

Спектри екстинкції водних золів наночастинок срібла як характеристика їх розміру та полідисперсності

А.Р. Киця¹, О.В. Решетняк^{2,3}, Л.І. Базиляк^{1,*}, Ю.М. Гринда¹

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3а, 79053 м. Львів, Україна

² Кафедра фізичної і колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 м. Львів, Україна

³ Кафедра хімії Академії сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного, вул. Гвардійська, 32, 79012 м. Львів, Україна

(Одержано 30.07.2013; опубліковано online 31.01.2014)

На основі порівняльного аналізу літературних даних виявлені кореляційні залежності між оптичними характеристиками водних золів сферичних наночастинок срібла та їх діаметром, в результаті якого встановлені емпіричні залежності між значеннями квадрату частоти хвилі в максимумі поглинання поверхневого плазмонного резонансу та середнім діаметром наночастинок, а також між значеннями ширини смуги поглинання на половині її висоти та розподілом наночастинок срібла за розміром. Запропоновані залежності описуються лінійними рівняннями з коефіцієнтами кореляції 0,97 та 0,83 відповідно.

Ключові слова: Наночастинки срібла, Поверхневий плазмонний резонанс, Спектри екстинкції.

PACS numbers: 81.07.Bc, 78.67.Bf

1. ВСТУП

Впродовж останніх десятиріч спостерігається експоненційний ріст в області фундаментальних та прикладних наук, який пов'язаний із синтезом наночастинок благородних металів, вивченням їх властивостей та практичним застосуванням. Такий бурхливий розвиток наукових досліджень в даних областях зумовлений, перш за все, розвитком інструментальних та синтетичних методів отримання та дослідження таких матеріалів, на які покладаються великі надії, пов'язані з їх використанням в мікроелектроніці, оптиці, каталізі, медицині, сенсорному аналізі і т.д. Наночастинки срібла (Ag-НЧ) характеризуються унікальним поєднанням цінних фізико-хімічних властивостей, а саме відмінними оптичними характеристиками, здатністю підсилювати сигнал в спектроскопії комбінаційного розсіювання [1], а також високими антибактеріальними властивостями. Серед всіх металів, для яких характерне явище поверхневого плазмонного резонансу (ППР), власне срібло має найбільшу ефективність збудження плазмонів, що призводить до аномально високого значення коефіцієнту екстинкції Ag-НЧ [2]. При сучасній тенденції до мініатюризації та необхідності вдосконалення технологічних процесів отримання нових матеріалів на основі Ag-НЧ існує проблема їх ідентифікації, яка вимагає дорогого апаратного забезпечення і зумовлює пошук альтернативних шляхів визначення їх середнього розміру та полідисперсності іншими методами, зокрема, розрахунковими, з використанням емпіричних рівнянь та залежностей, які базуються на властивості поглинання електромагнітного випромінювання в УФ/видимому діапазоні золями Ag-НЧ [3].

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОБГРУНТУВАННЯ

Для теоретичного опису явища ППР малих частинок металів загалом і Ag-НЧ, зокрема, використовуються розв'язки рівнянь Максвелла, які у 1908 році запропонував Густав Мі [4]. Коефіцієнт екстинкції (C_{ext}) сферичних наночастинок відповідно до теорії Мі описується рівнянням:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 r \epsilon_M^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_M)^2 + \epsilon_2^2} \quad (1)$$

де r – радіус частинки, λ – довжина хвилі електромагнітного випромінювання, ϵ_M – діелектрична проникність розчинника, ϵ_1 і ϵ_2 – дійсна і уявна частини значення діелектричної проникності частинки металу.

Відомо [3, 5], що положення максимуму поглинання ППР залежить від розміру Ag-НЧ. Таке явище пояснюється залежністю дійсної та уявної частин діелектричної проникності срібла від розміру наночастинки. Відповідно до моделі Друде [6], ϵ_1 і ϵ_2 можна описати виразами:

$$\epsilon_1 = \epsilon'_{bulk} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_d^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_r^2} \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon''_{bulk} + \frac{i\omega_p^2 \omega_r}{\omega(\omega^2 + \omega_r^2)} - \frac{i\omega_p^2 \omega_d}{\omega(\omega^2 + \omega_d^2)} \quad (3)$$

$$\omega_r = \omega_d + \frac{v_F}{r} \quad (4)$$

де ϵ'_{bulk} і ϵ''_{bulk} – значення дійсної та уявної частин діелектричної проникності масивного срібла, ω , ω_p

* bazylyak.L.I@nas.gov.ua

і ω_d – відповідно частота електромагнітного випромінювання, плазмова частота металу і декремент згасання коливань електронного газу в масивному металі, v_F – швидкість Фермі.

Однак, розраховані за такими виразами спектри поглинання водних золів сферичних Ag-НЧ є відмінними від експериментальних, що можна пояснити багатьма причинами, зокрема: по-перше, в наведеному прикладі розрахунків не враховується розподіл Ag-НЧ за розмірами, що впливає на значення ширини смуги поглинання ППР на половині її висоти і, по-друге, в класичній моделі Друде не враховується адсорбований на поверхні наночастинок стабілізатор, який, в свою чергу, може впливати на значення довжини хвилі в максимумі поглинання золю Ag-НЧ.

З метою встановлення залежностей між оптичними характеристиками та розміром наночастинок, нами проведений аналіз великого масиву літературних даних [5, 7-42] з синтезу і дослідження Ag-НЧ.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В результаті проведеного аналізу встановлено (Рис. 1), що квадрат частоти хвилі в максимумі поглинання ППР (ω^2) лінійно залежить від значення середнього діаметру (d) Ag-НЧ.

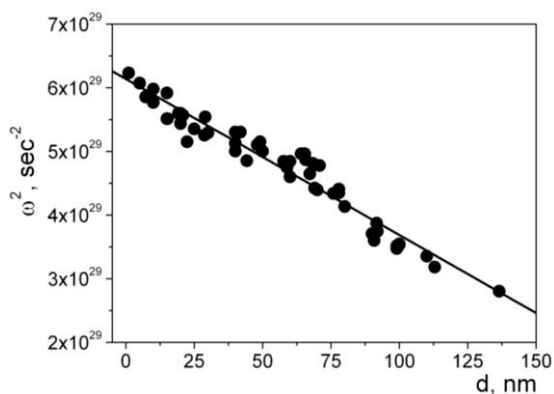


Рис. 1 – Залежність між квадратом частоти хвилі в максимумі поглинання ППР і діаметром Ag-НЧ

Така залежність описується виразом:

$$\omega^2 = (6,14 \pm 0,05) \cdot 10^{29} - (2,45 \pm 0,08) \cdot 10^{27} \quad (5)$$

з коефіцієнтом кореляції 0,97.

Водночас, не виявлено прямої залежності між шириною смуги поглинання Ag-НЧ на половині її висоти ($\Delta\lambda$) та розподілом наночастинок за розміром (Δd). Очевидно, це пов'язано із немонотонною зміною

ширини смуги поглинання Ag-НЧ із збільшенням їх розміру [6]. Однак, всі проаналізовані дані задовільно описуються лінійним рівнянням:

$$\log(d \cdot \Delta\lambda) = (0,2 \pm 0,1) + (0,89 \pm 0,06) \cdot \log(\Delta d \cdot \lambda_{\max}) \quad (6)$$

з коефіцієнтом кореляції 0,84 (Рис. 2). Тут λ_{\max} – значення довжини хвилі в максимумі поглинання ППР.

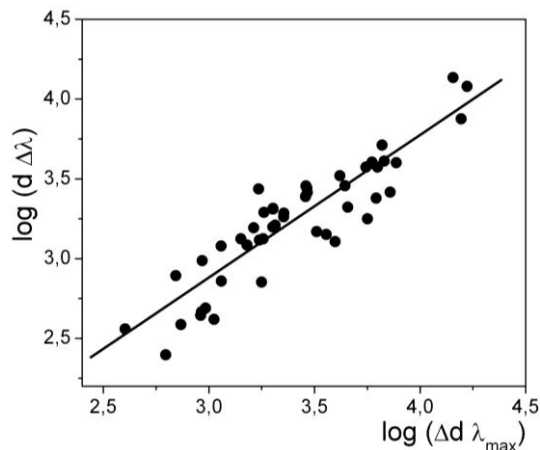


Рис. 2 – Залежність між логарифмами добутків $\log(d \cdot \Delta\lambda)$ і $\log(\Delta d \cdot \lambda_{\max})$ для Ag-НЧ

Слід зазначити, що в опрацьованих літературних даних Ag-НЧ отримували у водному середовищі з використанням різних за природою стабілізаторів поверхні та прекурсорів. Однак, незважаючи на це, виявлені нами залежності добре описуються з відповідними коефіцієнтами кореляції. Зрозуміло, що для пояснення природи таких залежностей необхідний поглиблений теоретичний аналіз взаємодії електронного газу з електромагнітним випромінюванням, однак, на даному етапі, такі емпіричні залежності можна використовувати як експрес-метод при ідентифікації синтезованих за різними методами Ag-НЧ в лабораторних та промислових умовах без використання складних, дорогих і часто відсутніх в Україні приладів для їх ідентифікації.

4. ВИСНОВКИ

Встановлені емпіричні залежності між розмірними та оптичними характеристиками наночастинок срібла, які можуть бути використані для оцінки значення середнього діаметру та розподілу за розміром Ag-НЧ без залучення складного апаратурного обладнання.

Спектры экстинкции водных золей наночастиц серебра в качестве характеристики их размера и полидисперсности

А.Р. Киця¹, О.В. Решетняк^{2,3}, Л.И. Базыляк¹, Ю.Н. Грында¹

¹ *Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углеродной химии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, ул. Научная, 3а, 79053 г. Львов, Украина*

² *Кафедра физической и коллоидной химии Львовского национального университета имени Ивана Франко ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 г. Львов, Украина*

³ *Кафедра химии Академии сухопутных войск имени гетмана Петра Сагайдачного, ул. Гвардейская, 32, 79012 г. Львов, Украина*

На основе сравнительного анализа литературных данных установлены корреляционные зависимости между оптическими характеристиками водных золей сферических наночастиц серебра и их диаметром, в результате которого установлены эмпирические зависимости между значениями квадрата частоты волны в максимуме поглощения поверхностного плазмонного резонанса и средним диаметром наночастиц, а также между значениями ширины поглощения на половине ее высоты и распределением наночастиц серебра по размерам. Предложенные зависимости описываются линейными уравнениями с коэффициентами корреляции 0,97 и 0,83 соответственно.

Ключевые слова: Наночастицы серебра, Поверхностный плазмонный резонанс, Спектры экстинкции.

Extinction Spectra of Aqueous Sols of Silver Nanoparticles as Characteristics of Their Size and Size Distribution

A.R. Kytsya¹, O.V. Reshetnyak^{2,3}, L.I. Bazylyak¹, Yu.M. Hrynda¹

¹ *Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels InPOCC, National Academy of Sciences of Ukraine; 3a Naukova Str., Lviv, 79053, Ukraine*

² *Department of physical and colloidal chemistry, Ivan Franko National University of Lviv 6 Kyryla and Mefodiya Str., 79005 Lviv, Ukraine*

³ *Department of chemistry, Army Academy named after Hetman Petro Sahaydachnyi, 32 Gvardiyska Str., 79012 Lviv, Ukraine*

On a basis of the comparative analysis of the references the correlation dependences between the optical characteristics of aqueous sols of spherical nanoparticles and their diameter have been discovered. As a result, the empirical dependences between the values of the square of wave frequency in the adsorption maximum of the surface plasmon resonance and average diameter of the nanoparticles were determined as well as between the values of the adsorption band width on a half of its height and silver nanoparticles distribution per size. Proposed dependences are described by the linear equations with the correlation coefficients of 0,97 and 0,84, respectively.

Keywords: Silver nanoparticles, Surface plasmon resonance, Extinction spectra.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Yu.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskiy, A.Yu. Olenin, G.V. Lisichkin, *Russ. Chem. Rev.* **77** No 3, 233 (2008).
2. S.Z. Malynych, *J. Phys. Stud.* **13** No 1, 1801 (2009).
3. S.Z. Malynych, *J. Nano- Electron. Phys.* **2** No 4, 5 (2010).
4. G. Mie, *Ann. Phys.* **330**, 377 (1908).
5. D.D. Evanoff, G. Chumanov, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 1221 (2005).
6. A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J.F. Rivas-Silva, M. Avalos-Borja, F.F. Castillo-Barraza, A. Posada-Amarillas, *Physica E* **27**, 104 (2005).
7. A.I. Kryukov, N.N. Zin'chuk, A.V. Korzhak, S.Ya. Kuchmii, *Theor. Exp. Chem.* **39** No 1, 9 (2003).
8. В.В. Брюханов, Н.С. Тихомирова, П.В. Горлов, В.А. Слежкин, *Известия КГУ* № 23, 11 (2011).
9. C.H. Munro, W.E. Smith, M. Garner, J. Clarkson, P.C. White, *Langmuir* **11**, 3712 (1995).
10. Л.Н. Подлегаева, Д.М. Руссаков, С.А. Созинов, и др., *Вестник Кемеровского государственного университета* 2 № 38, 91 (2009).
11. V. Parashar, R. Parashar, B. Sharma, A. Pandey, *Dig. J. Nanomater. Bios.* **4** No 1, 45 (2009).
12. Y. Yin, Z.-Yu. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, S. Venkateswaranc, *J. Mater. Chem.* **12**, 522 (2002).
13. Y. Sun, Y. Xia, *Analyst* **128**, 686 (2003).
14. H. Wang, X. Qiao, J. Chen, S. Ding, *Colloid. Surface. A.* **256**, 111 (2005).
15. Y.M. Mohan, K. Lee, T. Premkumar, K.E. Geckeler, *Polymer* **48**, 158 (2007).
16. X. Li, J. Zhang, W. Xu, H. Jia, X. Wang, B. Yang, B. Zhao, B. Li, Yu. Ozak, *Langmuir* **19**, 4285 (2003).
17. N. Vigneshwaran, R.P. Nachane, R.H. Balasubramanya, P.V. Varadarajan, *Carbohydr. Res.* **341**, 2012 (2006).
18. S. Shankar, A. Rai, A. Ahmad, M. Sastry, *J. Colloid Interf. Sci.* **275**, 496 (2004).
19. S. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, M. Sastry, *Biotechnol. Prog.* **22**, 577 (2006).
20. H. Hiramatsu, F. Osterloh, *Chem. Mater.* **16**, 2509 (2004).
21. J.Y. Song, B. Kim, *Bioproc. Biosyst. Eng.* **32**, 79 (2009).
22. S. Li, Yu. Shen, A. Xie, X. Yu, L. Qiu, L. Zhang, Q. Zhang, *Green Chem.* **9**, 852 (2007).

23. J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Yu. Kolytyn, A. Gedanken, *Langmuir* **16**, 6396 (2000).
24. A.R. Shahverdi, S. Minaeian, H.R. Shahverdi, H. Jamalifar, A. A. Nohi, *Process Biochem.* **42**, 919 (2007).
25. G.A. Martinez-Castanon, N. Nino-Martinez, F. Martinez-Gutierrez, J.R. Martinez-Mendoza, F. Ruiz, *J. Nanopart. Res.* **10**, 1343 (2008).
26. A. Shahverdi, A. Fakhimi, H. Shahverdi, S. Minaian, *Nanomed-Nanotechnol.* **3**, 168 (2007).
27. H. Huang, X. Yang, *Carbohydr. Res.* **339**, 2627 (2004).
28. A. Ahmad, P. Mukherjee, S. Senapati, D. Mandal, M.I. Khan, R. Kumar, M. Sastry, *Colloid. Surface. B* **28**, 313 (2003).
29. U. Nickel, K. Mansyreff, S. Schneider, *J. Raman Spectrosc.* **35**, 101 (2004).
30. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html> [Электронный ресурс].
31. H.H. Huang, X.P. Ni, G.L. Loy, C.H. Chew, K.L. Tan, F.C. Loh, J.F. Deng, G.Q. Xu, *Langmuir* **12**, 909 (1996).
32. A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9533 (1999).
33. <http://www.nanocomposix.com/products/silver/spheres> [Электронный ресурс].
34. O.V. Dement'eva, A.V. Mal'kovskii, M.A. Filippenko, V.M.Rudoy, *Colloid J+* **70**, No5, 561 (2008).
35. V. Sharma, R. Yngard, Y. Lin, *Adv. Colloid Interfac. Sci.* **145**, 83 (2009).
36. R.M. Tilaki, A. Irajizad, S. M. Mahdavi, *Appl. Phys. A* **4**, 215 (2006).
37. A. Panacek, L. Kvitek, R. Prucek, M. Kolar, R. Vecerova, N. Pizurova, V.K. Sharma, T. Nevecna, R. Zboril, *J. Phys. Chem. B* **110**, 16248 (2006).
38. D.C. Tien, C.Y. Liao, J.C. Huang, K.H. Tseng, J.K. Lung, T.T. Tsung, W.S. Kao, T.H. Tsai, T.W. Cheng, B.S. Yu, H.M. Lin, L. Stobinski, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**, 750 (2008).
39. J. Liu, R. Hurt, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 2169 (2010).
40. D.L. Van Hyning, C.F. Zukoski, *Langmuir* **14**, 7034 (1998).
41. S.D. Solomon, M. Bahadory, A.V. Jeyarajasingam, S.A. Rutkowsky, C. Boritz, *J. Chem. Educ.* **84**, 322 (2007).
42. E.V. Abkhalimov, A.A. Parsaev, B.G. Ershov, *Colloid J+* **73** No 1, 1 (2011).