

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**Нанстержни золота: получение, оптические свойства и модификация
фотонно-кристаллических волноводов**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки IV курса 411 группы
направления 04.03.01 Химия

Института химии

Савенко Ольги Александровны

Научный руководитель
зав. каф., д.х.н., доцент

Т.Ю. Русанова

Зав. кафедрой
д.х.н., доцент

Т.Ю. Русанова

Саратов 2017

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Несферические наночастицы (НЧ) золота привлекают большое внимание из-за их оптических свойств. В частности, наностержни (НСт) золота интересны наличием полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР), настраиваемой в широком интервале длин волн.

Малые объемы реагентов, используемые при синтезе наностержней золота, могут способствовать появлению больших ошибок в концентрациях, что может приводить к плохой воспроизводимости результатов. Изучение процесса роста золотых НСт дает не только возможность настройки положения полосы ППР в широком диапазоне и с высокой точностью, но и оценку степени влияния различных концентраций составных реагентов.

Наностержни золота обладают свойством усиления сигнала КР, могут использоваться для создания сенсорных элементов, их свойства более выражены из-за повышенного электрического поля на концах стержня.

В свою очередь, перспективны сенсорные системы на основе фотонно-кристаллических волноводов с полый сердцевинной (ФКВ ПС), поскольку те сочетают свойства реактора и усилителя сигнала. Эффективность разрабатываемых сенсорных систем существенно зависит от свойств поверхности ФКВ, модификация которой позволяет увеличить результативность их применения.

Сочетание свойств наностержней золота и ФКВ ПС интересно при создании таких элементов сенсоров, как подложки для анализа КР.

Цель работы. Получение, изучение свойств наностержней золота и применение данных структур для создания ГКР-подложек на основе ФКВ ПС.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение наностержней золота.
2. Изучение влияния концентраций реагентов на ход роста наностержней золота во времени.

3. Модификация поверхности наностержней золота до получения нейтрального заряда.

4. Функционализация внутренней поверхности фотонно-кристаллических волноводов с полый сердцевинной органосиланом, содержащим эпокси-группы.

5. Допирование внутренней поверхности ФКВ ПС наностержнями золота.

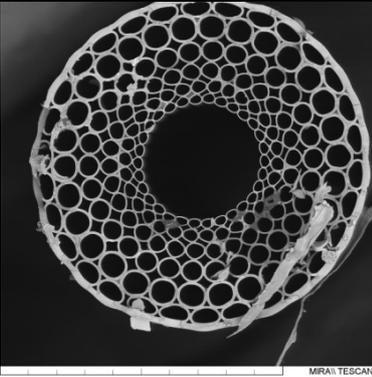
6. Апробация образцов ФКВ ПС, содержащих наностержни золота в качестве подложек для анализа КР.

Характеристика материалов исследования. Выпускная квалификационная работа выполнена на тему «Наностержни золота: получение, оптические свойства и модификация фотонно-кристаллических волноводов».

Объектом исследования являются наночастицы золота в форме стержней, полученные в водных растворах поверхностно-активного вещества (цетилтриметиламмоний бромид) «зародышевым» методом.

Предмет исследования – процесс роста наностержней золота и усиление сигнала КР при наличии наностержней золота на внутренней поверхности ФКВ ПС.

Таблица 1 – Геометрические и оптические параметры ФКВ.

Геометрические параметры образца	Изображение структуры образца в поперечном сечении
<p>Диаметр сердцевины – 210 мкм Диаметр капилляров первого ряда – 14 мкм Диаметр капилляров второго ряда – 19 мкм Диаметр капилляров третьего ряда – 25 мкм Диаметр капилляров четвертого ряда – 31 мкм Диаметр капилляров пятого ряда – 35 мкм Толщина стенок капилляров первого ряда – 2 мкм</p>	

Методы исследования: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), пропускающая электронная микроскопия (ПЭМ), метод динамического рассеяния света, молекулярно-абсорбционная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР).

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, списка принятых сокращений, выводов и списка использованной литературы (64 наименования). Работа изложена на 59 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности, сформулирована цель и поставлены задачи исследования.

1-я глава (литературный обзор) состоит из разделов, в которых обсуждаются свойства, применение в анализе КР, способы получения наностержней золота; свойства ФКВ, методы модификации внутренней поверхности ФКВ ПС, методы химической модификации силикагелей.

Во **2-й главе (экспериментальная часть)** представлены используемые реагенты и материалы, оборудование и техника измерений, приведено описание приготовления растворов, подготовки посуды; методики активации и очистки внутренней поверхности ФКВ ПС, схемы спектрометрических установок, описание пробоподготовки к анализу КР.

В **3-й главе приведены** результаты изучения процесса роста наностержней золота, модификации их поверхности; результаты функционализации и модификации наностержнями золота внутренней поверхности ФКВ ПС; результаты, полученные при апробации образцов в КР-анализе.

Синтез наностержней золота «зародышевым» методом. Наностержни золота синтезированы методом зародышевого восстановления [1] в водном растворе ПАВ (цетилтриметиламмоний бромид). Синтез содержит два этапа.

I. Приготовление раствора «зародышей»

Реакцию проводили в растворе ЦТАБ 0,1М водн. Количества и соотношения веществ в реакции представлены в таблице 2. Данный раствор использовали в промежутке времени 30-90 минут.

Таблица 2 – Соотношение реагентов для получения «зародышей»

	ЦТАБ	ЗХВК	NaBH ₄
V, мл	1,000	0,025	0,100
C, моль/л	0,10	0,01	0,010
% мольн.	100	0,25	1

II. Рост наностержней золота

На стадии роста к водному раствору ЦТАБ 0,1М последовательно добавляли растворы нитрата серебра, аскорбиновой кислоты, золотохлористоводородной кислоты и «зародышей» соответственно таблице 3.

Таблица 3 – Соотношение количеств вещества в растворе роста для методики синтеза, взятой за стандарт.

	ЦТАБ	AgNO ₃	Аскорбиновая кислота	ЗХВК	«зародыши»
V, мл	10,0	0,2	0,1	0,5	0,1
C, моль/л	0,100	0,004	0,100	0,010	
Отношение к ЦТАБ (% мольн.)	100,00	0,08	1,00	0,50	1 (% объемн.)

Оценка влияния концентраций компонентов реакционной смеси на положение максимума ППР золотых наностержней.

Варьирование концентрации ЦТАБ. Брали различные концентрации водного раствора ЦТАБ, сохраняя мольное соотношение остальных реагентов соответственно таблице 4. Результаты для концентраций 0,05; 0,08 и 0,1М оказались близки. В области концентраций ЦТАБ 0,01-0,05М наблюдается сильное влияние на положение дополнительной полосы ППР.

Таблица 4 – Концентрации реагентов в объеме реакционной смеси при варьировании концентрации ЦТАБ в моль/л; количество «зародышевого» раствора % (об.)

ЦТАБ	AgNO ₃	Аскорбиновая кислота	ЗХВК	«зародыши»
0,10	0,00008	0,001	0,0005	1
0,08				
0,05				
0,03				
0,02				
0,01				

Варьирование концентрации аскорбиновой кислоты. Концентрации реагентов в смеси соответствовали таблице 5. Использование концентраций аскорбиновой кислоты в смеси меньше, чем 0,001 моль/л крайне слабо стимулирует реакцию роста. Увеличение концентрации аскорбиновой кислоты приводит к резкому возрастанию скорости реакции. При любом исследуемом увеличении концентрации восстановителя происходило смещение максимума ППР в синюю область.

Таблица 5 – Концентрации реагентов в объеме реакционной смеси при варьировании концентрации аскорбиновой кислоты в моль/л; количество «зародышевого» раствора % (об.)

ЦТАБ	AgNO ₃	Аскорбиновая кислота	ЗХВК	«зародыши»
0,1	0,00008	0,001	0,0005	1
		0,003		
		0,007		
		0,005		

Варьирование концентрации нитрата серебра. Использовали концентрации реагентов соответственно таблице 6. Малое количество ионов серебра в смеси отрицательно сказывается на росте НСт золота в длину (т.е. на соотношение сторон и положение полосы ППР). Нехватка данных ионов способствует быстрому спаду продольного роста.

Таблица 6 – Концентрации реагентов в объеме реакционной смеси при варьировании концентрации нитрата серебра

ЦТАБ, моль/л	AgNO ₃ , моль/л	Аскорбиновая кислота	ЗХВК, моль/л	«зародыши», % (об.)
0,1	0,00008	0,001	0,0005	1
	0,00004			
	0,00001			

Отклонения от точных концентраций реагентов, определяющих соотношение сторон НСт золота на величины до 20% в случае концентрации ЦТАБ и ионов серебра допустимы для получения воспроизводимого результата. Более существенно для процесса роста отклонение в концентрации

аскорбиновой кислоты. Посредством изменения параметров синтеза можно получать наностержни золота разной длины (рисунок 1).

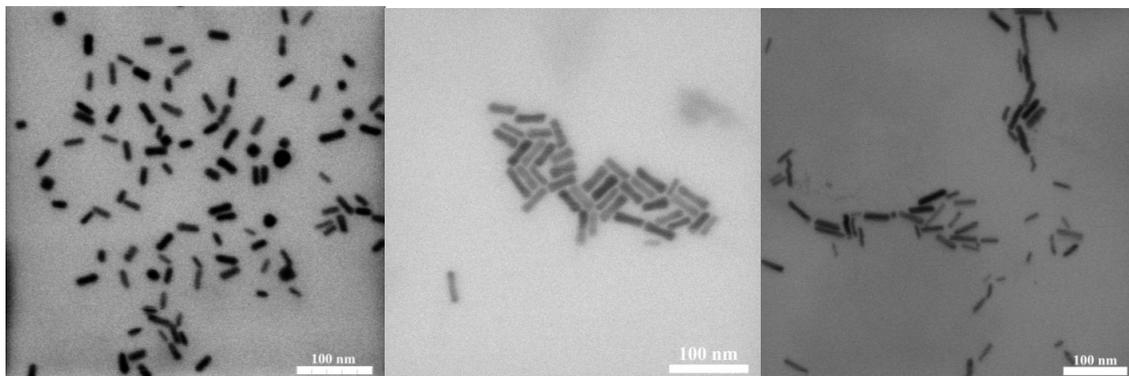


Рисунок 1 – ПЭМ-изображения наностержней золота, имеющих различное соотношение сторон.

ПЭГ-модификация поверхности наностержней золота. ЦТАБ-стабилизированные НСт золота в растворе центрифугировали, осадок отделяли; к осадку добавляли раствор ПЭГ-SH (конц. 0,1 мг/мл), капали раствор Na_2CO_3 , оставляли реакцию на 15 минут. Модифицированные наностержни золота очищали диализом от ЦТАБ и избытков ПЭГ-SH.

Изменений полос в спектре поглощения после модификации не наблюдалось, следовательно, агрегаты частиц отсутствовали. Значение Z-потенциала ЦТАБ-стабилизированных НСт золота – около 50 мВ, после ПЭГ-модификации – близко к нейтральному.

Модификация внутренней поверхности фотонно-кристаллических волноводов с поллой сердцевиной. Обработку ФКВ растворами реагентов проводили в проточном режиме с использованием перистальтического насоса Longerpump.

Активация внутренней поверхности ФКВ ПС. Обработку поверхности проводили смесью H_2SO_4 конц. и H_2O_2 (50/50 об. %), после чего наблюдали смещение спектральных полос в коротковолновую область. Исследование этих образцов методом СЭМ не показало нарушений и изменений морфологической структуры. Сдвиги полос в спектре не связаны с разрушением внутренней поверхности ФКВ, а обусловлены формированием поверхностного слоя активных ОН-групп.

Функционализация внутренней поверхности ФКВ ПС. В качестве силанизирующего реагента использовали (3-глицидилоксипропил) триметоксисилан (ГЛИМО).

Обработка ФКВ ПС раствором ГЛИМО (5 об. %, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) приводит к «забитию» обкладочных трубок ФКВ продуктами гидролиза. Обработка раствором ГЛИМО (2 об. %, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в течение 30 мин дает оптимальный результат, детектируемый по сдвигу в спектре пропускания, «забития» обкладочных трубок не наблюдается.

Модификация внутренней поверхности ФКВ ПС наностержнями золота. Использовали водный раствор ПЭГ-модифицированных НСт золота, с оптической плотностью 0,9 и положением полосы ППР 760 нм. Растворы НСт золота помещали в ФКВ ПС за счет действия капиллярных сил волокна высушивали в муфельной печи при температуре 150°C , продували аргоном.

Наличие НСт на внутренней поверхности ФКВ ПС определяли по смещению спектральных линий ФКВ ПС и наблюдали визуально по изменению цвета волокна.

Спектроскопия КР на ФКВ ПС, модифицированном НСт золота. Для проверки свойства усиления сигнала КР использовали раствор 4-меркаптобензойной кислоты концентрацией 0,01М. В КР-спектре 4-

меркаптобензойной кислоты наблюдаются полосы в положениях 1096, 1134, 1182, 1291, 1594 и 1620 см^{-1} .

По результатам КР-анализа на ФКВ ПС, модифицированном НСт золота видно, что полосы на 1134, 1182, 1291 и 1594 см^{-1} перекрываются сигналом материала ФКВ (стекла). Заметно усиление полосы 1594 см^{-1} относительно полосы на 1096 см^{-1} .

ВЫВОДЫ

1. Собраны и проанализированы литературные данные о свойствах и методах получения наностержней золота, их модификации; свойствах фотонно-кристаллических волноводах с поллой сердцевинной, применении их в качестве элементов сенсоров, функционализации внутренней поверхности ФКВ и силикатных материалов.
2. Исследовано влияние концентраций реагентов на ход реакции роста наностержней золота, оцениваемое положением полосы ППР во времени. Выявлено, что наиболее значимое влияние на ход и скорость роста оказывает концентрация аскорбиновой кислоты, в связи с чем, за этим параметром необходимо следить особо тщательно при синтезе малых объемов растворов наностержней золота.
3. Проведена функционализация поверхности ФКВ ПС органосиланом, содержащим эпокси-группы.
4. Наностержни золота использованы для модификации внутренней поверхности фотонно-кристаллических волноводов с поллой сердцевинной с целью создания подложек для КР-анализа.
5. Полученные образцы ФКВ ПС, модифицированные золотыми наностержнями апробированы в качестве подложек для КР-анализа на примере 4-меркаптобензойной кислоты. Происходит усиление полосы КР в положении 1594 см^{-1} относительно полосы на 1096 см^{-1} , что свидетельствует об эффективности разрабатываемых элементов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. El-Sayed M. A., Nikoobakht B. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods Using Seed-Mediated Growth Method // Chem. Mater No. 15. 2003. P. 1957-1962.
2. Yamagata T. N., Okamoto Yu., Akiyama Y., Takahashi H., Kawano T., Katayama Yo., Niidome. Ya. PEG-modified gold nanorods with a stealth // Journal of Controlled Release. Vol. 114. 2006. P. 343–347.
3. Pidenko S.A., Burmistrova N.A., Pidenko P.S., Shuvalov A.A. Controlled chemical modification of the internal surface of photonic crystal fibers for application as biosensitive elements // Optical Materials. Vol. 60. 2016. P. 283-289.