

УДК 544.57:535.34

ФОРМИРОВАНИЕ ЛАТЕРАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОНОСЛОЕВ ПЛАЗМОННЫХ НАНОПЛАСТИН СЕРЕБРА И ИХ АНСАМБЛЕЙ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ

П. О. МАЛАХОВСКИЙ¹⁾, М. В. АРТЕМЬЕВ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Предложена оригинальная методика формирования латерально-ориентированных монослоев плазмонных нанопластин серебра, а также их электростатических ансамблей с полупроводниковыми квантовыми точками. Монослои нанопластин формируются посредством электростатического осаждения на пленке катионного сополимера, содержащего различное количество третичных аминогрупп. Методика позволяет исследовать оптические свойства и морфологию нанопластин на одном и том же образце с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что оптическая плотность полученных монослоев нанопластин серебра и их поверхностная концентрация пропорциональны числу третичных аминогрупп в сополимере. Методика лигандного обмена позволяет функционализировать поверхность серебряных нанопластин для последующего формирования электростатических ансамблей с квантовыми точками. Обнаружена зависимость величины длинноволнового спектрального сдвига пика продольного локализованного поверхностного плазмонного резонанса от длины алкильной цепи лиганда.

Ключевые слова: плазмонные нанопластины серебра; электростатическое осаждение; поверхностный плазмонный резонанс; квантовые точки.

Благодарность. Частичная финансовая поддержка проекта осуществлялась за счет средств проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований X18КОРГ-001 и государственной программы научных исследований «Химические технологии и материалы» (проект 1.36). Авторы выражают благодарность сотрудникам БГУ К. Скруцкой и М. Моховикову за помощь в ПЭМ-исследованиях.

FORMATION OF LATERALLY-ORIENTED MONOLAYERS OF PLASMONIC SILVER NANOPLOTS AND THEIR ENSEMBLES WITH CADMIUM SELENIDE QUANTUM DOTS ON THE SURFACE OF THIN POLYMERIC FILM

P. O. MALAKHOVSKY^a, M. V. ARTEMYEV^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus
Corresponding author: M. V. Artemyev (m_artemyev@yahoo.com)

Образец цитирования:

Малаховский ПО, Артемьев МВ. Формирование латерально-ориентированных монослоев плазмонных нанопластин серебра и их ансамблей с квантовыми точками селенида кадмия на поверхности тонкой полимерной пленки. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019; 2:21–28.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-21-28>

For citation:

Malakhovsky PO, Artemyev MV. Formation of laterally-oriented monolayers of plasmonic silver nanoplates and their ensembles with cadmium selenide quantum dots on the surface of thin polymeric film. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:21–28. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-21-28>

Авторы:

Павел Олегович Малаховский – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Михаил Валентинович Артемьев – доктор химических наук; заведующий лабораторией нанохимии.

Authors:

Pavel O. Malakhovsky, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.

pashkamusic@gmail.com

Mikhail V. Artemyev, doctor of science (chemistry); head of the laboratory of nanochemistry.

m_artemyev@yahoo.com

We present here a novel method for formation of laterally-oriented monolayers of plasmonic silver nanoplates and their electrostatic ensembles with semiconductor quantum dots. Monolayers were electrostatically deposited on the surface of thin polymeric film containing different amount of tertiary amino groups. This method allows simultaneously investigate optical properties and morphology of silver nanoplates using transmittance electron microscopy. The optical density of films and surface concentration of silver nanoplates is proportional to the percentage of tertiary amino groups in the polymeric film. A surface ligand exchange was used for functionalization of the surface of silver nanoplates toward formation of electrostatic ensembles with colloidal quantum dots. We observed a straight correlation between the red shift of surface plasmon resonances in silver nanoplates and alkyl chain length of ligand molecules.

Keywords: plasmonic silver nanoplates; electrostatic deposition; surface plasmon resonance; quantum dots.

Acknowledgements. We acknowledge partial financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X18KOPF-001) and state program «Chemreagents» (project 1.36). We thank our colleagues K. Skrutsкая and M. Mokhovikov for help with TEM study.

Введение

Плазмонные нанопластины серебра (НПС) обладают комплексом уникальных оптических свойств, что обуславливает их применение в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), поверхностно-усиленной фотолюминесценции, а также позволяет формировать на их основе оптические биосенсоры и нанокаталитические системы. Близкая к атомарно-гладкой поверхность НПС является удобным субстратом для формирования и изучения структурных и физико-химических свойств самоорганизованных монослоев различных молекул (тиолы, амины, карбоновые кислоты и др.), а также их комплексов с белками, ДНК [1]. С другой стороны, оптические свойства латерально-ориентированных монослоев (ЛОМС) НПС, осажденных на поверхности прозрачных субстратов (кварц, стекло и др.), представляют интерес с точки зрения влияния пространственной ориентации оптического диполя продольного или поперечного локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) на процессы поглощения и рассеяния света. Большинство методик формирования ЛОМС основаны на электростатическом осаждении НПС из их водных и неводных коллоидных растворов, а также химическом связывании с поверхностью субстрата посредством бифункциональных лигандов, содержащих аминогруппы, тиольные и другие группы, способные химически связываться с поверхностью НПС [2]. Такие методики пригодны при формировании образцов для оптических экспериментов, однако детальный анализ морфологии ЛОМС (пространственная ориентация и поверхностная концентрация НПС) является затруднительным, поскольку требует использования сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения, для которой нужна специальная пробоподготовка (напыление токопроводящего покрытия и др.).

Использование просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения позволило бы с высокой детализацией исследовать не только морфологию самих НПС, но и их ансамблей с другими нанообъектами, например люминесцентными полупроводниковыми квантовыми точками (КТ). Такие ансамбли представляют большой интерес с точки зрения изучения процессов экситон-плазмонного взаимодействия и резонансного переноса энергии с участием плазмонных наночастиц [3]. Применение стандартных макроскопических субстратов типа кварца, кремния, стекла методом ПЭМ не представляется возможным.

В данной работе представлена новая методика формирования ЛОМС НПС и ансамблей НПС с коллоидными КТ CdSe на поверхности тонких (≈ 20 нм) пленок сополимера (2-диэтиламино)этилметакрилата, основанная на электростатическом взаимодействии отрицательно заряженных НПС в их водных коллоидных растворах с третичными аминогруппами (ТАГ) сополимера. Поскольку такая полимерная пленка является практически прозрачной как для электронного пучка, так и для света видимого диапазона, данная методика позволяет исследовать и оптические, и морфологические свойства ЛОМС на одном и том же образце.

Материалы и методы

Синтез плазмонных НПС. Коллоидный раствор плазмонных НПС был получен по двухстадийной методике [4]. Для формирования зародышей серебра в колбу помещали 100 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 60 ммоль/л раствора нитрата серебра и 1 мл 30 ммоль/л раствора цитрата натрия. После перемешивания в течение 5 мин к смеси при интенсивном перемешивании прибавляли 0,5 мл 20 ммоль/л водного раствора тетрагидридобората натрия. Затем 2 мл полученного коллоидного раствора зародышей серебра помещали в стакан, добавляли 40 мл дистиллированной воды и 3 мг цитрата натрия. В реакционную смесь вливали 350 мкл 0,1 ммоль/л раствора гидразингидрата и по каплям при интенсивном

перемешивании прибавляли 2 мл 0,01 моль/л раствора нитрата серебра до тех пор, пока спектральное положение длинноволнового пика ЛППР НПС не достигало области $\lambda \approx 600$ нм. Для очистки от избытка реагентов 2 мл полученного коллоидного раствора НПС, стабилизированных цитрат-ионами, центрифугировали в течение 8 мин при ускорении 6200 g, надосадочный раствор декантировали, а осадок редиспергировали в 1 мл дистиллированной воды.

Химическая модификация поверхности НПС. Лигандная оболочка цитрат-ионов на поверхности НПС замещалась на различные гидрофильные молекулы, содержащие тиольные группы: натриевые соли 2-меркаптоэтансульфоновой, 3-меркаптопропансульфоновой, 11-меркаптоундекансульфоновой кислот, тиогликолевую, липоевую, 11-меркаптоундекановую, 16-меркаптогексадекановую кислоты, (11-меркаптоундецил)триметиламмонийхлорид (МУТАХ). Для этого к коллоидному раствору очищенных НПС прибавляли 1 мг соответствующего соединения, перемешивали в течение 1 ч, затем очищали от избытка реагента посредством центрифугирования на протяжении 8 мин при ускорении 6200 g, надосадочный раствор декантировали, а осадок редиспергировали в 1 мл дистиллированной воды. НПС, стабилизированные МУТАХ, редиспергировали в буферном растворе с pH 4.

Синтез сополимеров различного состава. В пластиковую пробирку с герметичной крышкой помещали 0,5 мл (2-диэтиламино)этилметакрилата (ДЭМ) и 0,31 мл этилметакрилата (молярная доля ДЭМ в смеси равна 0,5). Затем добавляли 10 мол. % инициатора радикальной полимеризации 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрила). После гомогенизирования смесь выдерживали при 90 °C в течение 6 ч. Затем полученный сополимер извлекали из пробирки и навеску растворяли в изоамилацетате для образования 2 % раствора. Для получения сополимера с молярными долями ДЭМ 0,4; 0,3 и 0,25 брали 0,47; 0,73 и 0,93 мл этилметакрилата соответственно.

Формирование ЛОМС НПС на полимерной пленке. Наносили с помощью пипетки 5 мкл раствора сополимера в изоамилацетате на поверхность дистиллированной воды в цилиндрическом стакане диаметром 10 см. После испарения растворителя на полученную твердую полимерную пленку помещали медную сеточку для ПЭМ-исследования, далее пленку переносили на поверхность кварцевого стекла и высушивали. Полученный образец погружали на 10 ч в коллоидный раствор НПС, стабилизированных цитрат-ионами или тиолсодержащими лигандами. Затем образец извлекали из раствора, промывали дистиллированной водой и высушивали.

Формирование ЛОМС ансамблей НПС – КТ на полимерной пленке. Прибавляли при интенсивном перемешивании 2 мл водного коллоидного раствора НПС, стабилизированных МУТАХ и имеющих положительный дзета-потенциал за счет присутствия на их поверхности четвертичных аммонийных групп, к водному коллоидному раствору КТ CdSe/ZnS с диаметром CdSe-ядра 3 нм и толщиной ZnS-оболочки 1,5 нм, инкапсулированных поли(малеиновым ангидридом-алът-тетрадеценом) и несущих на поверхности отрицательно заряженные карбоксильные группы [5]. Молярное соотношение НПС и КТ составляло порядка 1 : 5000. Реакционную смесь выдерживали в течение 20 мин, после чего центрифугировали 8 мин при 6200 g, надосадочный раствор декантировали, а осадок редиспергировали в воде. Данную процедуру повторяли трижды для более полной очистки ансамблей НПС – КТ от избытка несвязанных КТ. Затем полученный водный коллоидный раствор электростатического ансамбля НПС – КТ наносили на поверхность образца полимерной пленки на кварце, пленку обрабатывали в течение 10 ч, после чего образец промывали дистиллированной водой и высушивали.

Морфологию ЛОМС НПС и ансамблей НПС – КТ исследовали с помощью просвечивающих электронных микроскопов LEO-906E (Германия) и Hitachi H-800 (Япония). Спектры экстинкции коллоидных растворов и ЛОМС НПС регистрировали спектрофотометром HR2000+ (*Ocean Optics Inc.*, Великобритания). Измерение дзета-потенциала водных коллоидных растворов проводили методом динамического рассеяния с помощью прибора Zetasizer Nano ZS90 (*Malvern*, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Схема формирования ЛОМС НПС представлена на рис. 1. Поскольку в состав полимерной пленки входят ТАГ, ее поверхность имеет положительный заряд в нейтральной и слабокислой среде. При обработке пленки коллоидным раствором НПС, имеющих отрицательный дзета-потенциал, последние электростатически осаждаются на поверхность пленки, формируя ЛОМС.

Для анализа морфологии полученных ЛОМС НПС на полимерной пленке было проведено ПЭМ-исследование (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что ЛОМС содержат дискообразные, треугольные и квазисферические наночастицы серебра, расположенные достаточно равномерно по поверхности полимера. В случае образца с 50 % ТАГ некоторые НПС контактируют друг с другом, что указывает на случайный характер электростатического осаждения наночастиц. НПС ориентированы латерально, что соответствует максимально эффективному электростатическому взаимодействию полимерной пленки и отдельной НПС.

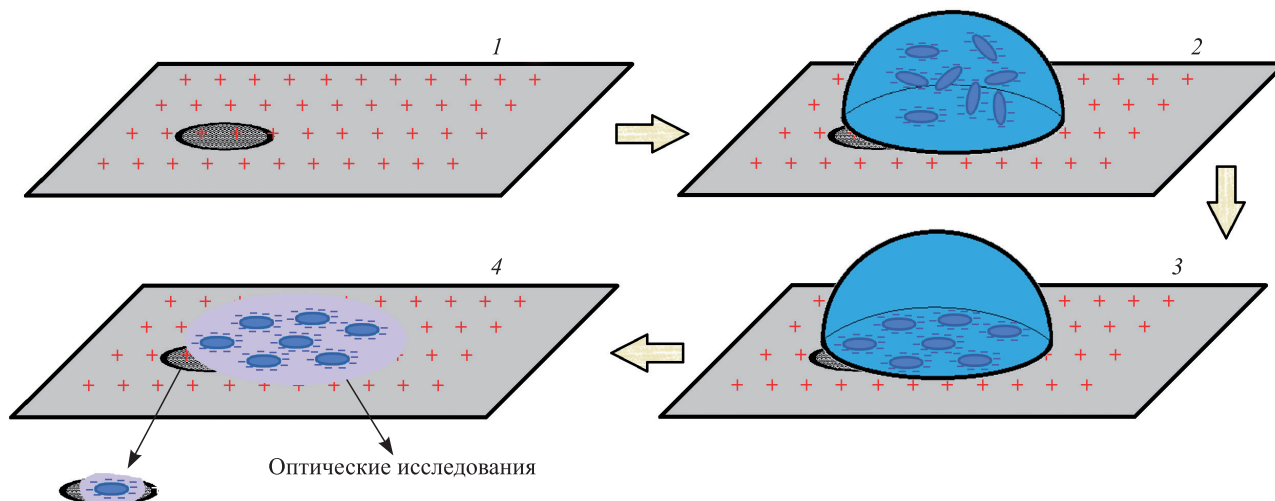


Рис. 1. Схема формирования ЛОМС НПС:

- 1 – полимерная пленка с третичными аминогруппами на кварцевой подложке и сеточкой для ПЭМ;
2 – нанесение на пленку коллоидного раствора НПС; 3 – электростатическое осаждение НПС;
4 – ЛОМС НПС, пригодный для одновременного исследования структурных и оптических свойств

Fig. 1. Scheme of formation of laterally-oriented monolayers of silver nanoplates:

- 1 – polymeric film with tertiary amino groups on quartz substrate and TEM grid;
2 – immersion of polymeric film into colloidal solution of silver nanoplates; 3 – electrostatic deposition of silver nanoplates;
4 – laterally-oriented monolayer of silver nanoplates, suitable for TEM and optical investigations

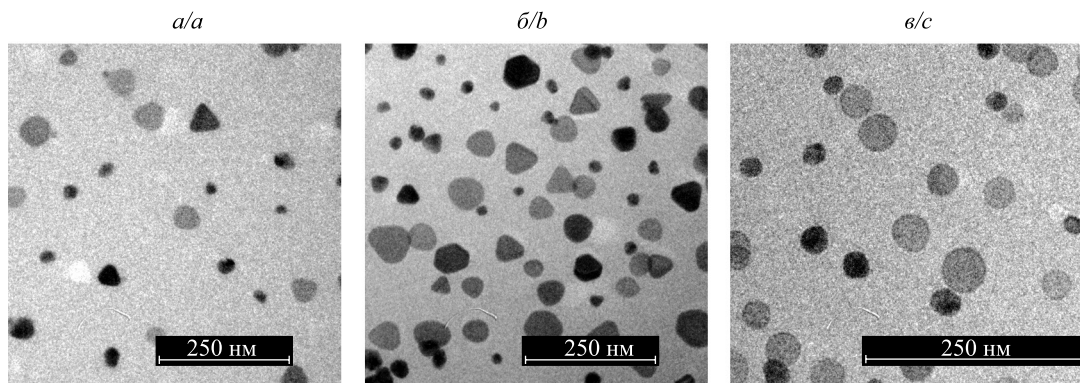


Рис. 2. ПЭМ-снимки ЛОМС НПС, стабилизированных цитрат-ионами, электростатически осажденными на полимерной пленке с 25 % (а) и 50 % (б) ТАГ, и стабилизированных 2-меркаптоэтансульфонат-ионами, осажденными на полимерной пленке с 25 % ТАГ (в)

Fig. 2. TEM images of monolayers of citrate-stabilized laterally-oriented silver nanoplates on polymeric film with 25 % (a) and 50 % (b) tertiary amino groups; monolayer of laterally-oriented 2-mercaptoethanesulfonate-capped silver nanoplates on polymeric film with 25 % amino groups (c)

Процент заполнения поверхности полимера НПС составляет 10 и 31 % для сополимеров с 25 и 50 % ТАГ соответственно, что указывает на прямую зависимость между степенью заполнения поверхности полимерной пленки НПС и количеством третичных аминогрупп в составе сополимера. Наличие на ПЭМ-снимках фракции компактных наночастиц серебра по форме, близкой к сферической, подтверждает негомогенный характер зародышеобразования и роста наночастиц серебра при данных условиях и необходимость дальнейшей оптимизации условий синтеза НПС.

Поскольку цитрат-ион является лабильным лигандом и образует достаточно слабую химическую связь с поверхностными атомами серебра, возможно проведение процесса лигандного обмена на поверхности НПС с использованием тиолсодержащих молекул как замещающих лигандов для повышения коллоидной стабильности НПС, а также функционализации поверхности для последующей химической конъюгации НПС с биомолекулами или другими наночастицами. В качестве таких лигандов представляет интерес использовать меркаптоалкилсульфонаты и меркаптокарбоновые кислоты, поскольку имеются детально разработанные методики конъюгации биомолекул с карбоксильными группами посредством образования пептидной связи, а меркаптоалкилсульфонаты обеспечивают коллоидную стабильность наночастиц в широком диапазоне pH.

В данной работе были также получены и исследованы методом ПЭМ и оптической спектроскопии ЛОМС НПС, стабилизированные 2-меркаптоэтансульфонат-ионами, сформированные на поверхности пленки сополимера, содержащего 25 % ТАГ (см. рис. 2, в). Как следует из рис. 2, в, морфология ЛОМС НПС, стабилизированных 2-меркаптоэтансульфонатом натрия, аналогична таковой для ЛОМС НПС, стабилизированных цитрат-ионами. ЛОМС НПС, стабилизированные тиогликолятом натрия, также имеют аналогичную структуру. Это позволяет сделать вывод о том, что формирование ЛОМС НПС определяется не типом молекул лигандной оболочки, а отрицательным дзета-потенциалом (ξ) НПС: $\xi = -10$ мВ в водном коллоидном растворе для стабилизированных цитрат-ионами, $\xi = -12$ мВ для стабилизированных 11-меркаптоундекансульфонатом натрия и $\xi = -16$ мВ для стабилизированных 11-меркаптоундекановой кислотой. Кривые распределения дзета-потенциала для НПС, стабилизированных указанными лигандами в 0,02 моль/л растворе гидрокарбоната натрия (pH 8), представлены на рис. 3.

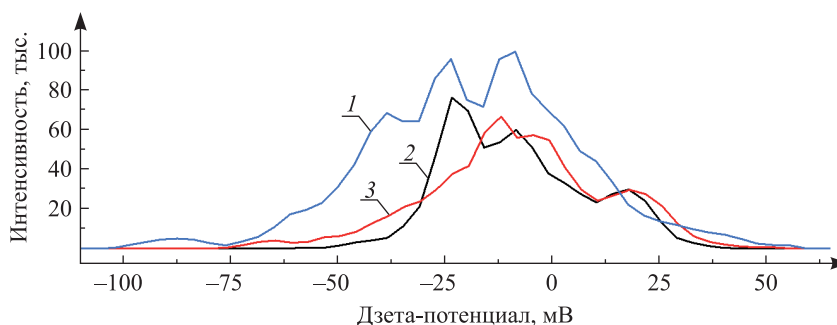


Рис. 3. Кривые распределения дзета-потенциала НПС, стабилизированных цитрат-ионами (2), 11-меркаптоундекансульфонатом натрия (3) и 11-меркаптоундекановой кислотой (1) в 0,02 моль/л водном растворе гидрокарбоната натрия (pH 8)

Fig. 3. Zeta potential curves for silver nanoplates, stabilized with citrate-ions (2), 11-mercaptoundecanesulfonate Na (3) and 11-mercaptoundecanoic acid (1) in 0.02 mol/L sodium hydrocarbonate buffer (pH 8)

На рис. 4 представлены спектры экстинкции ЛОМС НПС на пленках полимера с различным содержанием ТАГ, осажденных из коллоидных растворов НПС, стабилизированных цитрат-ионами и 2-меркаптоэтансульфонатом натрия.

В спектрах экстинкции полученных ЛОМС НПС наблюдаются пики продольного и поперечного ЛППР. С ростом количества ТАГ в сополимере оптическая плотность пиков обоих ЛППР растет и наблюдаются длинноволновый сдвиг и уширение полос как продольного, так и поперечного ЛППР. Данные оптические эффекты связаны, по-видимому, с формированием коллективных продольных ЛППР в ансамблях латерально-ориентированных НПС при уменьшении расстояния между ними с увеличением количества положительно заряженных ТАГ в полимере. Для установления взаимосвязи оптических свойств ЛОМС НПС и количества третичных аминогрупп в сополимере были построены графики зависимости пиковой оптической плотности на длине волны продольного ЛППР от процентного содержания ТАГ (см. рис. 4, в). Из графиков следует линейная связь между этими величинами для ЛОМС НПС, стабилизированных как цитрат-ионами, так и 2-меркаптоэтансульфонатом натрия (с критерием R^2 , равным 0,9899 для НПС, стабилизированных цитрат-ионами, и 0,9999 для НПС, стабилизированных 2-меркаптоэтансульфонатом натрия). При условии, что эффективный поверхностный заряд полимерной пленки пропорционален количеству ТАГ в сополимере, поверхностная концентрация электростатически осажденных НПС пропорциональна эффективному поверхностному заряду пленки.

При исследовании влияния тиолсодержащих лигандов (меркаптоалкилсульфонат и меркаптокарбоксилаты натрия) на оптические свойства НПС был обнаружен эффект увеличения длинноволнового спектрального сдвига продольного ЛППР НПС в водных коллоидных растворах при возрастании длины алкильной цепи (рис. 5).

В качестве лигандов использовались меркаптоалкилсульфонаты $\text{HS}-\text{R}-\text{SO}_3$ (где R – этилен, пропилен, ундецен) и меркаптокарбоновые кислоты $\text{HS}-\text{R}-\text{COOH}$ (где R – этилен, ундецен, гексадецен), в том числе липоевая кислота с длиной алкильной цепи C_6 . Спектральный сдвиг связан с изменением локального диэлектрического окружения для ЛППР НПС при переходе от воды к самоассамблированным монослоям органических молекул на поверхности НПС с большим показателем преломления, чем у воды. Согласно литературным данным, величина длинноволнового сдвига может быть оценена теоретически в модели, учитывающей показатель преломления дисперсионной среды и электрическую проводимость монослоя молекул [6].

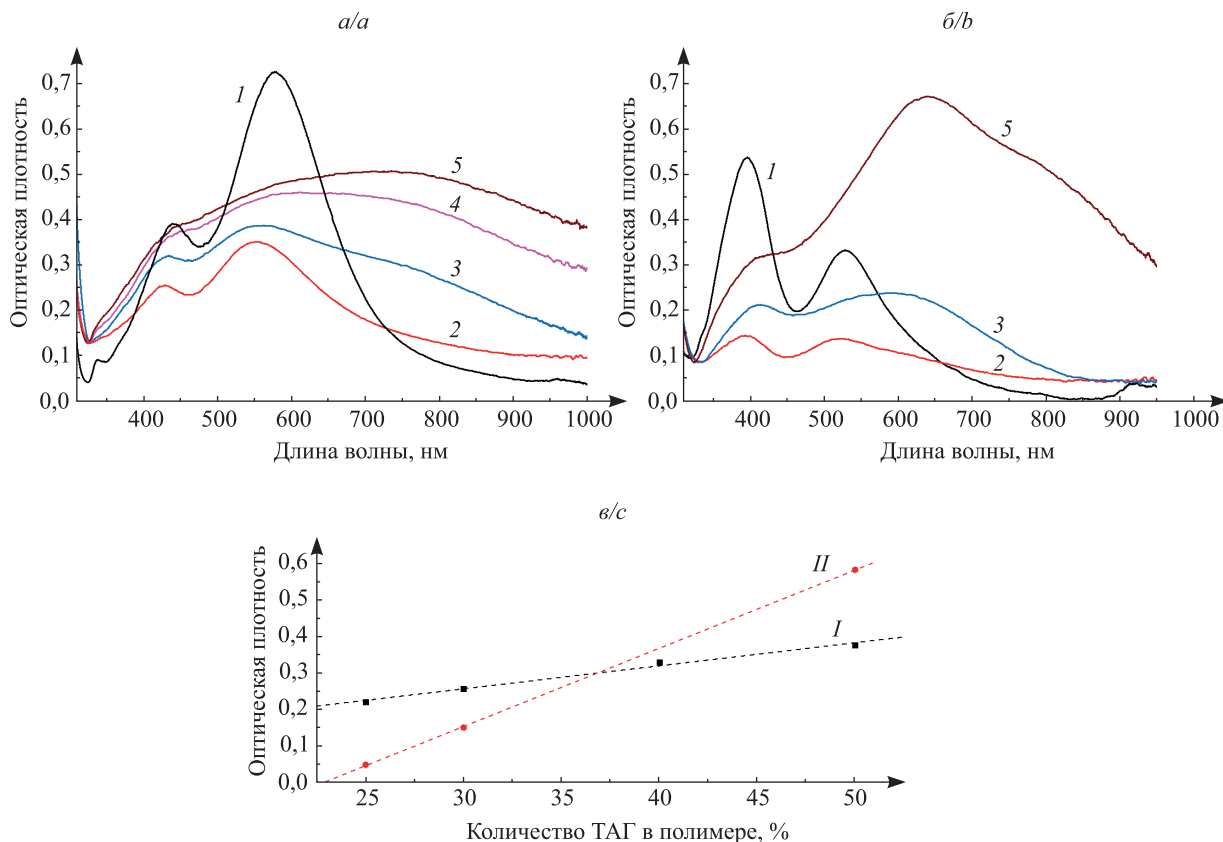


Рис. 4. Спектры экстинкции НПС (а, б) в коллоидном растворе (I) и в ЛОМС на полимерной пленке с 25 % (2), 30 % (3), 40 % (4) и 50 % (5) ТАГ. НПС стабилизированы цитрат-ионами (а) и 2-меркаптоэтансульфонатом натрия (б). Зависимости (в) пиковой оптической плотности ЛОМС НПС на длине волны продольного ЛППР от количества ТАГ в сополимере для НПС, стабилизированных цитрат-ионами (I) и 2-меркаптоэтансульфонатом натрия (II)

Fig. 4. Extinction spectra of silver nanoplates in colloidal solution (I) and monolayers of laterally-oriented nanoplates on the surface polymeric film with 25 % (2), 30 % (3), 40 % (4), 50 % (5) of tertiary amino groups. Silver nanoplates were stabilized with citrate-ions (a) and 2-mercaptoethanesulfonate Na (b). Maximum optical density (c) of a monolayer of silver nanoplates at longitudinal LSPR peak versus the percentage of tertiary amino groups in the polymeric film for silver nanoplates stabilized with citrate-ions (I) and 2-mercaptoethanesulfonate Na (II)

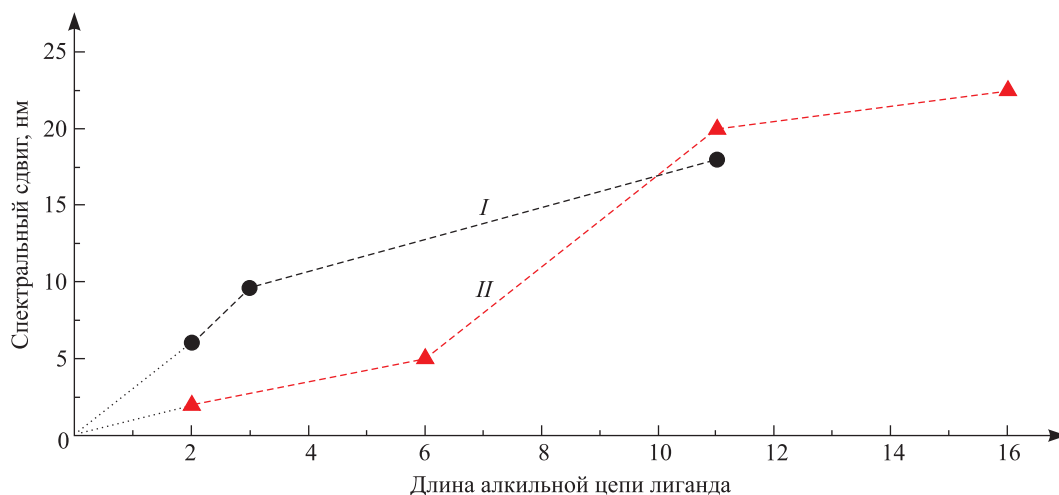


Рис. 5. Зависимость величины длинноволнового спектрального сдвига пика продольного ЛППР НПС в коллоидных растворах от длины алкильной цепи лигандов для меркаптоалкилсульфонатов натрия (I) и меркаптокарбоновых кислот (II)

Fig. 5. Correlation between red shift of longitudinal LSPR peak in colloidal solution of silver nanoplates and alkyl chain length in the surface ligands mercaptoalkylsulfonates Na (I) and mercaptocarboxylic acids (II)

Для проверки применимости разработанного метода формирования ЛОМС на полимерной пленке с ТАГ для более сложных нанобъектов были сформированы ЛОМС электростатических ансамблей НПС и КТ CdSe/ZnS. На первом этапе в водном коллоидном растворе формировались коллоидные ансамбли из НПС с положительным дзета-потенциалом, стабилизированных МУТАХ, и КТ с отрицательным дзета-потенциалом за счет наличия поверхностных карбоксильных групп. При смешивании водных коллоидных растворов НПС и КТ дзета-потенциал НПС, измеренный методом динамического рассеяния света, меняет свой знак с положительного на отрицательный (рис. 6). Это указывает на формирование электростатического ансамбля НПС – КТ, в котором положительный заряд единичной НПС компенсируется отрицательным зарядом КТ. Из ПЭМ-снимка ЛОМС ансамблей НПС – КТ видно (см. рис. 6, б), что их структура схожа со структурой ЛОМС НПС. Последние имеют преимущественно латеральную ориентацию, а КТ CdSe/ZnS локализованы в непосредственной близости от НПС (в среднем (21 ± 5) КТ на одну НПС). При этом только около 15 % общего количества КТ, присутствующих на ПЭМ-снимке, не связаны с НПС. Наличие не связанных с НПС КТ, возможно, обусловлено деградацией электростатических ансамблей НПС – КТ в процессе высыхания коллоидного раствора на ПЭМ-сеточке.

При формировании электростатических ансамблей НПС – КТ в коллоидном растворе наблюдалось изменение оптических свойств НПС (рис. 7). Так, имеет место длинноволновый сдвиг пиков продольного

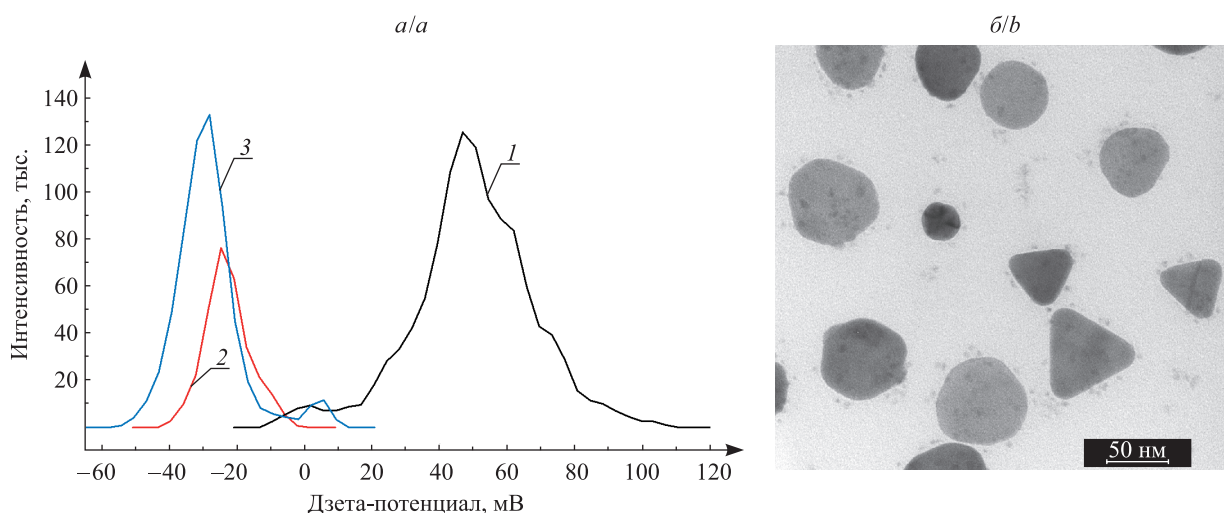


Рис. 6. Кривые распределения (а) дзета-потенциала НПС, стабилизированных МУТАХ (1), КТ CdSe/ZnS (2), и электростатических ансамблей НПС – КТ (3); ПЭМ-снимок (б) ЛОМС ансамблей НПС – КТ, осажденных на полимерную пленку с 50 % ТАГ

Fig. 6. Zeta potential curves (a) for (11-mercaptoundecyl)trimethylammoniumchloride-stabilized silver nanoplates (1), CdSe/ZnS quantum dots (2) and electrostatic ensemble of silver nanoplates and quantum dots (3); TEM image (b) of laterally-oriented monolayer of electrostatic ensembles of silver nanoplates and quantum dots

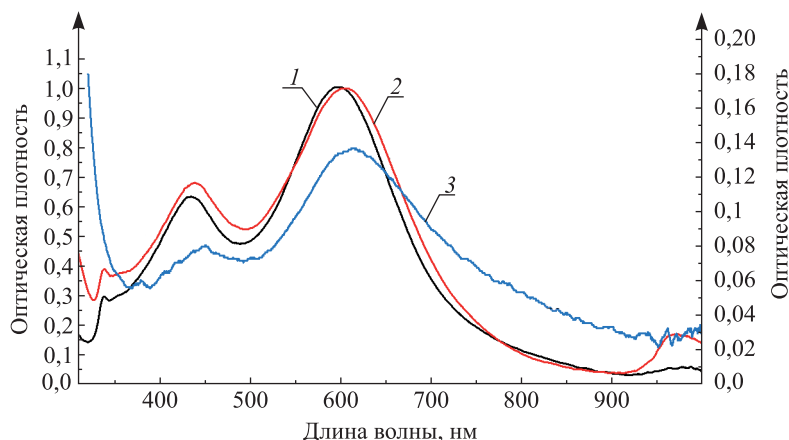


Рис. 7. Спектры экстинкции коллоидных растворов НПС, стабилизированных МУТАХ (1), электростатических ансамблей НПС – КТ (2), ЛОМС ансамблей НПС – КТ на пленке полимера с 30 % ТАГ (3)

Fig. 7. Extinction spectra of of (11-mercaptoundecyl)trimethylammoniumchloride-stabilized silver nanoplates in colloidal solution (1), silver nanoplates-quantum dots electrostatic ensembles (2), laterally-oriented monolayer of electrostatic metal-semiconductor ensembles

и поперечного ППР НПС при формировании их электростатических ансамблей с КТ. Это связано с изменением диэлектрической проницаемости окружающей НПС среды и является дополнительным свидетельством формирования композитных наноструктур НПС – КТ. Схожий эффект был описан ранее для наночастиц серебра, покрытых CdS [7].

В спектрах фотолюминесценции водного коллоидного раствора КТ имеется интенсивная полоса в области $\lambda \approx 561$ нм, соответствующая излучательной рекомбинации оптически возбужденных экситонов в КТ. Однако в электростатических ансамблях НПС – КТ как в коллоидном растворе, так и в форме ЛОМС на поверхности полимерной пленки такой сигнал отсутствует. Данный результат может быть обусловлен эффективным тушением люминесценции КТ на поверхности НПС вследствие резонансного переноса энергии с экситона на плазмон и последующей диссипации энергии за счет плазмон-фононного взаимодействия при малой дистанции между металлом и полупроводником [8; 9].

Заключение

Представлена новая методика формирования монослоев латерально-ориентированных отрицательно заряженных НПС и их ансамблей с КТ на тонкой полимерной пленке, содержащей положительно заряженные группы. Движущей силой формирования монослоя является электростатическое взаимодействие ТАГ в составе сополимера и наночастиц с отрицательным дзета-потенциалом в коллоидном растворе. Данная методика проста в применении и дает возможность изучать структурные и оптические свойства наночастиц на одном и том же образце. Варьируя количество ТАГ, можно регулировать поверхностную концентрацию и оптическую плотность полученного монослоя серебряных нанопластин. На основе ЛОМС НПС, стабилизированных цитрат-ионом, возможно создание более сложных нанобъектов при помощи функционализации поверхности НПС тиолами. Методика позволяет формировать более сложные электростатические ансамбли разнородных коллоидных наночастиц, например серебряных нанопластин и люминесцентных КТ CdSe/ZnS для изучения процессов экситон-плазмонного взаимодействия.

Библиографические ссылки / References

1. Kim J-Y, Lee J-S. Synthesis and thermodynamically controlled anisotropic assembly of DNA-silver nanoprism conjugates for diagnostic applications. *Chemistry of Materials*. 2010;22:6684–6691. DOI: 10.1021/cm102984m.
2. Aslan K, Lakowicz JR, Geddes CD. Rapid deposition of triangular silver nanoplates on planar surfaces: application to metal-enhanced fluorescence. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109:6247–6251. DOI: 10.1021/jp044235z.
3. Govorov AO, Bryant GW, Zhang W, Skeini T, Lee J, Kotov NA, et al. Exciton-plasmon interaction and hybrid excitons in semiconductor-metal nanoparticle assemblies. *Nano Letters*. 2006;6(5):984–994. DOI: 10.1021/nl0602140.
4. Zou X, Dong S. Surface-enhanced Raman scattering studies on aggregated silver nanoplates in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110:21545–21550. DOI: 10.1021/jp063630h.
5. Fedosyuk A, Radchanka A, Antanovich A, Prudnikau A, Kvach MV, Shmanai V, et al. Determination of concentration of amphiphilic polymer molecules on the surface of encapsulated semiconductor nanocrystals. *Langmuir*. 2016;32:1955–1961. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04602.
6. Peng S, McMahon JM, Schatz GC, Gray SK, Sun Y. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2017;107(33):14530–14534. DOI: 10.1073/pnas.1007524107.
7. Taz H, Ruther R, Malasi A, Yadavali S, Carr C, Nanda J, et al. In Situ localized surface plasmon resonance (LSPR) spectroscopy to investigate kinetics of chemical bath deposition of CdS thin films. *Journal of Physical Chemistry C*. 2015;119(9):5033–5039. DOI: 10.1021/jp512738b.
8. Lakowicz JR. Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence. *Plasmonics*. 2006;1:5–33. DOI: 10.1007/s11468-005-9002-3.
9. Park Y, Pravitasari A, Raymond JE, Batteas JD, Son DH. Suppression of quenching in plasmon-enhanced luminescence via rapid intraparticle energy transfer in doped quantum dots. *ACS Nano*. 2013;7(12):10544–10551. DOI: 10.1021/nn405101h.

Статья поступила в редколлегию 05.08.2019.
Received by editorial board 05.08.2019.