

## Визначення розподілу за розмірами металічних наночастинок золота в гідрозолях зі спектрів плазмонного поглинання

І.М. Болеста<sup>1,\*</sup>, Р.В. Гамерник<sup>1</sup>, О.М. Шевчук<sup>2</sup>,  
О.О. Кушнір<sup>1</sup>, І.І. Колич<sup>1</sup>, Т.Є. Константинова<sup>3</sup>, О.С. Заїченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, 79000 Львів, Україна

<sup>2</sup> Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

<sup>3</sup> Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна Національної академії наук України, вул. Р. Люксембург, 72, 83114 Донецьк, Україна

(Одержано 20.11.2012; опубліковано online 29.12.2012)

Обґрунтовано метод визначення розподілу металічних частинок за розмірами з даних оптичного поглинання для композитів, що складаються з діелектричного середовища та металічних включень та перевірено даний метод на гідрозолях наночастинок золота порівнянням з даними, отриманими за допомогою мікроскопічних досліджень.

**Ключові слова** Гідрозолі золота, Металічні кластери, Плазмонний резонанс, ТЕМ, Спектри поглинання.

PACS numbers: 73.20.Mf, 81.07.Bc

### 1. ВСТУП

Наночастинки благородних металів, таких як золото і срібло, володіють унікальними фізичними і оптичними властивостями, які визначаються їх розміром та формою, відстанню між частинками, природою захисної органічної оболонки [1]. Тому такі наночастинки та їх колоїдні розчини знаходять застосування в різноманітних галузях: в радіо- і фотоелектроніці (металовмісні покриття, композити і функціональні пасти), для створення пристроїв нелінійної оптики, каталізі хімічних та біологічних процесів, в біохімії і біології клітин як біомаркери, аналітичні реагенти для розділення і виділення клітинних культур, для адресної доставки лікарських речовин, доставки генетичного матеріалу в ядро клітини методом біолістичної трансфекції, візуалізації кліткових структур, діагностики і лікування ракових захворювань [2-4].

Швидкий розвиток застосувань наночастинок робить надзвичайно актуальним завданням розробку методів, які б дозволили оцінити розмір і, особливо, розподіл за розміром синтезованих наночастинок. Зазвичай для цієї задачі використовується атомно-силова та просвітлююча електронна мікроскопія [5]. Однак, ці методи, які за своєю суттю є локальними, вимагають спеціальної процедури приготування зразків, а отже їх неможливо безпосередньо застосувати для визначення розподілу частинок у золях, що є актуальною задачею біотехнології [6]. Серед можливих методів визначення розмірів частинок у розчинах та золях в останні роки використовується метод динамічного світлового розсіяння DLS (Dynamic Light Scattering) [7]. Однак, для його реалізації необхідно мати відповідну складну апаратуру, і який також має певні обмеження [8].

Тому метою даної роботи були розробка та обґрунтування експрес-методу визначення розмірів та розподілу наночастинок шляхом математичної обробки спектрів поглинання їхніх гідро-золів в УФ- та видимій області.

### 2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для реалізації поставленої задачі використано метод синтезу наночастинок золота хімічним відновленням з розчинів солей  $\text{HAuCl}_4$  в міцелоподібних структурах, сформованих олігомерними поверхнево-активними сполуками, які виступають як "екзошаблони", обмежуючи ріст нанокристалів [9, 10]. Це дає можливість синтезувати наночастинки з регульованим розміром та розподілом за розмірами. Як поверхнево-активна речовина, яка слугувала екзошаблоном при синтезі наночастинок золота було використано лінійний гетерофункціональний олігопероксид (ГФО) на основі N-вінілпірролідону (N-ВП), пероксидного мономеру 5-третбутилперокси-1-метил-1-гексен-3-іну (ВЕР) та диметиламіноетилметакрилату (ДМАЕМ). Таким способом було отримано два типи гідрозолей (тип 1 та тип 2) наночастинок золота з різними розподілами частинок металу за розміром.

Електронно-мікроскопічні дослідження проводилися на просвічуючому електронному мікроскопі JEM-200A фірми "JEOL" при прискорюючій напрузі 200кВ. Зразки для електронно-мікроскопічних досліджень отримувалися напиленням на підкладку (тонка вуглецева плівка, нанесена на мідну сітку) за допомогою УЗ-диспергатора "Ultrasonic Disintegrator" UD-20 для дезагломерації частинок.

Для обробки зображень були створені комп'ютерні програми, що автоматично визначають розміри кожної з частинок на зображенні. Для визначення положення частинки використовувався метод вододілу [11] для яскравішого представлення ТЕМ зображення. Виділення границь частинок виконувалось методом автоматичного вибору порогу по яскравості [12] для кожної області, виділеної методом вододілу. Еквівалентний радіус  $r_{eq}$  для частинок визначався як радіус круга, площа якого співпадає з площею  $S$  частинки, тобто  $r_{eq} = \sqrt{S/\pi}$ . Для обрахунку площі частинки  $S$  треба лише порахувати кількість  $N_p$  точок зображення, що

\* bolesta@electronics.wupl.lviv.ua

входять в область, яка відповідає частинці, та помножити на крок дискретизації по осям  $x$  та  $y$ :  $S = N_p \Delta x \Delta y$ .

Положення центру частинки визначалося як точка, середньоквадратична відстань від якої для точок зображення, що відображають дану частинку, є найменшою. Координати цієї точки, очевидно можуть не співпадати з сіткою АСМ зображення. Інформація про координати центрів частинок дозволяє отримати такий важливий параметр, як відстань між найближчими сусідніми частинками  $r_{dbn}$ . Він визначається прямим перебором відстані від вибраної частинки до кожної іншої на зображенні.

Спектри поглинання гідрозолів наночастинок Au вимірювалися на спектрофотометрі Specord-M40 в плоско-паралельній кюветі ( $d = 10$  мм). Кювету порівняння заповнювали водним розчином ГФО.

### 3. МОДЕЛЮВАННЯ СПЕКТРІВ ТА РОЗРАХУНКУ РОЗПОДІЛІВ

Сферична форма наночастинок золота у діелектричному середовищі дозволяє проводити розрахунки перерізу екстинкції у теорії Мі [13], згідно з якою ефективний переріз екстинкції  $C_{ext}(\lambda, r)$  для кульки радіуса  $r$  визначається зі співвідношення [14]:

$$C_{ext}(\lambda, r) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (3.1)$$

де  $k = 2\pi/\lambda$  Коефіцієнти  $a_n$  та  $b_n$  задаються рівняннями:

$$a_n = \frac{m^2 j_n(x) [x j_n'(x)]' - j_n(x) [m x j_n'(mx)]'}{m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [m x j_n'(mx)]'} \quad (3.2)$$

$$b_n = \frac{j_n(x) [x j_n'(x)]' - j_n(x) [m x j_n'(mx)]'}{j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [m x j_n'(mx)]'} \quad (3.3)$$

де штрих означає похідну за аргументом,  $j_n(x)$  та  $h_n^{(1)}(x)$  – сферичні функції Бесселя та Ганкеля;  $x = kr$  – добуток модуля хвильового вектора на радіус наночастинок;  $m^2 = \epsilon/\epsilon_m$  – відносна комплексна діелектрична проникність матеріалу частинки, тут  $\epsilon_m$  – діелектрична проникність навколишнього середовища.

У випадку нанорозмірних металічних частинок їхня діелектрична проникність стає залежною від розмірів. Це пов'язано із зменшенням середньої довжини вільного пробігу електрона в наслідок його зіткнень з поверхнею частинки [15,16]. У такому випадку розмірна залежність відносної діелектричної проникності описується виразом [16]:

$$\epsilon(r) = \epsilon_{\infty} + \frac{v_F A_{size}}{r} \quad (3.4)$$

де  $\epsilon_{\infty}$  – діелектрична проникність об'ємного матеріалу,  $v_F$  – швидкість Фермі електронів, для золота  $v_F = 1,40 \cdot 10^6$  м/с,  $A_{size}$  – феноменологічний розмірний параметр. При розрахунках використовувалося дані  $\epsilon_{\infty}$  з роботи [17]. Величина розмірного параметру  $A_{size}$  знаходиться в межах від 0,25 (для вакууму) до 3,6 [18]. Нами визначені значення  $A_{size} = 1,75$  для першого гідрозолу (тип 1), та 1,25 для другого гідрозолу (тип 2).

Суть методу знаходження розподілу частинок за радіусами полягає у мінімізації середньоквадратичного відхилення між експериментальним та розрахованим спектром екстинкції досліджуваної системи наночастинок.

Для його реалізації вибирався прогнозований набір з  $n$  радіусів частинок, наприклад від 1 нм до 20 з кроком в 1 нм, які зображатимемо вектором стовпцем  $R = (r_1, r_2, \dots, r_n)^T$  ( $T$  – операція транспонування). Для всіх частинок з вибраними радіусами на основі теорії Мі розраховувалися спектри екстинкції у діапазоні довжин хвиль, де вимірювалися експериментальні спектри.

Експериментальний спектр також зображується вектором стовпцем  $E$  у «просторі» довжин хвиль, що містить  $m$  компонент для  $\lambda_i$  ( $i = 1, \dots, m$ ). Розраховані спектри  $C_{ji}$  ( $j = 1, \dots, n$ ;  $i = 1, \dots, m$ ) у цьому «просторі» формують матрицю з  $n$  стовпцями та  $m$  стрічками, кожен елемент  $C_{ki}$  якої задає значення екстинкції кульки з радіусом  $r_k$  на довжині хвилі  $\lambda_i$ .

При такому зображенні кожну точку експериментальної кривої  $E_l$  на довжині хвилі  $\lambda_l$  можна апроксимувати лінійною комбінацією розрахованих значень екстинкції  $C_{jl}$  ( $j = 1, \dots, n$ ) на вибраній довжині хвилі  $\lambda_l$ :

$$E_l = \sum_{j=1}^n C_{jl} \omega_j, \quad (3.5)$$

де  $\omega_j$  – вага вкладу  $j$ -тої частинки у сумарний спектр, що утворюють вектор-стовпець  $W$ . Тоді апроксимація експериментального спектру  $E$  досягається методом мінімізації середньоквадратичного відхилення

$$S = \sum_{i=1}^m \left( E_i - \sum_{j=1}^n C_{ji} \omega_j \right)^2, \quad (3.6)$$

яке, згідно [19], зводиться до матричного рівняння

$$C^T(CW - E) = 0. \quad (3.7)$$

Останнє рівняння можна переписати у вигляді

$$FW = T, \quad (3.8)$$

де введені позначення  $F = C^T C$ ;  $T = C^T E$ .

Точність апроксимації визначалася з середньоквадратичного відхилення за формулою:

$$\delta = \frac{\sqrt{S}}{\sum_{i=1}^m |E_i|} \quad (3.9)$$

### 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГРУНТУВАННЯ

На рис. 1 зображені ТЕМ фотографії двох типів гідрозолу золота, на яких чітко виділяються провідні частинки металу. Обробка зображень за допомогою створених програм дозволила отримати числові параметри досліджуваних об'єктів.

На рис. 2 показано розподіл частинок по радіусах обидвох гідрозолів. Як видно, максимум розподілу наночастинок за розмірами у гідрозолі типу 1 знаходиться в області 4-5 нм, а у гідрозолі типу 2 – 2-3 нм.

Апроксимація кривих розподілів добре здійснюється кривою Гауса, значення півширин якої дає діапазон становить 4 нм (тип 1) та 2 нм (тип 2). З цього випливає, що гідро золь типу 2 є більш монодисперсним, порівняно з типом 1.

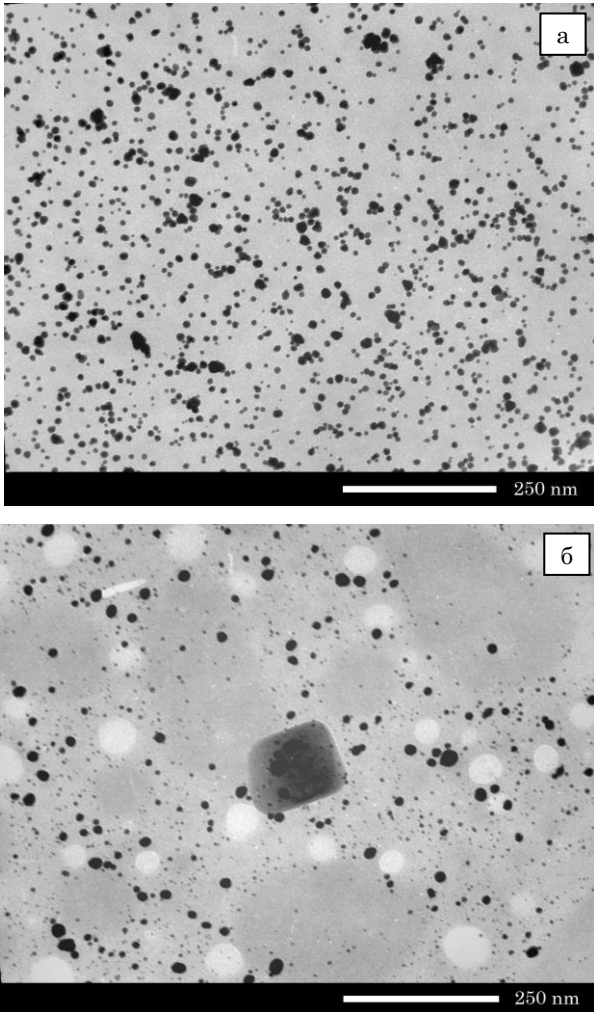


Рис. 1 – Електронно-мікроскопічні зображення гідрозолей золота типу 1 (а) та типу 2 (б)

На рис. 3 зображено розподіл за відстанями між наночастинками для цих же гідрозолей. Як видно, розподіли є приблизно однаковими, максимум яких знаходиться в області 10-15 нм. З цього випливає, що відстані між наночастинками суттєво переважають їхні розміри, що дозволяє не враховувати взаємодію між наночастинками. Умова не взаємодії є одною з основних в теорії Мі [14], тому її застосування при обчисленні спектрів досліджуваних гідрозолей є виправданим.

На рис. 4 зображено експериментальний спектр екстинції гідрозолів частинок золота, на якому чітко фіксується смуга поглинання з максимумом 524,9 нм (тип 1) та 526,0 нм (тип 2). Ці смуги пов'язані з поверхневим плазмонним резонансом у наночастинках золота. Дійсно, положення резонансної частоти смуги поверхневих плазмонів для сферичної металічної наночастинки у діелектричному середовищі визначається з умови Фрйоліха [20]:

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m, \quad (4.1)$$

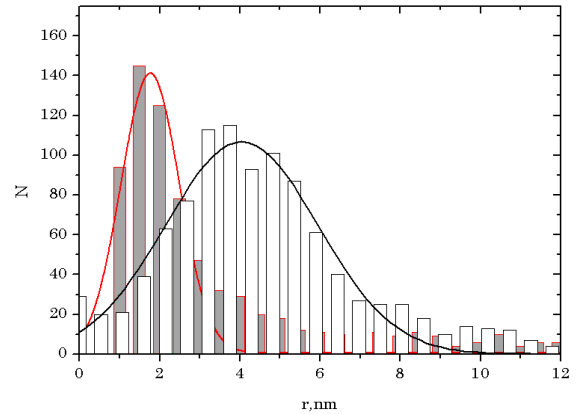


Рис. 2 – Розподіли радіусами частинок для гідрозолей типу 1 (світлі стовпці) та типу 2 (темні стовпці). Суцільні криві – апроксимація експериментальних розподілів за розмірами функцією Гауса

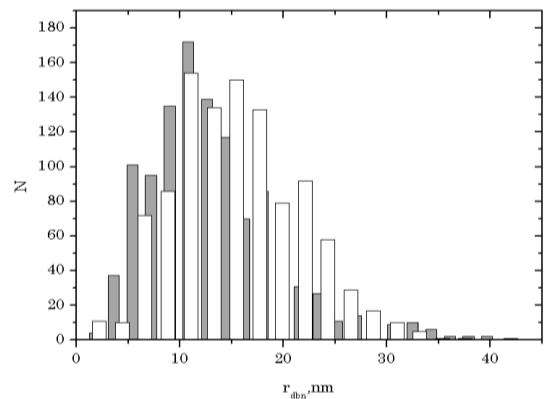


Рис. 3 – Розподіли за відстанями між частинками для гідрозолей типу 1 (світлі стовпці) та типу 2 (темні стовпці)

де  $\varepsilon(\omega)$  діелектрична проникність металу (в даному випадку золота), а  $\varepsilon_m$  – діелектрична проникність середовища. При використанні частотної залежності коефіцієнта заломлення водного розчину ГФО  $n_m$  [21] та підставляючи дані для оптичних властивостей золота [17] отримуємо резонансну частоту в околі 522-524 нм. Отримане значення резонансної частоти добре співпадає з максимумами експериментальних спектрів, що підтверджує висловлене припущення про зв'язок смуг поглинання з поверхневим плазмонним резонансом у наночастинках золота.

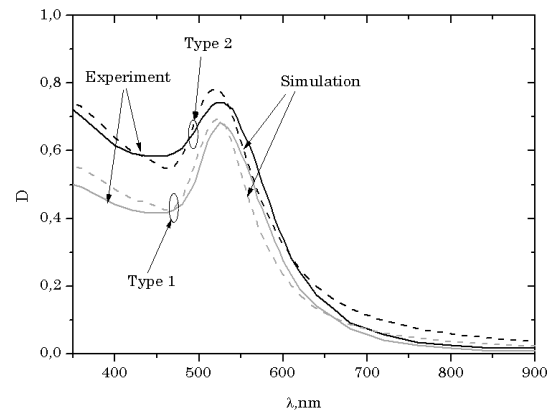
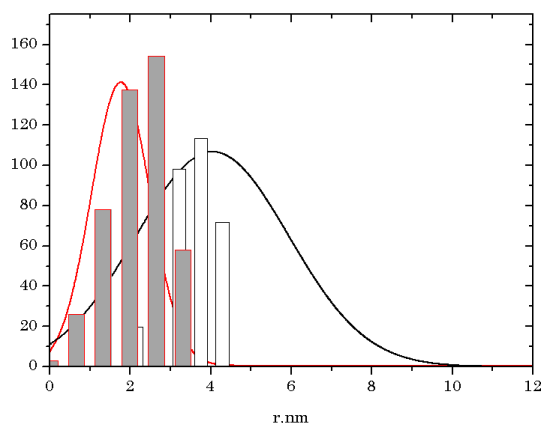


Рис. 4 – Експериментальні (суцільні криві) та змодельовані (пунктирні криві) спектри екстинції гідрозолей золота типу 1 (чорні криві) та типу 2 (сірі криві)



**Рис. 5** – Розподіли за розмірами золотих частинок у гідрозолях, отримані апроксимацією оптичного спектру для типу 1 (світлі стовпці) та типу 2 (темні стовпці) гідрозолів. Суцільні криві – апроксимація експериментальних розподілів за розмірами функцією Гауса

На рис. 4 пунктирними кривими зображені розраховані з теорії Мі спектри відповідних гідрозолей. Як видно, розраховані спектри з співпадають з точністю 6,0% (тип 1) та 5,2% (тип 2). Довгохвильовий спад розрахованих спектрів зміщений в область менших довжин хвиль, що може свідчити про незначну взаємодію між частинками, які знаходяться на не великій відстані (див. рис. 3).

На рис. 5 зображені розраховані розподіли за розмірами частинок, отримані за описаною вище методикою. На цьому ж рисунку для порівняння наведена гаусівська апроксимація експериментальних розподілів (суцільні з рис. 2).

Як видно, розраховані розподіли за розмірами добре узгоджується в околі їхніх максимумів. Однак, у розрахованому розподілі не фіксуються наночастинки з радіусами  $r > 5$  nm на відміну від розподілів, отриманих з мікроскопічних даних (рис. 2). Наявність у експериментальному розподілі частинок з великим радіусом може бути пов'язано з конгломерацією наночастинок золота при підготовці зразків для мікроскопічних досліджень. Ще однією причиною наявності у розподілі великих значень радіусів є недостатня роздільна здатність зображення для розділення частинок, що знаходяться дуже близько.

## 5. ВИСНОВКИ

Таким чином, на основі описаних вище результатів можна запропонувати експрес-метод визначення розподілу за розміром не взаємодіючих металічних наночастинок у гідрозолях. В порівнянні з мікроскопічними методами він має ряд переваг, пов'язаних в першу чергу з відсутністю необхідності операцій підготовки зразків, таких як розпилення, сушка, тощо. Крім того, за своєю суттю пропонується метод не є локальним, оскільки при його застосуванні реєструється сигнал з макроскопічної області досліджуваного об'єкта.

## Determination of Metal Nanoparticles Size Distribution in Gold Hydrosols of Plasmonic Absorption Spectra

I.M. Bolesta<sup>1</sup>, R.V. Gamernyk<sup>1</sup>, O.M. Shevchuk<sup>2</sup>, O.O. Kushnir<sup>1</sup>, I.I. Kolych<sup>1</sup>,  
T.E. Konstantinowa<sup>3</sup>, A.S. Zaichenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ivan Franko National University of Lviv, 1, Universytetska Str., 79017 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine

<sup>3</sup> Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin National Academy of Sciences of Ukraine, 72, R. Luxembourg Str., 83114 Donetsk, Ukraine

Substantiated method determining the distribution of metal particle size on the optical absorption data for composites consisting of dielectric medium and metallic inclusions and tested this method on hydrosols of gold nanoparticles compared to the data obtained by microscopic examination.

**Keywords:** Hydrosols of gold, Metallic clusters, Plasmonic resonance, TEM, Absorption spectra.

## Определение распределения по размерам металлических наночастиц золота в гидрозольях из спектров плазмонного поглощения

И.М. Болеста<sup>1</sup>, Р.В. Гамерник<sup>1</sup>, О.М. Шевчук<sup>2</sup>,  
А.А. Кушнир<sup>1</sup>, И.И. Колыч<sup>1</sup>, Т.Е. Константинова<sup>3</sup>, А.С. Заиченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Университетская, 1, 79000 Львов, Украина

<sup>2</sup> Национальный университет «Львовская политехника», ул. С. Бандери, 12, 79013 Львов, Украина

<sup>3</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина Национальной академии наук Украины, ул. Р. Люксембург, 72, 83114 Донецк, Украина

Обоснован метод определения распределения металлических частиц по размерам исходя из данных оптического поглощения для композитов, состоящих из диэлектрической среды и металлических включений. Проверено данный метод на гидрозольях наночастиц золота сравнением с данными, полученными с помощью микроскопических исследований.

**Ключевые слова:** Гидрозоли золота, Металлические кластеры, Плазмонный резонанс, TEM, Спектры поглощения.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Brust, C.J. Kiely, *Colloid. Surface A* **202**, 175 (2002).
2. M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **104**, 293 (2004).
3. Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев, *Усп. Хим.* 76, 199 (2007).
4. I.H. El-Sayed, X. Huang, M.A. El-Sayed, *Nano Lett.* **5**, 829 (2005).
5. A.M. Schrand, S.A.C. Hens, O.A. Shenderova, *Crit. Rev. Solid State* **34**, 18 (2009).
6. B.J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scatterin* (New York: Wiley: 1976).
7. А.Е. Алексенский, А.В. Швидченко, Е.Д. Эйдельман *Письма в ЖТФ* **38**, 1 (2012).
8. A. Zaichenko, N. Mitina, O. Shevchuk, O. Shapoval, R. Bilyy, R. Stoika, A. Voloshinovskii, D. Horak, *AIP Conf. Proc.* **1275**, 178 (2010).
9. О.С. Заіченко, О.М. Шевчук, Н.С. Мітіна Пат. 98430, С08К 3/08, С01G 7/00 Опубл. 10.05.2012, Бюл. №9.
10. A. Zaichenko, S. Voronov, O. Shevchuk, V. Vasilyev, A. Kuzayev, *J. App. Polym. Sci.* **67**, 1061 (1998).
11. S.H.K. Malik, A. Khan, A. Bibi, *J. Inf. Sci. Inf. Technol.* **6**, 546 (2009).
12. R.E. Woods, R.C. Gonzalez, *Digital Image Processing* (New Jersey: Prentice Hall: 2008).
13. C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* (New York: Wiley: 1998).
14. G. Mie, *Ann. Physik* **25**, 377 (1908).
15. A.V. Pinchuk, U. Kreibig, A. Hilger, *Surf. Sci.* **557**, 269 (2004).
16. A. Hilger, M. Tenfelde, U. Kreibig, *Appl. Phys. B* **73**, 361 (2001).
17. P.B. Johnson, R.W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
18. U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, R. Neuendorf, *Nanostruct. Mater.* **11**, 1335 (1999).
19. Л.И. Турчак, П.В. Плотников, *Основы численных методов* (Москва: Физматлит: 2002).
20. S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York: Springer: 2007).
21. G.M. Hale, M.R. Querry, *Appl. Opt.* **12**, 555 (1973).