

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Фізичний факультет

(повне найменування інституту/факультету)

Кафедра експериментальної фізики

(повна назва кафедри)

Дипломна робота

магістра

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: «Синтез та дослідження наночастинок благородних металів з барвниками»

«Synthesis and studies of nanoparticles of noble metals with dyes»

Виконала: студентка денної форми навчання

спеціальність 8.04020301 Фізика

Каїш Олена Олексіївна

Керівник д.ф.-м.н., проф. Сминтина В.А. 

Рецензент к.ф.-м.н., доц. Скобеєва В.М.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 10 від 06.06.2017 р.

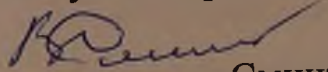
Захищено на засіданні ЕК № 1

протокол № 11 від 20.06.2017 р.

Оцінка Відмінно / A / 92

(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Завідувач кафедри



Сминтина В.А.

(підпис)

Голова ЕК



(підпис)

Калінчак В.В.

Одеса – 2017

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Технологія отримання та властивості наночастинок срібла	5
1.1.Оптичні властивості металевих наночастинок	5
1.2.Хімічний метод синтезу наночастинок благородних металів	7
1.3.Оптичні властивості молекулярних систем в ближньому полі металевих наноструктур	13
1.4.Сфери використання колоїдного срібла	14
2. Дослідження оптичних властивостей наночастинок срібла з барвниками	17
2.1.Синтез наночастинок срібла у водному розчині	17
2.2.Оптичні властивості наночастинок срібла, які були відновлені цитратом натрію	18
2.2.1. Дослідження плазмонного резонансу наночастинок срібла	18
2.2.2. Вплив концентрації розчину на характеристики наносрібла	20
2.3.Оптичні властивості наночастинок срібла, які були відновлені таніном	23
2.3.1. Дослідження плазмонного резонансу наночастинок срібла	23
2.3.2. Вплив концентрації розчину на характеристики наносрібла	25
2.4.Взаємодія наночастинок срібла з барвником різної концентрації.....	26
2.4.1. Дослідження впливу барвника МС на оптичну густину наночастинок срібла, які були відновлені цитратом натрію	26
2.4.2. Дослідження впливу барвника МС на оптичну густину наночастинок срібла, які були відновлені таніном.....	32
2.5.Дослідження деградації наночастинок срібла	34
2.6.Дослідження впливу наночастинок срібла на люмінесценцію барвника МС у водних розчинах.....	41
Висновки	43
Література	44

ВСТУП

В останні роки інтерес до наночасток і матеріалів на їх основі зростає лавиноподібно, в основному через їх незвичайні фізико-хімічні властивості [1]. Золото, срібло і мідь найчастіше використовуються для синтезу стабільних дисперсних наночастинок, які застосовуються в таких областях як: фотографія, каталіз, біологічне маркування, фотоніка, оптоелектроніка.

Срібні наночастинок цікаві через унікальні властивості (наприклад, розмір і форма залежить від оптичних, електричних і магнітних властивостей), які включають в антибактеріальні та біосенсорні матеріали, композитні волокна, криогенні надпровідні матеріали, косметичні продукції та електричні компоненти [2]. Як відомо, срібні наночастинок мають бактеріоцидний ефект [3]. Стійкість патогенних бактерій до антимікробних препаратів є однією з головних проблем в медицині.

Агрегація барвників має важливе значення в оптиці, фотографії, аналітичній хімії та біології [4]. Особливий інтерес представляють процеси агрегації органічних барвників в гібридних наноструктурах, що включають металеві наночастинок [5]. Органіко-неорганічні системи є перспективними в плані можливості їх застосувань, як для технічних рішень, так і біомедичного використання.

Але про взаємодію металевих наночастинок з барвниками практично нічого не відомо, тому в даній роботі поставлена мета більш детально вивчити оптичні властивості наночастинок срібла й їх залежність від взаємодії з барвником метиленовим синім.

Для цього в роботі поставлено декілька завдань:

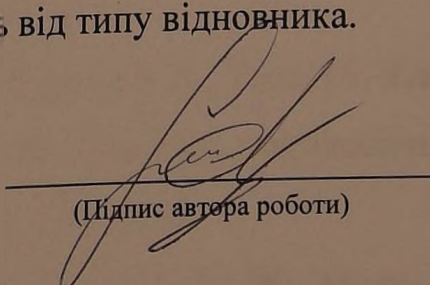
- вивчити вплив концентрації $AgNO_3$ на оптичні властивості НЧ срібла;
- розрахувати параметри, що визначають властивості НЧ срібла, а саме, значення ефективної концентрації електронів провідності N_e ,

коефіцієнта згасання плазмонних коливань γ , об'єму NV і маси M срібних НЧ;

- встановити залежність оптичних властивостей НЧ срібла та їх параметрів в композиті з барвником метиленовим синім різної концентрації.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено оптимальні параметри синтезу НЧ срібла, що проявляють інтенсивну смугу ППР.
2. Розраховані параметри НЧ срібла N_e , γ , NV і M при використанні різних відновників срібла – цитрату натрію та таніну. Показано, що танін відновлює більшу кількість срібла, ніж цитрат натрію та має менше значення коефіцієнта плазмонних згасань γ .
3. Спектри поглинання композитів НЧ Ag - барвник МС складаються зі смуг поглинання його складових і не перекриваються.
4. Інтенсивності смуг ППР НЧ срібла при додаванні барвника МС зростають, а при збільшенні розміру і числа НЧ при концентрації $1 \times 10^{-5} \text{ М}$ - зменшилася. Збільшення інтенсивності пояснюється вкладом нерезонансної передачі енергії молекул барвника.
5. Проведено порівняння змін параметрів НЧ срібла N_e , γ , NV і M після додавання барвника МС різної концентрації. При використанні в якості відновника цитрату натрію спостерігається зменшення параметру γ , та збільшення NV і M , завдяки молекулам барвника.
6. Досліджено деградацію НЧ срібла для цитрату натрію через 4 місяці після синтезу. Спостережено зменшення інтенсивності ППР для всіх концентрацій, а для концентрації $\text{AgNO}_3 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ параметри НЧ срібла майже не змінилися внаслідок кращої їх стабільності.
7. Досліджено спектри люмінесценції барвника МС різної концентрації для різних відновників. Спостережено гасіння люмінесценції барвника, ступінь якої залежить від типу відновника.



(Підпис автора роботи)

Каїш О.О.

ЛІТЕРАТУРА

1. Jamil K.S., Issa M.E., Bassam A.N., Talaat M.H., Kodeh F. Effect of anionic surfactants on the surface plasmon resonance band of silver nanoparticles: Determination of critical micelle concentration. // *Journal of Molecular Liquids*. - 2016. - Vol. 223. - P. 771-774.
2. Caro C., Castillo P.M., Klippstein R., Pozo D., Zaderenko A.P. Silver nanoparticles: sensing and imaging applications. // In: Perez D, ed. *Silver nanoparticles*. Vienna: InTech Books. - 2010. – P. 201–224.
3. Prabhu S., Poulouse E.K. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. // *International Nano Letters*. - 2012. - Vol. 2. – P. 32-42.
4. He X., Wu X., Wang K., Shi B., Hai L. Methylene blue-encapsulated phosphonate-terminated silica nanoparticles for simultaneous in vivo imaging and photodynamic therapy. // *Biomaterials*. – 2009. Vol. 30, no. 29. – P. 5601-5609.
5. McArthur E, Godbe J., Tice D., Weiss E.. A Study of the Binding of Cyanine Dyes to Colloidal Quantum Dots Using Spectral Signatures of Dye Aggregation. // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 6136-6142.
6. Zeng S., Yong K.T., Roy I., Dinh X.Q., Yu X., Luan F. A review on functionalized gold nanoparticles for biosensing applications. // *Plasmonics*. – 2011. - Vol. 6, no. 3. - P. 491-506.
7. Moores A., Goettmann F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. // *New Journal of Chemistry* - 2006. - V. 30. - P. 1121-1132.
8. Caro C., Castillo P.M., Klippstein R., Pozo D., Zaderenko A.P. Silver Nanoparticles: Sensing and Imaging Applications. // *Silver Nanoparticles* – 2010. - Vol. 11. – P. 201 – 224.
9. Rycenga M., Cobley C.M., Zeng J., Li W., Moran C.H., Zhang Q., Qin D., Xia Y. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver

Nanostructures for Plasmonic Applications. // Chemical Reviews. – 2011. - Vol. 111. – P. 3669-3712.

10. Kraynov A., Müller T.E. Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. // Applications of Ionic Liquids in Science and Technology. – 2011. – Vol. 12.- P. 235-260.

11. Bahadory M. Synthesis of Noble Metal Nanoparticles. // Thesis for Doctor of Philosophy. Drexel University. – Pennsylvania. - 2008. – P. 1-204.

12. Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. - Vol. 46. - P. 4630–4660.

13. Zeng J., Wang X., Hou J.G. Colloidal Hybrid Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Perspectives. // in Nanocrystal, Y. Masuda, Ed. InTech. – 2011. - P. 86-110.

14. Panacek A.L., Kivtek L., Pucek R., Milan K., Vecerova R., Pizurova N. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. // Journal of Physical Chemistry B. - 2006. - Vol. 110, no. 33. - P. 16248 - 16253.

15. Lim P.Y., Liu R.S., She P.L., Hung C.F., Shih H.C. Synthesis of Ag nanospheres particles in ethylene glycol by electrochemical-assisted polyol process, // Chemical Physical Letters. – 2006. - Vol. 420, no. 4-6. - P. 304-308.

16. Kvitek L., Pucek R., Panacek A., Novotny R., Hrba J., Zboril R. The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis, // Journal of Materials Chemistry. – 2005. - Vol. 15. - P. 1099-1105

17. Bae E., Park H., Park J., Yoon J., Kim Y., Choi K., Yi J. Effect of Chemical Stabilizers in Silver Nanoparticle Suspension on Nanotoxicity. // Bull. Korean Chem. Soc. – 2011. - Vol. 32, no. 2. - P. 613-619.

18. Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.V. Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation. // Journal of Physical Chemistry. B. – 1998. - Vol. 102. - P. 3123–3128.
19. Lee P.C., Meisel, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. // Journal of Physical Chemistry. – 1982. - Vol. 86. - P. 3391-3395.
20. Коляда Л.Г., Ершова О.В., Ефимова Ю.Ю., Тарасюк Е.В. Синтез и исследования наночастиц серебра. // Альманах современной науки и образования. – 2013. – Т. 10, № 77. – С. 79-82.
21. Sileikaite A., Prosyčevs I., Puišo J., Juraitis A., Guobiene A. Analysis of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction of Silver Salt Solution. // Materials Science (Medziagotyra). - 2006. - Vol. 12, no. 4. - P. 287-291.
22. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. // Успехи химии. - 2008. - Т. 77, № 3. - С. 242-269.
23. Цибулькинова А.В. Плазмонное усиление фотопроцессов в молекулах люминофоров и их комплексах под влиянием наночастиц серебра и золота в полимерных пленках: Диссертация...канд.физ.-мат.наук: 01.04.05 / Калинин.гос.техн.ун-т. - Калининград, 2015. – 195 с.
24. Жукова Л.В., Примеров Н.В., Корсаков А.С., Чазов А.И. Кристаллы для ИК – техники $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$ и световоды на их основе. // Неорг.материалы. – 2008, Т. 44, № 12. – С. 1516-1521.
25. Бикулова Н.Н. Динамика решетки и ионный перенос в структурно-разупорядоченных халькогенидах меди и серебра. // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 3. – С. 474 – 476.
26. Лаврентьев А.А. Электронно-электрическая структура полупроводниковых сульфидов As_2S_3 , AsSI , AgAsS_2 и TiS_2 . // Журнал структурной химии. – 2005. – Т. 46, № 5. – С. 835 – 842.

27. Мамичев Д.А., Кузнецов И.А., Маслова Н.Е., Занавескин М.Л. Оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса для высокочувствительного биохимического анализа. // Молекулярная медицина. – 2012. - Т. 6. - С. 19 – 27.

28. Андрусишина И.Н. Наночастицы металлов: способы получения, физико-химические свойства, методы исследования и оценка токсичности. // Сучасні проблеми токсикології. - 2011. – Т. 3. – С. 5 – 14.

29. Топорко А.В., Цветков В.В., Ягодовский В.Д. Исса А. Изменение свойств малых частиц меди при адсорбции из растворов серосодержащих ионов. // Журнал физической химии. – 1995. - Т. 69, №5. - С. 867-870

30. Сальседо К.А., Цветков В.В., Ягодовский В.Д. Адсорбция из растворов на поверхности частиц серебра. // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 63, №12. – С. 3295 – 3299.

31. Подлегаева Л.Н., Руссаков Д.М., Созинов С.А., Морозова Т.В., Швайко И.Л., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Свойства наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов и термическим напылением в вакууме. // Ползуновский вестник. – 2009. - №3. – С. 376-380.

32. Клочков В.К., Григорова А.В., Седых О.О., Ефимова С.Л. Агрегация метиленового голубого и нильского голубого в присутствии наночастиц ReEuVO_4 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) с различным фактором. // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – Vol. 1. – Р. 102-109.

33. Проценко У.Е, Усков А.В. Фотоэмиссия из металлических наночастиц. // Успехи физ. Наук. – 2012. – Т.182, №5. – С. 543 – 554.