиц на предварительно приготовленных зародышах, которые добавляют в раствор роста, содержащий стабилизатор (цетилтриметиламмоний бромид, ЦТАБ), ионы  $AuCl_4^-$ , аскорбиновую кислоту (АК) в качестве восстановителя и нитрат серебра для облегчения формирования наностержней. АК восстанавливает ионы  $AuCl_4^-$  до  $AuCl_2^-$ , дальнейшее восстановление может протекать только на насыщенной электронами поверхности зародышей. Поскольку АК, при окислении до дегидроаскорбиновой кислоты, предоставляет для восстановления ионов золота 2 электрона, в классическом методе синтеза используют близкое к эквимолярному по отношению к  $AuCl_4^-$ , количество АК. Для контроля размеров наностержней, как правило, варьируют только один из параметров. Например, наностержни с большим соотношением  $L/d$ , которые имеют важное практическое значение, поскольку их продольный ЛППР (характеризует колебания электронов вдоль длинной оси наностержня) попадает в окно прозрачности биологических тканей, получают в присутствии малой концентрации зародышей, что, однако, приводит к низкой концентрации образующихся наностержней. Для преодоления данного недостатка в работе исследовано совместное влияние концентраций АК и зародышей на формирование наностержней. Показано, что одновременное изменение концентраций АК и зародышей, позволяет управлять размером, морфологией и выходом частиц стержнеобразной формы, а также контролировать

положение продольного ЛППР (Рисунок 1). Концентрации АК и зародышей приведены относительно концентраций ионов золота в растворе роста и обозначаются  $C_{отн}(АК)$  и  $C_{отн}(з)$  соответственно.



На рисунке е  $C_{отн}(АК)$ : 1 – 1,1; 2 – 1,3; 3 – 1,4; 4 – 2.

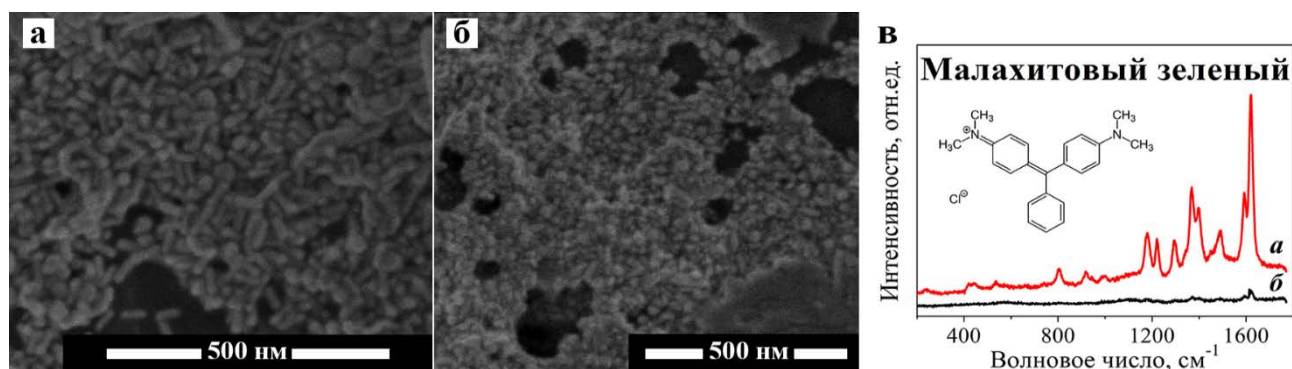
На рисунке ж  $C_{отн}(з)^{-1}$ : 5 – 1500, 6 – 600, 7 – 300

**Рисунок 1. – ПЭМ (а, б) и СЭМ (в, г) снимки наностержней золота, полученные при варьировании концентрации АК и зародышей; графики зависимости максимума продольного ЛППР от соотношения  $L/d$  (д), величины обратной концентрации зародышей (е) и концентрации АК (ж)**

Анализ спектров экстинкции показал, что при низкой концентрации АК (Рисунок 1 е, кривые 1 и 2), увеличение концентрации зародышей приводит к уменьшению  $L/d$  наностержней, что проявляется в смещении максимума продольного ЛППР в коротковолновую область. Эти результаты согласуются с литературными данными и объясняются увеличением количества центров кристаллизации при постоянном малом количестве ионов золота в растворе роста, которые могут восстанавливаться на их поверхности. В диапазоне  $C_{отн}(АК) = 1,4–2$ , увеличение концентрации зародышей приводит к смещению максимума продольного ЛППР в длинноволновую область спектра (Рисунок 1 е, кривые 3 и 4). В то же время при любой концентрации зародышей (Рисунок 1 ж) увеличение  $C_{отн}(АК)$  приводит к смещению максимума продольного ЛППР в длинноволновую область. Повышение концентрации АК способствует восстановлению в растворе роста большего количества ионов золота до атомов, по сравнению с классической методикой в присутствии эквимольного количества АК и ионов золота ( $\sim 15\%$ ), что приводит к возрастанию числа атомов доступных для роста на поверхности зародышей. В то же время, увеличивается скорость

формирования наночастиц вследствие чего повышается содержание сферических частиц. Несмотря на это, концентрация образующихся наностержней в 2,5–5 раз выше, чем при их получении в условиях эквимольного соотношения АК и ионов золота.

Разработан метод получения пленок наностержней золота, основанный на электростатическом осаждении наностержней на предварительно покрытую полиэлектролитными слоями стеклянную подложку. В работе были получены пленки наностержней золота с  $L/d = 4,3$  и  $3,3$  (Рисунок 2 а, б) и продемонстрирована их эффективность в ГКР-спектроскопии на примере аналитов различной природы – органических красителей (малахитовый зеленый и митоксантрон) и модельных неорганических микрокристаллов пигментов (малахит и ультрамарин). Для исследования возможности применения наностержней золота в ГКР-спектроскопии широкого круга систем были использованы органические красители, не содержащие в своей структуре меркапто-группы, которые способны ковалентно связываться с атомами золота на поверхности наностержней, что обуславливает получение высокого ГКР-сигнала, однако существенно ограничивает применение метода ГКР-анализа.

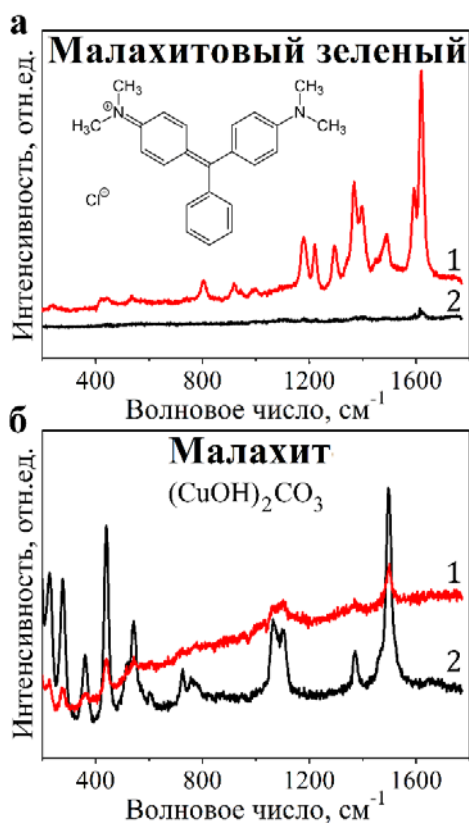


а)  $L/d = 4,3$ ; б)  $L/d = 3,3$ . Длина волны возбуждения – 532 нм

Рисунок 2. – СЭМ-изображения пленок наностержней золота (а, б); ГКР-спектры малахитового зеленого (в), зарегистрированные на пленках наностержней а и б

Установлено, что увеличение  $L/d$  наностержней с 3,3 до 4,3 позволяет до 25 раз повысить интенсивность ГКР-сигнала органических аналитов (Рисунок 2 в) и до 5 раз в случае неорганических микрокристаллов пигментов. Это связано с меньшей оптической плотностью пленки наностержней с  $L/d = 3,3$ , которая обусловлена как их меньшим коэффициентом экстинкции, так и большей концентрацией АК в золе, которая при диссоциации, вероятно, может препятствовать их электростатическому осаждению.

Поскольку усиление КР быстро падает с увеличением расстояния между наночастицей и аналитом, было исследовано влияние типа стабилизатора на поверхности наностержней золота на интенсивность ГКР-сигнала.



**Рисунок 3. – ГКР-спектры малахитового зеленого (а) и малахита (б), зарегистрированные на пленках наностержней золота, покрытых ЦТАБ (1) и L-цистеином (2)**

Установлено, что в случае органических красителей (Рисунок 3 а) интенсивность ГКР-сигнала до 15 раз выше на пленках, содержащих наностержни покрытые бислоем ЦТАБ (толщина бислоя – 3,2 нм), молекулы которого могут частично замещаться молекулами органических аналитов, обеспечивая непосредственный контакт с металлом, чем на пленках, обработанных L-цистеином. Для неорганических микрокристаллов пигментов наибольшая интенсивность ГКР-сигнала зарегистрирована на пленках, модифицированных L-цистеином (толщина ~1 нм), поскольку расстояние «металл-аналит» в данном случае минимально (Рисунок 3 б).

Сравнение пленок наносфер и наностержней золота, полученных методом послойного электростатического осаждения показало, что эффективность в ГКР-спектроскопии пленок наностержней золота превышает эффективность наносфер только в случае возбуждения продольного ЛППР.

Показано, что управлять интенсивностью ГКР-сигнала также можно изменяя взаимное расположение наночастиц и аналита. Нанесение на слой аналита субмонослоя наносфер золота позволяет повысить интенсивность ГКР-сигнала до 14 раз, по сравнению с аналитом, осажденным на пленку наносфер, поскольку в таком случае молекулы аналита располагаются в месте локализации электромагнитного поля. Кроме того, слой наночастиц золота над аналитом препятствует фотодеградациии молекул красителя под лазерным излучением. Осаждение аналита между двумя слоями наносфер золота («сэндвич») является наиболее эффективным расположением, которое позволяет получить дополнительное усиление в 60–80 раз, по сравнению со структурой «аналит на пленке». Это обусловлено образованием между двумя слоями наночастиц золота «горячих точек», в которых наблюдается высокая интенсивность электрического поля. В случае наностержней золота «сэндвич»-структура также позволяет получить наибольшую интенсивность ГКР-сигнала, однако разница с другими структурами значительно ниже, что, вероятно, связано с большим расстоянием между слоями наностержней обусловленного адсорбцией на поверхности бислоя ЦТАБ.

В Главе 4 предложено использование органозолой золота для анализа объектов живописи методом ГКР-спектроскопии. Органический растворитель позволяет проникать наночастицам в связывающую среду красочного слоя, обеспечивая непосредственный контакт наночастиц золота и микрокристаллов пигмента. Модификацией классического метода Бруста были получены ГКР-активные коллоидные растворы золота в толуоле и хлороформе, в которых наночастицы покрыты тетраоктиламмоний бромидом (ТОАБ). Установлено, что ТОАБ не может эффективно стабили-зировать наночастицы

золота в хлороформе, вследствие чего образуются обширные цепи линейных агрегатов (Рисунок 4 а, вставка). Эффективность коллоидных растворов золота в толуоле и хлороформе при ГКР-исследовании красочных слоев была

показана на ряде модельных и реальных образцов, отобранных с объектов живописи. В образце фрагмента красочного слоя, отобранного с иконы «Трехручная Богородица», на который был нанесен слой линейных наноструктур золота в хлороформе, идентифицирован пигмент хром желтый (Рисунок 4 а). Вследствие слабого сигнала в спектре, зарегистрированном с использованием стандартной КР-спектроскопии, проявилась только одна полоса, которая не позволила однозначно идентифицировать пигмент. Нанесение капли коллоидного раствора золота в толуоле на фрагмент красочного слоя, отобранного с картины «Портрет молодого человека», позволили идентифицировать охру (Рисунок 4 б), КР-спектр которой зарегистрировать не удалось. Также показано преимущество данных органозолой по сравнению с гидрозолем при ГКР-анализе красочных слоев.

Для стабилизации наночастиц золота в хлороформе в работе предложено использование ЦТАБ, что позволило получить стабильные неагрегированные наночастицы, которые, однако, оказались не эффективны в ГКР-анализе красочных

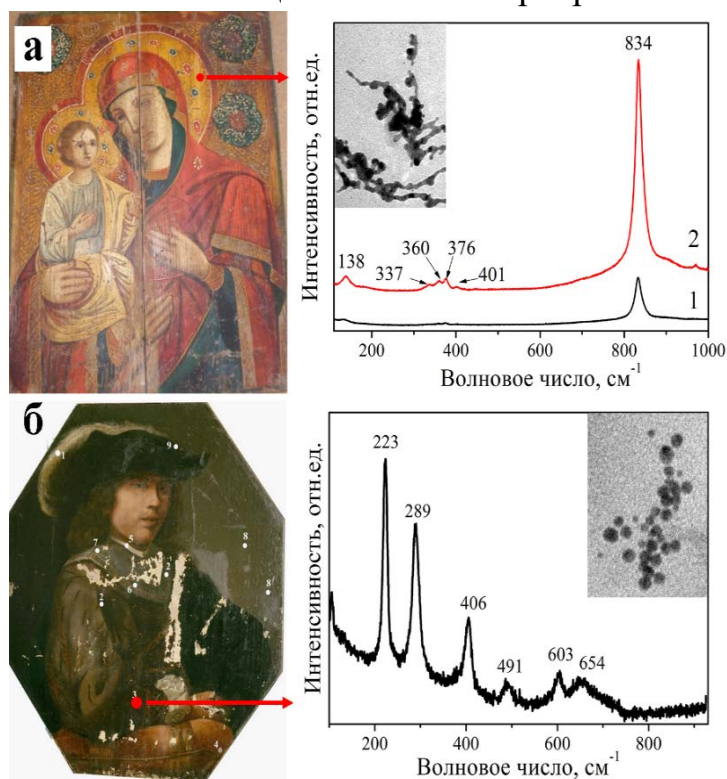
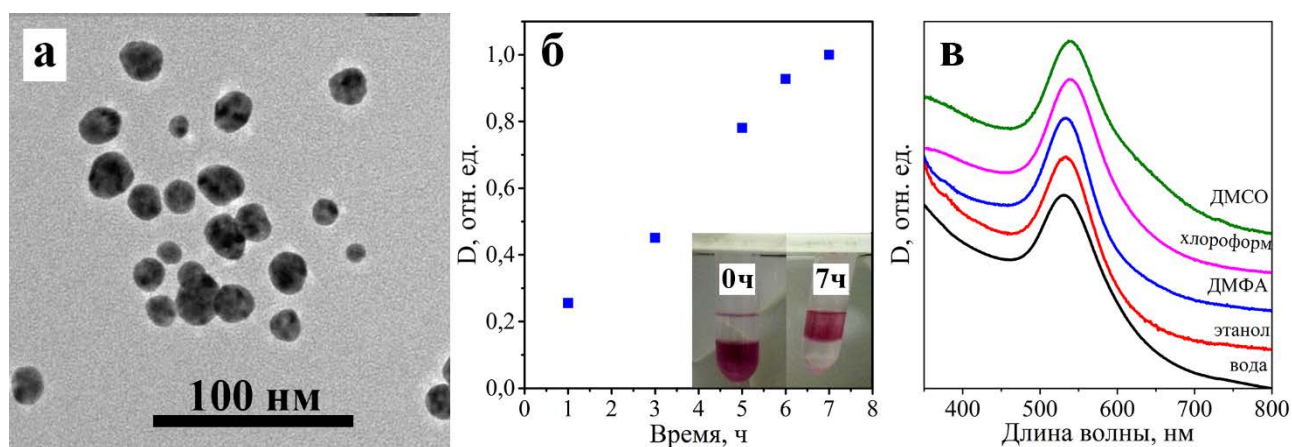


Рисунок 4. – КР (1) и ГКР (2, полученный с использованием коллоидного раствора золота в хлороформе)-спектры красочного слоя иконы «Трехручная Богородица» 19 в. (а); ГКР-спектр красочного слоя с картины «Портрет молодого человека», полученный с использованием коллоидного раствора золота в толуоле (б)

слоев. Поэтому был разработан метод синтеза наночастиц золота в хлороформе, стабилизированные поливинилпирролидоном (ПВП). Полученные наночастицы обладали амфифильными свойствами и были способны самопроизвольно переходить из органической фазы (хлороформ) в водную, а также без образования агрегатов редиспергироваться в различных органических растворителях (ДМСО, ДМФА, этанол) после удаления хлороформа (Рисунок 5). Установлено, что ПВП выполняло важную роль не только в стабилизации наночастиц, но и в процессе их нуклеации и роста. Варьируя в процессе синтеза концентрацию ПВП в диапазоне 0,25–1,25 мг/мл, получены наночастицы с диаметром от 8,5 до 30 нм и различной степенью полидисперсности.



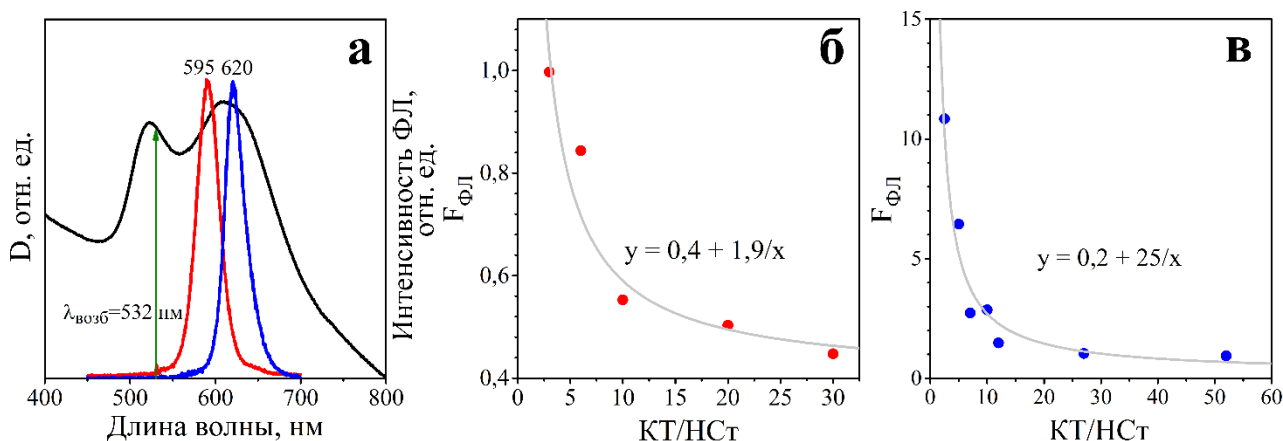
**Рисунок 5.** –ПЭМ-снимок наночастиц золота диаметром  $19 \pm 3,8$  нм, полученных в присутствии 0,6 мг/мл ПВП (а); зависимость оптической плотности (D) коллоидного раствора золота от времени при переходе наночастиц из фазы хлороформа в водную (б); спектры поглощения наночастиц, редиспергированных в различных растворителях (в)

Сравнение всех типов полученных органонолей в ГКР-анализе красочного слоя модельного образца с известным составом показало, что наиболее эффективными являются коллоидные растворы золота в хлороформе. ПВП-стабилизированные наночастицы в хлороформе позволили получить усиление интенсивности КР микрокристалла фталоцианинового синего в 3 раза, покрытые ТОАБ – в 4,2 раза. Более высокая эффективность частиц, покрытых ТОАБ, относительно наночастиц, стабилизированных ПВП, вероятно, обусловлена формированием в агрегированных структурах «горячих точек», в которых происходит существенное усиление напряженности электромагнитного поля, что обеспечивает дополнительное усиление сигнала. Важно отметить, что, в то время как КР-сигнал пигментов собирается со всего объема микрокристалла, усиление происходит только на небольших участках его поверхности, которые находятся в тесном контакте с наночастицами золота. Поэтому усиление, регистрируемое при исследовании пигментов, которое рассчитывается как отношение интенсивностей

сигнала с использованием наночастиц золота и в их отсутствии, обычно ниже, чем в случае молекул. Использование органозолой золота для исследования объектов живописи методом ГКР-спектроскопии, позволяет избежать стадии экстракции пигмента из связывающей среды и повысить качество анализа.

В Главе 5 проведено исследование влияния наностержней золота на интенсивность ФЛ квантовых точек (КТ), связанных с ними в электростатические комплексы. Получены комплексы наностержней золота (с максимумом продольного ЛППР при 615 нм) и КТ CdSe/ZnS двух видов ( $\lambda_{\text{ФЛ}} = 595$  нм и  $\lambda_{\text{ФЛ}} = 620$  нм) с различной концентрацией КТ в комплексах. Поскольку вблизи наночастиц золота увеличивается скорость как излучательных, так и безизлучательных (вследствие переноса энергии на металл) переходов, в работе также исследовано влияние расстояния между КТ и наностержнями, для чего последние были покрыты 2, 4 и 6 слоями полиэлектролитов.

При анализе полученных данных установлено, что усиление ФЛ достигается только в комплексах КТ с  $\lambda_{\text{ФЛ}} = 620$  нм, полоса ФЛ которых перекрывается с длинноволновым крылом продольного ЛППР наностержней золота (Рисунок 6), что, вероятно, связано со спектральным перекрытием с компонентой рассеяния полосы ЛППР, обеспечивающую усиление. Причем усиление интенсивности ФЛ наблюдается в комплексах с наименьшим расстоянием между наностержнем и КТ (0 и 2 слоя полиэлектролитов в качестве прослойки). Максимальное усиление в 11 раз получено в комплексе с 2-мя слоями полиэлектролитов в качестве прослойки и соотношением концентраций КТ/наностержень = 2,5. В случае КТ с  $\lambda_{\text{ФЛ}} = 595$  нм, наименьшее тушение ФЛ также зарегистрировано в комплексах без полиэлектролитов. При этом установлено, что важную роль играет расположение КТ на поверхности наностержней золота.



**Рисунок 6.** – Оптические спектры наностержней золота и КТ (а); зависимость коэффициента усиления ФЛ ( $F_{\text{ФЛ}}$ ) от соотношения концентраций КТ/наностержень для КТ с  $\lambda_{\text{ФЛ}} = 595$  нм в комплексе с без полиэлектролитов (б) и КТ с  $\lambda_{\text{ФЛ}} = 620$  нм в комплексе с 2 слоями полиэлектролитов (в)

На основании экспериментальных данных, а также теоретических расчетов показано, что усиление ФЛ достигается только при адсорбции КТ на концах наностержня. Это обусловлено высокой вероятностью излучательных переходов при расположении излучателя на конце наностержня даже в непосредственной близости к поверхности наностержня золота. Поэтому усиление ФЛ наблюдалось в комплексах с наименьшим числом полиэлектролитных слоев. В то же время осаждение КТ вблизи боковой поверхности наностержней приводит к тушению ФЛ за счет быстрого безызлучательного переноса энергии на наночастицу на расстояниях, соответствующих толщине прослойки во всех рассматриваемых комплексах. Таким образом, в случае электростатических комплексов, в которых отсутствует селективное осаждение на боковую поверхность или конец наностержня, коэффициент усиления представляет собой сумму усиления ФЛ на концах наностержня и её тушения на боковой поверхности.

Кроме того, по экспериментальным данным установлено, что коэффициент усиления ФЛ КТ в комплексах с наностержнями золота обратно пропорционален концентрации КТ в комплексе (Рисунок 6 б, в). Поскольку площадь концов наностержня значительно меньше боковой поверхности, возрастание количества КТ приводит к увеличению их осаждения на боковой поверхности, что повышает вклад тушения.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

### **Основные научные результаты исследования**

1. Разработана методика получения коллоидных наностержней золота, основанная на одновременном изменении концентраций двух компонентов реакционной смеси, аскорбиновой кислоты и золотых зародышей, которая позволяет управлять в процессе синтеза размером, формой и концентрацией наночастиц золота, а также их оптическими характеристиками. Данный способ контроля морфологии наностержней золота имеет преимущество перед классической методикой, основанной на варьировании только одного из указанных компонентов, поскольку позволяет получать наностержни одновременно с большим соотношением «длина/диаметр» ( $>3,5$ ) и увеличенной в 2,5–5 раз концентрацией наностержней относительно однопараметрической методики. Предложен метод получения ГКР-активных пленок наностержней золота, основанный на электростатическом осаждении коллоидных наностержней на стеклянную подложку, предварительно покрытую слоями полиэлектролитов. Метод позволяет получать пленки наностержней золота с варьируемым положением полосы плазмонного резонанса в широком спектральном диапазоне (500–1200 нм), что обеспечивает получение ГКР-сигнала молекул и микрокристаллов в видимой и ближней ИК-области [1, 7, 8, 9, 10, 13, 22].



2. Установлены способы повышения ГКР-сигнала за счет изменения размера и формы наночастиц золота, природы лиганда-стабилизатора на их поверхности и взаимного пространственного расположения с аналитом. Показано, что рост соотношения «длина/диаметр» наностержней от 3,3 до 4,3 приводит к увеличению интенсивности ГКР-сигнала органических красителей в 20 раз. Замена бислюа цетилтриметиламмоний бромида на поверхности наностержней золота L-цистеином приводит к падению до 15 раз ГКР-сигнала для органических молекул и увеличению до 6 раз интенсивности ГКР-сигнала от микрокристаллов малахита, что объясняется возможностью молекул органических красителей частично замещать молекулы цетилтриметиламмоний бромида, обеспечивая непосредственный контакт с металлом и, следовательно, максимальный оптический эффект. Эффективность ГКР отклики подложек с L-цистеином в случае микрокристаллов связана с малой толщиной слоя L-цистеина на поверхности наностержней, обеспечивающей меньшее расстояние «металл-аналит». Установлено, что расположение аналита между двумя слоями наносфер золота позволяет получить дополнительное усиление ГКР-сигнала до 80 раз за счет образования в таких структурах большого количества «горячих точек» [1, 2, 7, 8, 9, 10, 13, 21, 22, 23, 26, 29].

3. Разработан метод синтеза коллоидных растворов золота в хлороформе, обеспечивающий придание поверхности наночастиц амфифильных свойств за счет адсорбции молекул поливинилпирролидона. Полученные наночастицы способны самопроизвольно переходить из хлороформа в водную среду, а также редиспергироваться в других органических растворителях. Преимущество этого метода перед классическим синтезом наночастиц в органической среде заключается в возможности регулирования размеров частиц и их дисперсности, что позволяет получать наночастицы золота с диаметром до 30 нм, что в совокупности с амфифильными свойствами делает их перспективными в приложениях, где присутствие воды нежелательно (ГКР-анализ объектов живописи, повышение эффективности органических или перовскитных светодиодов) [6, 19, 27].

4. Разработан метод ГКР-анализа красочных слоев с использованием органонолей золота, позволяющий избежать стадии экстракции пигмента из связывающей среды. Показано, что использование органонолей золота, в отличие от гидрознолей, позволяет повысить интенсивность ГКР-сигнала пигмента в красочном слое и уменьшить люминесцентный фон от связывающей среды. При сравнении эффективности органонолей в различных растворителях (хлороформ, толуол) в ГКР-анализе красочного слоя модельного образца наибольшая интенсивность ГКР-сигнала зарегистрирована с использованием коллоидных растворов золота в хлороформе. Наночастицы, стабилизированные поливинилпирролидоном, позволили получить усиление КР микрокристаллов

фталоцианинового синего в 3 раза, в то время как агрегированные наночастицы, покрытые тетраоктиламмоний бромидом – в 4,2 раза. Более высокое усиление КР-сигнала наночастиц, покрытых тетраоктиламмоний бромидом, обусловлено их слабой коллоидной стабилизацией и образованием цепочечных агрегатов, в которых могут образовываться «горячие точки» с высокой интенсивностью электромагнитного поля. Полученные органозоли могут быть использованы при идентификации как молекул, так и микрокристаллов различной природы [4, 11, 12, 14, 20, 24].

5. Установлена обратная зависимость коэффициента усиления флуоресценции от концентрации полупроводниковых квантовых точек, связанных в комплексы с наностержнями золота. Показано, что на интенсивность флуоресценции комплексов оказывает влияние как толщина полиэлектролитной прослойки, так и пространственное расположение квантовых точек относительно наностержней золота. Осаждение квантовых точек на концах наностержня приводит к усилению флуоресценции, в то время как локализация вблизи боковой поверхности приводит к тушению. Показано, что 11-кратное усиление флуоресценции квантовых точек, характеризующихся 20 % исходным квантовым выходом, может быть получено в комплексах с двумя полиэлектролитными слоями и соотношением концентраций квантовых точек к наностержням золота равным 2,5, при условии перекрывания полосы флуоресценции полупроводниковых нанокристаллов с длинноволновым крылом продольного ЛППР наностержней золота. Полученные результаты могут быть использованы для повышения эффективности светодиодов, солнечных элементов, люминесцентных солнечных концентраторов и т. д. [3, 5, 15, 16, 17, 18, 25, 28].

### **Рекомендации по практическому использованию**

Результаты работы подтверждены актом о практическом использовании результатов диссертационного исследования в искусствоведческой экспертизе в ГНУ “Центр исследований белорусской культуры, языка и литературы НАН Беларуси”. Органозоли золота использованы для исследования красочных слоев при изучении объектов живописи методом ГКР-спектроскопии, что позволило упростить процедуру пробоподготовки образцов и увеличить эффективность анализа. Условия управления интенсивностью ГКР-сигнала с помощью наночастиц золота различной формы и их конфигурации с аналитом могут быть использованы для увеличения чувствительности и селективности методов анализа, основывающихся на КР-спектроскопии. Комплексы наностержней золота с квантовыми точками с интенсивным флуоресцентным сигналом перспективны для повышения чувствительности методов иммуно-флуоресцентного анализа и в разработке высокоэффективных люминесцентных концентраторов света и светодиодов на основе полупроводниковых нанокристаллов.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Статьи в научных рецензируемых журналах*

1. Формирование наностержней золота и пленок на их основе для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света / Л.Л. Троцюк, О.С. Кулакович, Е.В. Шабуня-Клячковская, С.В. Ващенко, С.В. Гапоненко // Доклады НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 4. – С. 44–49.
2. Плазмонное усиление комбинационного рассеяния света для сэндвич-конфигурации системы аналит-металл / О.С. Кулакович, Е.В. Шабуня-Клячковская, А.С. Мацукович, Л.Л. Троцюк, С.В. Гапоненко // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 824–828.
3. Luminescence of Gold Nanorod-Quantum Dots Complexes / L.L. Trotsiuk, A.O. Muravitskaya, O.S. Kulakovich, S.V. Gaponenko, H.V. Demir // International Journal of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, № 3–4. – P. 1940002 (1–3).
4. Gold organosols for multicomponent surface-enhanced Raman spectroscopy analysis of paintings / O. Kulakovich, E. Shabunya-Klyachkovskaya, L. Trotsiuk, A. Matsukovich, Y. Korza // Journal of Raman Spectroscopy. – 2019. – Vol. 50, № 7. – P. 936–944.
5. Plasmon-Enhanced Fluorescence in Gold Nanorod-Quantum Dot Coupled Systems / L. Trotsiuk, A. Muravitskaya, O. Kulakovich, D. Guzatov, A. Ramanenka, Y. Kelestemur, H.V. Demir, S. Gaponenko // Nanotechnology. – 2020. – Vol. 31, № 10. – P. 105201 (1–10).
6. Direct synthesis of amphiphilic polyvinylpyrrolidone-capped gold nanoparticles in chloroform / L. Trotsiuk, A. Antanovich, A. Lizunova, O. Kulakovich // Colloid and Interface Science Communications. – 2020. – Vol. 37. – P. 100289 (1–6).

### *Статьи в сборниках научных трудов*

7. Троцюк, Л.Л. Получение ГКР-активных подложек наностержней золота / Л.Л. Троцюк // Магистерский сборник: сборник работ магистрантов и аспирантов / ИПНК НАН Беларуси; редкол.: И.И. Ганчерёнок [и др.]. – Минск : ИВЦ Минфина, 2016. – С. 86–92.

### *Статьи в сборниках материалов конференций*

8. Electrostatic layer-by-layer deposited Au nanorod films for Surface Enhanced Raman Scattering / L. Trotsiuk, E. Shabunya-Klyachkovskaya, A. Matsukovich, S. Vaschenko, O. Kulakovich // Modern Applications of Nanotechnology : mater. of international conference, Minsk, 6–8 May 2015 / NAS of Belarus; ed.: V.F. Gremenok [et al.]. – Minsk, 2015. – P. P083-1–P083-3.

9. Подложки на основе наностержней золота для гигантского комбинационного рассеяния органических и неорганических материалов / Л.Л. Троцюк, Е.В. Шабуня-Клячковская, А.С. Мацукович, С.В. Ващенко, О.С. Кулакович // Инновации в материаловедении : матер. Второй Всероссийской молодежной междунар. науч.-техн. конф., Москва, 1–4 июня 2015 г. / РАН; редкол.: К.А. Солнцев [и др.]. – Москва, 2015. – С. 243–244.

10. Особенности формирования наностержней золота и оптически активных подложек на их основе / Л.Л. Троцюк, О.С. Кулакович, С.В. Ващенко, Е.В. Шабуня-Клячковская, А.С. Мацукович // Молодежь в науке – 2015 : материалы X международной конференции, 1–4 декабря 2015 / НАН Беларуси; редкол.: А.И. Иванец [и др.]. – Минск, 2015. – С. 351.

11. Применение органоzeлей золота для идентификации художественных пигментов в произведениях живописи / Е.В. Корза, Л.Л. Троцюк, А.С. Мацукович, О.С. Кулакович, Е.В. Шабуня-Клячковская // Современные проблемы физики – 2016 : материалы VII международной школы-конференции молодых ученых и специалистов, Минск, 8–10 июня 2016 / Институт Физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси; редкол.: В.В. Машко [и др.]. – Минск, 2016. – С. 191–195.

12. Gold nanoparticles in toluene for SERS applications / E.V. Shabunya-Klyachkovskaya, E.V. Korza, L.L. Trotsiuk, A.S. Matsukovich, O.S. Kulakovich // International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO/LAT) 2016 : mater. of international conference, Minsk, 26–30 September 2016 / Журнал прикладной спектроскопии. – Т. 83, № 6–16. – С. 152–153.

13. Gold nanorods for surface enhanced Raman spectroscopy / L. Trotsiuk, A. Matsukovich, E. Shabunya-Klyachkovskaya, O. Kulakovich // Nanomeeting–2017 (Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures): proc. of int. conf., Minsk, 30 May–2 June 2017 / World Scientific Publishing; ed.: V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2017. – P. 244–247.

14. Application of gold nanoparticles in toluene for art materials characterization by surface-enhanced Raman scattering / E.V. Shabunya-Klyachkovskaya, E.V. Korza, L.L. Trotsiuk, A.S. Matsukovich, O.S. Kulakovich // Nanomeeting–2017 (Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures): proc. of int. conf., Minsk, 30 May–2 June 2017 / World Scientific Publishing; ed.: V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2017. – P. 236–239.

15. Polarized photoluminescence from CdSe nanoplatelets and quantum dots in stretched PVA films / O.S. Kulakovich, L.L. Trotsiuk, L.I. Gurinovich, V.V. Stankevich, N.I. Sushko, S.V. Gaponenko, K. Gungor, Y. Kelestemur, D. Dede, and H.V. Demir // Theory and Practice of Advanced Materials 2018 : proc. of the int. seminar, Shanghai, 2–5 August 2018 / Beijing Institute of Technology; ed.: J. Qian, S. Li. – Shanghai, China, 2018. – Vol. 2. – P. 4–5.

16. Polarization Properties of Photoluminescence of Anisotropic Polymer Films Containing Aligned Au Nanorods and Semiconductor Nanoparticles of Various Shape / L.I. Gurinovich, L.L. Trotsiuk, O.S. Kulakovich, N.I. Sushko, H.V. Demir, S.V. Gaponenko // 26th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology", Minks, 18–22 June 2018 / Semiconductors. – 2018. – Vol. 52, № 16. – P. 2054–2056.

17. Trotsiuk, L. The effect of gold nanorods on luminescence of quantum dots in electrostatic complexes / L. Trotsiuk / Single Nanostructures, Nanomaterials, Aerogels and their Interactions: Combining Quantum Physics and Chemistry [Electronic resource] : proc. of inter. workshop, Dresden, 27–31 August 2018. – Dresden, 2018. – Mode of access: <https://www.pks.mpg.de/cpqc18/poster-contributions/>. – Date of access: 12.04.2020.

18. Поляризованная фотолюминесценция квантовых точек в анизотропных полимерных плёнках, содержащих наностержни золота / Л.И. Гуринович, Л.Л. Троцюк, О.С. Кулакович, Н.И. Сушко, Х.В. Демир, С.В. Гапоненко // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 24–28 сентября 2018: в 3-х томах / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; редкол. : Н.М. Олехнович [и др.]. – Минск, 2018. – Т. 3. – С. 40–42.

19. Trotsiuk, L. Amphiphilic Gold Nanoparticles in Chloroform for Nanoplasmonics / L. Trotsiuk // Exciting nanostructures: Characterizing advanced confined systems : mater. of Physics School 2019, Germany, Bad Honnef, 21–26 July / Bad Honnef; ed.: Ch. Klinke [et al.]. – Bad Honnef, 2019. – P. 27–28.

*Тезисы докладов конференций, съездов, симпозиумов*

20. Trotsiuk, L. SERS technique optimization for cultural heritage research / L. Trotsiuk, Ya. Korza, A. Matsukovich // Open Readings 2016 : book of abstracts of 59th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences, Vilnius, 15–18 march 2016 / Vilnius University; ed: V. Butkus [et al.]. – Vilnius, 2016. – P. 162.

21. The role of “gold film-analyte” configuration in SERS optimization / L. Trotsiuk, E. Shabunya-Klyachkovskaya, A. Matsukovich, O. Kulakovich // Developments in Optics and Communications 2016 : book of abstracts of 12th International Young Scientist conference, Riga, 21–23 march 2016 / University of Latvia; ed: M. Bruvelis [et al.]. – Riga, 2016. – P. 13.

22. Trotsiuk, L.L. Surface Enhanced Raman Spectroscopy using Gold Nanorod Films / L.L. Trotsiuk, E.V. Shabunya-Klyachkovskaya, O.S. Kulakovich // PCNSPA 2016 – Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications : book of abstract of international conference, St. Petersburg, 27 June – 1 July 2016 / ITMO University; ed: A.V. Fedorov [et al.]. – St. Petersburg, 2016. – P. 144–146.

23. SERS Effect of the metal-analyte arrangement on the efficiency of surface enhanced Raman scattering / L. Trotsiuk, A. Matsukovich, O. Kulakovich, E. Shabunya-Klyachkovskaya // Open Readings 2017 : book of abstracts of 60th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences, Vilnius, 14–17 march 2017 / Vilnius University, ed: V. Butkus [et al.]. – Vilnius, 2017. – P. 219.

24. SERS identification of icon paints using Au nanoparticles in chloroform / Ya. Korza, L. Trotsiuk, A. Matsukovich, O. Kulakovich, E. Shabunya-Klyachkovskaya // Open Readings 2017 : book of abstracts of 60th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences, Vilnius, 14–17 march 2017 / Vilnius University; ed: V. Butkus [et al.]. – Vilnius, 2017. – P. 214.

25. Trotsiuk, L. Polarization Dependence in Gold Nanorod Films / L. Trotsiuk, A. Ramanenka, L. Gurinovich // Open Readings 2018 : book of abstracts of 61th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences, Vilnius, 20–23 march 2018 / Vilnius University; ed: E. Skliutas [et al.]. – Vilnius, 2018. – P. 238.

26. Влияние взаимного расположения наночастиц золота и аналита на усиление комбинационного рассеяния света / О.С. Кулакович, Е.В. Шабуня-Клячковская, А.С. Мацукович, Л.Л. Троцюк, С.В. Гапоненко // Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований: тезисы докладов российской конференции и школы молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света (с участием иностранных ученых), Новосибирск, 28 мая – 1 июня 2018 / Новосибирский государственный университет; редкол. : В.С. Горелик [и др.]. – Новосибирск, 2018. – С. 138.

27. Trotsiuk, L.L. Synthesis and Characterization of New Photoluminescent Gold Nanoclusters / L.L. Trotsiuk, A.O. Muravitskaya, L.I. Gurinovich // PCNSPA 2018 – Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications : book of abstract of international conference, St. Petersburg, 4–8 June 2018 / ITMO University; ed: A.V. Fedorov [et al.]. – St. Petersburg, 2018. – P. 14.

28. The Influence of Metal Nanoparticles on Luminescence Properties of Phosphor Microcrystals / A.S. Matsukovich, L.L. Trotsiuk, O.S. Kulakovich, E.V. Shabunya-Klyachkovskaya, S.V. Gaponenko // PCNSPA 2018 – Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications : book of abstract of international conference, St. Petersburg, 4–8 June, 2018 / ITMO University; ed: A.V. Fedorov [et al.]. – St. Petersburg, 2018. – P. 13.

29. Trotsiuk, L. Gold nanorods versus nanospheres in surface-enhanced Raman scattering / L. Trotsiuk, A. Matsukovich // Open Readings 2019 : book of abstracts of 62th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences, Vilnius, 19–22 march 2019 / Vilnius University; ed: E. Skliutas [et al.]. – Vilnius, 2019. – P. 212.

Троцюк Людмила Леонидовна

Получение наночастиц золота и пленок на их основе для управления оптическими свойствами молекул, нано- и микрокристаллов

**Ключевые слова:** наночастицы золота, наностержни золота, органозолы, амфифильные наночастицы, гигантское комбинационное рассеяние, плазмонно-усиленная флуоресценция.

**Цель работы** состояла в получении наночастиц золота различной морфологии в водной и органической фазах, изучении их свойств и условий применения для усиления флуоресценции полупроводниковых нанокристаллов, а также в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) при изучении молекул и микрокристаллов.

**Методы исследования:** ПЭМ, СЭМ, динамическое рассеяние света, оптическая, КР-, ИК- и флуоресцентная спектроскопии.

**Полученные результаты и их новизна:** исследована возможность управления размером, формой и выходом наностержней золота посредством изменения в процессе синтеза концентраций аскорбиновой кислоты и зародышей. Разработана методика получения ГКР-активных пленок наностержней золота. Экспериментально продемонстрирована возможность управления усилением сигнала комбинационного рассеяния света за счет изменения размера и стабилизатора наностержней золота, а также взаимного расположения наночастиц золота и молекул аналита. Разработана методика синтеза амфифильных наночастиц золота в хлороформе. Впервые предложено использование наночастиц золота в органической фазе для анализа объектов живописи методом ГКР-спектроскопии. Впервые установлена зависимость коэффициента усиления флуоресценции от концентрации квантовых точек в комплексах с наностержнями золота.

**Рекомендации по использованию:** условия управления ГКР-сигналом и усилением флуоресценции с помощью наночастиц золота могут быть использованы для увеличения чувствительности методов анализа и биомедицинской диагностики. Амфифильные наночастицы золота в хлороформе являются перспективными материалами для приложений, в которых присутствие воды нежелательно. Органозолы золота могут быть использованы при изучении объектов живописи методом ГКР-спектроскопии.

**Область применения:** нанотехнологии, оптоэлектроника, биомедицина, материаловедение.

Трацюк Людміла Леанідаўна

Атрыманне наначасціц золата і пленак на іх аснове для кіравання аптычнымі ўласцівасцямі малекул, нана- і мікракрышталляў

**Ключавыя словы:** наначасціцы золата, нанастрыжні золата, арганазолі, амфіфільныя наначасціцы, гіганцкае камбінацыйнае расейванне, плазмонна-ўзмацненая флуарэсцэнцыя.

**Мэта работы** складалася ў атрыманні наначасціц золата рознай марфалогіі ў воднай і арганічнай фазах, вывучэнні іх ўласцівасцяў і ўмоў выкарыстання для ўзмацнення флуарэсцэнцыі паўправадніковых нанакрышталляў, а таксама ў спектраскапіі гіганцкага камбінацыйнага расейвання святла пры вывучэнні малекул і мікракрышталляў.

**Метады даследвання:** ПЭМ, СЭМ, дынамічнае расейванне святла, аптычная, КР-, ІК- і флуарэсцэнтная спектраскапіі.

**Вынікі працы і іх навізна:** даследавана магчымасць кіравання памерам, формай і выхадам нанастрыжняў золата праз змяненне падчас сінтэзу канцэтрацыі аскарбінавай кіслаты і зародкаў. Распрацавана методыка атрымання ГКР-актыўных плёнак нанастрыжняў золата. Эксперыментальна прадэманстравана магчымасць кіравання ўзмацненнем сігнала камбінацыйнага расейвання святла праз змяненне памеру і стабілізатара нанастрыжняў золата, а таксама ўзаемнага размяшчэння наначасціц золата і малекул аналіта. Распрацавана методыка сінтэзу амфіфільных наначасціц золата ў хлараформе. Упершыню прапанавана выкарыстанне наначасціц золата ў арганічнай фазе для аналізу аб'ектаў жывапісу метадам ГКР-спектраскапіі. Упершыню ўсталявана залежнасць каэфіцыента ўзмацнення флуарэсцэнцыі ад канцэтрацыі квантавых кропак у комплексах з нанастрыжнямі золата.

**Рэкамендацыі па выкарыстанні:** умовы кіравання ГКР-сігналам і ўзмацненнем флуарэсцэнцыі з дапамогай наначасціц золата могуць выкарыстоўвацца для павелічэння адчувальнасці метадаў аналізу і біямедыцынскай дыягностыкі. Амфіфільныя наначасціцы золата ў хлараформе з'яўляюцца перспектыўнымі матэрыяламі для прымяненняў, дзе наяўнасць вады непажадана. Арганазолі золата могуць выкарыстоўвацца пры вывучэнні аб'ектаў жывапісу метадам ГКР-спектраскапіі.

**Вобласць прымянення:** нанатэхналогіі, оптаэлектроніка, біямедыцына, матэрыялазнаўства.



**SUMMARY**

Trotsiuk Liudmila Leonidovna

Preparation of gold nanoparticles and their films to control the optical properties of molecules, nano- and microcrystals

**Keywords:** gold nanoparticles, gold nanorods, organosols, amphiphilic nanoparticles, surface-enhanced Raman scattering, plasmon-enhanced fluorescence.

**The aim of the work** was to synthesize gold nanoparticles with different morphology in the aqueous and organic phases, study of their properties and the conditions for their applications for the fluorescence enhancement of semiconductor nanocrystals as well as in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) during molecule and microcrystal study.

**Methods of investigations:** TEM, SEM, dynamic light scattering, optical, Raman, IR and fluorescence spectroscopies.

**Results and their novelty:** the possibility of controlling the size, shape and yield of gold nanorods by changing the concentrations of both ascorbic acid and seeds during the synthesis was investigated. The procedure of the preparation of SERS-active gold nanorod films was developed. The possibility of controlling the Raman-signal enhancement by changing the size and stabilizer of gold nanorods, as well as relative position of gold nanoparticles and molecules was experimentally demonstrated. The procedure of the amphiphilic gold nanoparticles synthesis in chloroform was developed. For the first time the use of gold nanoparticles in organic phases for the analysis of paintings by SERS was proposed. For the first time the dependence of fluorescence enhancement factor on the concentration of quantum dots in complexes with gold nanorods was established.

**Recommendation for the application:** conditions for the controlling the SERS-signal and fluorescence enhancement using gold nanoparticles can be applied to increase the sensitivity of analysis and biomedical diagnostics methods. Amphiphilic gold nanoparticles in chloroform are promising materials for applications, in which the presence of water is undesirable. Gold organosols can be used in the study of paintings by SERS-spectroscopy.

**Field of application:** nanotechnology, optoelectronics, biomedicine, materials science.