

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО
РЕЗОНАНСА В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОЧАСТИЦ
ЗОЛОТА И СЕРЕБРА**

В. И. Шевцова, Е. П. Мацкевич, Е. П. Валькова, П. И. Гайдук

ВВЕДЕНИЕ

При облучении металлических материалов оптическим излучением возможно возникновение плазмонных колебательных мод. В последнее

время интерес к поверхностным плазмонам – возбужденным светом коллективным колебаниям электронов проводимости металла вблизи его границы раздела с диэлектриком [1] – возрастает в силу причин научно-го и прикладного характера. Так, возбуждение поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [1] сопровождается интересными оптическими эффектами, связанными с усилением люминесценции, поглощения света, комбинационного рассеяния и др., которые могут быть использованы для повышения разрешающей способности микроскопов, эффективности светодиодов, улучшения чувствительности химических и биологических сенсоров, увеличения КПД солнечных элементов и др. [2]. Большие надежды связаны с применением плазмонных наноструктур в биологии и медицине, в частности для прецизионной доставки лекарств или лечения опухолевых заболеваний [2].

В настоящей работе рассматривается локализованный поверхностный плазмонный резонанс в коллоидных растворах наночастиц золота и серебра.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Появление ППР в наночастицах золота и серебра размером более 2 нм приводит к возникновению ряда нелинейных оптических эффектов. В частности, в спектрах поглощения и рассеяния наночастиц золота и серебра присутствует интенсивная и широкая полоса в видимой области или в прилегающих к ней ближних ИК- и УФ-областях. Эту полосу называют полосой ППР или, реже, полосой резонанса Ми.

Теория Ми [1] позволяет получить точное аналитическое решение задачи о дифракции плоской волны на сфере. Суммарное сечение поглощения и рассеяния света частицей (C_{ext}), согласно теории Ми, равно:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2},$$

где R – радиус частицы, ε_m – вещественная часть диэлектрической проницаемости среды, λ – длина волны падающего света, а диэлектрическая проницаемость материала $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$.

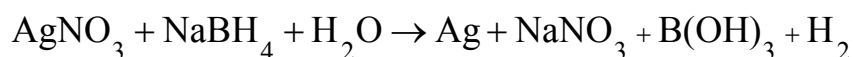
Отсюда следует, что при выполнении условия $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ возникает ППР, положение которого зависит от размера наночастицы. На рис. 1 представлены результаты компьютерного моделирования рассеяния плоской световой волны частицами серебра (рис. 1(А)) или золота (рис. 1б),

выполненного на основе теории Ми с использованием компьютерной программы NOLFS [3]. Видно, что при увеличении размера наночастиц происходит заметное смещение ППР в длинноволновую область. Для сферических частиц больших размеров происходит возникновение дополнительных полос ППР, что можно интерпретировать с учетом возможного формирования систем разделенных зарядов более высокого порядка – квадруполь и других мультиполей.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Экспериментальные образцы для исследований – коллоидные растворы серебра и золота с наночастицами разных размеров – были приготовлены методами химического синтеза. Так, для получения наночастиц золота использовался метод цитратного восстановления [4]: $2\text{AuCl}_3 + 3\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \rightarrow 2\text{Au} + 3\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5 + 3\text{CO}_2 + 3\text{NaCl} + 3\text{HCl}$

Наночастицы серебра синтезировались боргидридным методом [5]:



В зависимости от режимов синтеза (соотношение химических реагентов, температура), образцы коллоидных растворов имели различную окраску в цветовом диапазоне от оранжевого до фиолетового, что хорошо коррелировало с данными просвечивающей электронной микроскопии

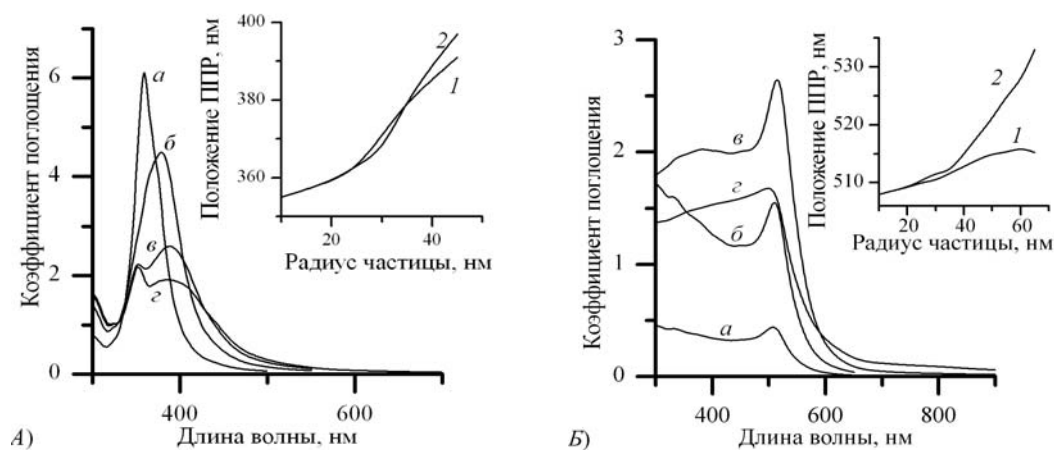


Рис.1. Теоретические спектральные зависимости коэффициента поглощения для сферических наночастиц серебра (А) или золота (Б). Радиус частиц: (А): а – 25 нм, б – 55 нм, в – 65 нм, г – 80 нм, (Б): а – 10 нм, б – 30 нм, в – 50 нм, г – 100 нм. На вставках приведены зависимости положения ППР от размера наночастиц, 1 – коэффициент поглощения, 2 – коэффициент экстинкции

(ПЭМ). А именно установлено, что средний размер наночастиц, их форма и распределение соответствовали цветовому состоянию коллоидных растворов [4,5]. На рис. 2 приведены типичные результаты исследований образцов коллоидных растворов серебра методами ПЭМ и оптической спектроскопии (ОС), которые свидетельствуют, что при увеличении среднего размера наночастиц происходит сдвиг ППР в длинноволновую область. Это хорошо согласуется с модельными расчетами в рамках теории Ми, приведенными выше. Из сравнительных исследований ПЭМ, ОС и моделирования обнаружено, что изменение прозрачности коллоидных растворов (помутнение, насыщенность цвета и др.) связано с процессами агломерации и самоорганизации наночастиц в сложные ансамбли.

В работе было также исследовано влияние фотовоздействия на коллоидные растворы серебра. Обнаружено, что устойчивость коллоидных растворов наночастиц серебра, находящихся под воздействием солнечного освещения (вплоть до 1000 часов), выше, тогда как аналогичные растворы в темноте проявляли тенденцию к агломерации и изменению формы наночастиц, что подтверждается положением и формой пиков плазмонного резонанса на спектрах оптического поглощения.

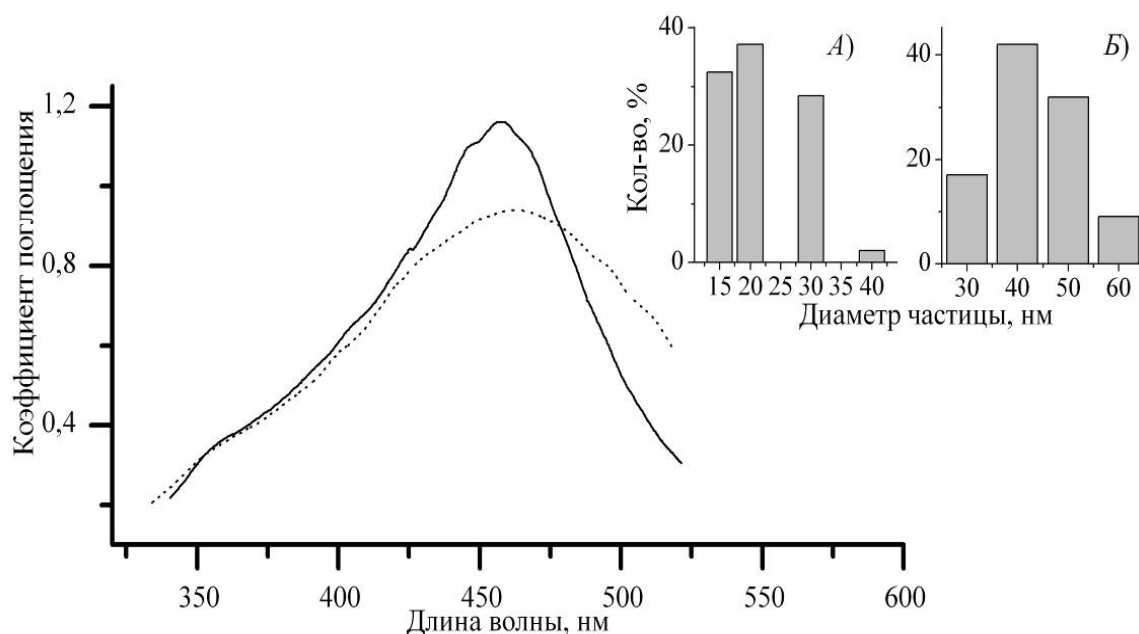


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения коллоидных растворов серебра в зависимости от среднего размера наночастиц для образцов (А) – сплошная линия и (Б) – прерывистая линия. Гистограммы распределения наночастиц по размерам для образцов (А) и (Б) приведены в правом верхнем углу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением химических методов синтезированы коллоидные растворы серебра и золота с различным средним размером наночастиц. Методами оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии обнаружено, что при увеличении размера наночастиц золота и серебра в коллоидных растворах происходит смещение пика поверхностного плазмонного резонанса в длинноволновую область, что хорошо коррелирует с результатами моделирования в рамках теории Ми.

Литература

1. *Yu A Krutyakov* и др., «Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects», Russian Chemical Reviews 77, №. 3 (2008): 233-257.
2. *Albert Polman*, «Plasmonics Applied», Science 322, №. 5903 (2008): 868 -869.
3. <https://nanohub.org/resources/nsoptics3D/reviews>
4. *Frens*, «Colloids-Preparation of gold dispersions of varying particle size», январь 1973, <http://adsabs.harvard.edu/abs/1973Natur.241...20F>.
5. *Н. Н. Мальцева, В. С. Хаин* «Борогидрид натрия», Москва «Наука» 1985.