



بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و سیزدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.
۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹



کد مقاله : ۱-۲۵۴۱-۱۰-A

ساخت بستره نانوذرات طلا ، جهت بررسی کمی طیف سنجی رامان تقویت یافته سطحی و کاهش فلورسانس Rhodamine6G

عباس شمس ، حسین خادم، سید حسن توسلی

تهران، ولنجک، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده لیزر و پلاسما

چکیده- در این مقاله با استفاده از ساخت بستره های نانوذرات طلا به روش کاهش سیترات به بررسی کمی طیف سنجی رامان تقویت یافته سطحی نمونه فلورسانسی Rhodamine6G پرداختیم. فلورسانس زیاد رودامین باعث عدم مشاهده رامان می شود در نتیجه نیاز به کاهش فلورسانس و تقویت رامان داریم وجود بستره نانوذرات طلا به تقویت پراکندگی سطحی رامان و کاهش فلورسانس از طریق فرایند انتقال انرژی غیرتابشی نانو مواد از نمونه به نانوذرات می انجامد. همچنین سانتریفیوژ نانوذرات به یکنواختی و تکرارپذیری این بستر ها منجر گردید. پایداری نانو ساختار ها در زمان های متفاوت و نمودار کالیبراسیون غلظت نمونه نسبت به شدت رامان نیز به دست آمده است. امکان سنجش در این روش برای نمونه تا ۱ nM وجود داشته است.

کلید واژه- «انتقال انرژی سطحی نانومواد»، «رودامین»، «طیف سنجی رامان تقویت یافته سطحی»، «طیف سنجی رامان»، «نانوذرات طلا»

Fabrication of gold nanoparticle substrate for quantitative investigation of surface enhanced Raman spectroscopy and reduction of Rhodamine6G fluorescence

Abbas Shams, Hossein Khadem, Seyed Hassan Tavassoli

ab.shams@mail.sbu.com, Khadem.photonics@gmail.com, h-tavassoli@sbu.ac.ir

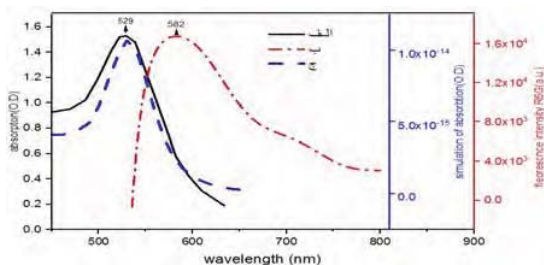
In this paper, by fabricating substrates of gold nanoparticles by citrate reduction method, we quantitatively investigate the surface enhanced Raman spectroscopy of the Rhodamine6G fluorescence sample. High fluorescence of Rhodamine causes no observation of Raman, so we need to reduce fluorescence and strengthen Raman. The presence of a gold nanoparticle substrate is done to enhance the Raman surface scattering and reduce fluorescence by Nanomaterial Surface Energy Transfer from the sample to the nanoparticles. Also, nanoparticle centrifuges could work on the uniformity and reproducibility of these substrates. Stability of nanostructures at different times and calibration diagrams, sample concentration relative to Raman intensity are also obtained. It is possible to measure in this method for samples up to 1 nM.

Keywords: Nanomaterial Surface Energy Transfer, Rhodamine, Surface Enhanced Raman spectroscopy, Raman Spectroscopy, gold nanoparticles.

مقدمه و تئوری

زمانی که نور از یک ماده پراکنده می‌شود، مقدار کمی از فوتون‌ها (تقریباً یک فوتون از ده میلیون) با طول موج متفاوت (معمولاً بیشتر) و انرژی و فرکانس متفاوت (معمولاً کمتر) تحت عنوان پراکنده رامان شناخته می‌شوند. برای برخی نمونه‌ها به علت فلورسانس و ضعیف بودن پراکنده رامان لازم است از روش‌های مختلفی جهت تقویت طیف رامان آن‌ها استفاده شود. اگر از پیشرفت‌های ابزاری صرف نظر کنیم، تا به امروزه‌های گوناگونی مانند پراکنده رامان تقویت یافته سطحی، رامان تشدید و ... در جهت تقویت سیگنال رامان به کار رفته است. بعد از ظهور روش پراکنده رامان تقویت یافته سطحی تاریخ جدیدی برای طیف‌سنجی نمونه‌های که مناسب رامان نیستند و آشکارسازی غلظت‌های بسیار پایین نمونه‌ها باز شد [۱]. برای نمونه‌های یک فلورسنت هستند، لیزر با طول موج در ناحیه جذب ماده باعث ایجاد یک طیف فلورسانس شده که می‌تواند کامل یا جزئی طیف رامان را پوشش دهد. با توجه به امکان جذب انرژی فلوروفور توسط نانو ساختارهای پلاسمونی طی فرآیند انتقال انرژی سطحی نانو ذره، امکان کاهش فلورسانس وجود دارد. انتقال انرژی نانو ساختارهای فلزی پلاسمونی مثل طلا و نقره، جذب زیادی در محدوده مرئی دارند و برای دریافت انرژی فلوروفورها مناسب هستند. در فرآیند انتقال انرژی باید طیف جذب نانو ساختار با طیف فلورسانس فلوروفور همپوشانی داشته باشد (مانند شکل (۱) برای نمونه‌های Rhodamine6G)، همچنین فاصله بین آنها، نوع، شکل و اندازه نانو ذرات و ... تاثیر گذار خواهند بود. در این مقاله طیف پراکنده رامان تقویت یافته

سطحی نمونه‌های شش‌گانه فلورسنتی Rhodamine6G در ناحیه مرئی روی بستر بعد از خشک شدن و برای غلظت‌های مختلف به دست آمده و نقش دو عامل پراکنده رامان تقویت یافته سطحی و فرآیند انتقال انرژی سطحی نانو ذره در مشاهده‌ی طیف این رنگ دانه بررسی و بحث شده است. تقویت حاصل از سازگار پراکنده رامان تقویت یافته توسط فاکتور تقویت شدت میدان محلی به صورت معادله (۱) هست که در آن $E(r)$ میدان در حضور نانو ذرات و $E_0(r)$ میدان نوری لیزر است. در بحث انتقال انرژی غیرتابشی سطحی نانو مواد، ضریب کوانتو میان تقال انرژی در این حالت به صورت معادله (۲) تعریف شده که d_0 مسافتی است که در آن فلوروفور دارای احتمال یکسان برای تابش و انتقال انرژی به نانو ذره می‌باشد و d نیز فاصله نانو ذره و فلوروفور است [۲، ۳].



شکل ۱: الف) طیف جذب حاصل از نانوذرات طلا سنتز شده با اندازه میانگین ۲۰ نانومتر، ب) شبیه‌سازی جذب طیف نانوذرات طلا (ج) طیف حاصل از چیدمان طیف سنجی رامان برای Rhodamine6G که به علت فلورسانس قوی، طیف رامان قابل مشاهده نیست.

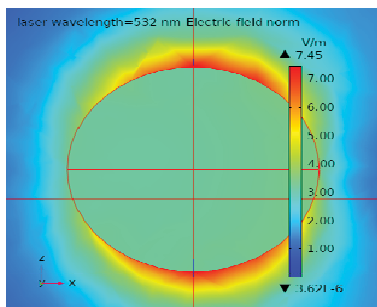
$$EF \sim \frac{E(r)^4}{E_0(r)^4} \quad (1)$$

$$\Phi_{Tr} = \frac{1}{1 + \left(\frac{d}{d_0}\right)^4} \quad (2)$$

مواد و روش ساخت

برای ساخت بستره‌های پراکنده رامان تقویت یافته سطحی از نانو ذرات طلا که به روش کلئیدی تولید

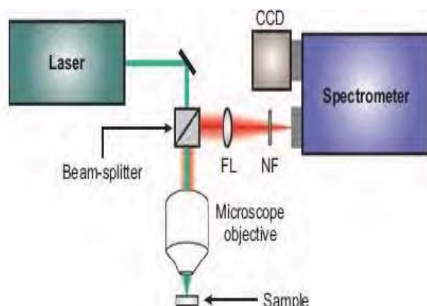
اطراف نانوذرات است که در شکل زیر مشاهده میکنید. همچنین طیف جذب نانوذرات در شبیه سازی و تجربی همخوانی بسیار خوبی دارد.



شکل ۳: شبیه سازی میدان الکتریکی اطراف نانوذرات طلا ۲۰ نانومتر ناشی از لیزر ۵۳۲.

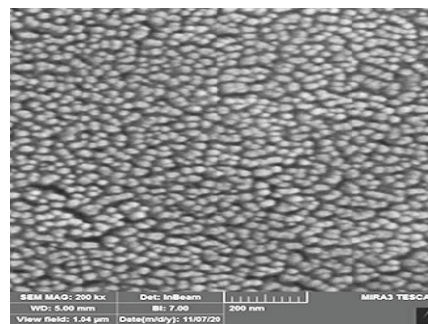
نحوه طیف گیری رامان

برای طیف سنجی رامان، از میکروسکوپ رامان با طول موج لیزری ۵۳۲ نانومتر (هماهنگ دوم Nd:YAG) استفاده میشود. عملکرد طیف سنجی این دستگاه، پراکندگی نور است. توان لیزر ۵ میلی وات میشود. زمان طیف گیری ۱ ثانیه و تعداد میانگین گیری برای ثابت شدن طیف و کاهش نویز ۱۰ بار تنظیم می شود. نور لیزر بعد از گذر از مقسم نور توسط یک شیئی X ۶۰ روی نمونه متمرکز و سیگنال رامان پراکنده شده از طریق همان شیئی جمع آوری و بعد از عبور از فیلتر ناچ برای تجزیه و تحلیل به طیف سنج فرستاده شد.



شکل ۴: شمایی از چیدمان آزمایشگاهی برای طیف سنجی رامان ۵۳۲ نانومتر.

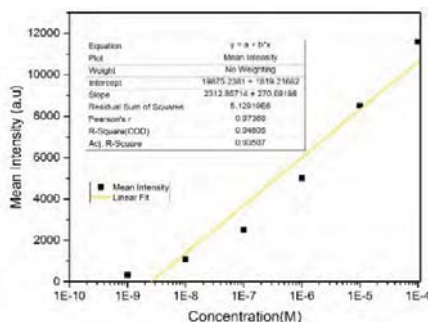
سنتز می شوند از تری سدیم سیترات ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)، کلروآریک اسید (HAuCl_4)، آب (HPLC) استفاده شده است. یک سی سی از محلول ۲۰ mM کلروآریک اسید با ۱۹ سی سی آب دو بار یونیزه ترکیب شده و به دمای جوش رسیده و ۰.۵ گرم سدیم سیترات در ۵۰ سی سی آب حل می گردد و در نهایت دو سی سی از آن به محلول اضافه می شود تا نانوذرات شکل بگیرند. کنترل دمایی و نحوه اضافه کردن سدیم سیترات در اندازه نانوذرات تاثیر گذار است. به دلیل اینکه این نانوذرات به صورت کلوئیدی هستند، برای شکل گیری بهتر نقاط داغ باید فاصله بین نانوذرات کم شود، به همین منظور از دستگاه سانتریفیوژ استفاده میشود، تا چگالی تعداد نانوذرات زیاد گردد. سپس به صورت قطره روی سیلیکون شسته شده با آب دیونیزه و آستون ریخته می شوند [۴]. بعد از ساخت بستره، محلول استاندارد Rhodamine 6G که غلظت های متفاوتی دارند با استفاده از آب دوبار یونیزه رقیق شده و روی بستره های ساخته شده خشک میشود. برای بررسی بهتر سطح بستره از آن تصویر SEM گرفته می شود که در شکل زیر نشان داده شده.



شکل ۵: تصویر SEM از بستر نانوذرات طلا که روی سیلیکون خشک شده اند، ابعاد نانوذرات در حدود ۲۰ nm هستند.

شبیه سازی میدان ناشی از لیزر ۵۳۲ نانومتر برای نانوذرات طلا ۲۰ نانومتری گواه تشکیل نقاط داغ

برای رسم منحنی کالیبراسیون، به طور جداگانه به روی چهاربستره، محلولهای Rhodamine6G با غلظتهای 10^{-6} ، 10^{-4} ، 10^{-5} ، 10^{-7} ، 10^{-8} ، 10^{-9} مولار خشک و از آنها طیف گرفته میشود. پس از آن با اعمال روش میانگین شدت در 1653cm^{-1} برای هر یک از آنها به طور جداگانه محاسبه میشود و منحنی کالیبراسیون، که نشان دهندهی رابطهی افزایشی شدت در 1653cm^{-1} نسبت به غلظت Rhodamine6G است، رسم می شود.



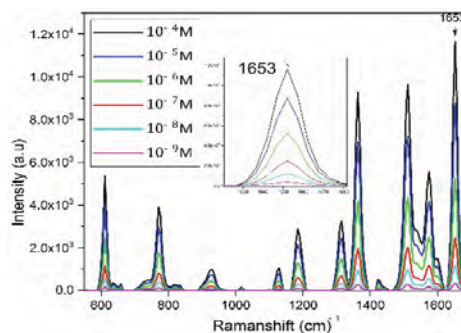
شکل ۷: منحنی کالیبراسیون غلظت Rhodamine6G نسبت به شدت، در جابجایی رامان 1622cm^{-1} .

مرجع ها

- [1] E. Le Ru and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. Elsevier, 2008.
- [2] Xu Y. et al, Maximizing dye fluorescence via incorporation of metallic nanoparticles in solution , 1115, 124–184.2007.
- [3] Sen T., S upama S., Patra A., Surface energy transfer from Rhodamine 6G to gold nanoparticles:A spectroscopic ruler,Appl. Ph, Lett. 15, 143114 (2112).
- [4] Martin, M. N., Basham, J. I., Chando, P., & Eah, S.-K. Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly. Langmuir,26(10),7410–7417. doi:10.1021/la100591h.(2010).

نتایج و بحث تجربی

از Rhodamine6G استاندارد با غلظت مختلف و برای هر غلظت از 10^{-9} نقطه نمونه عمل طیف گیری و میانگین گیری انجام شد و خط پایه طیف از آن کسر شود، پیک های ظاهر شده که در جدول ۱ آورده شده و در شکل ۵ مشاهده می شود مشخصه Rhodamine6G است .

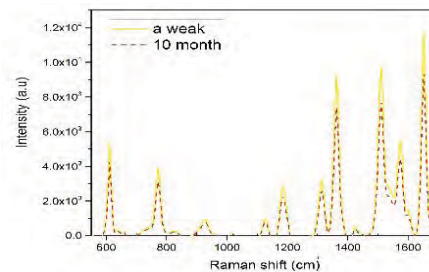


شکل ۵: میانگین طیف رامان 10^{-9} نقطه بستره ها، که روی آن محلول Rhodamine6G با غلظت مختلف خشک شده است.

جدول ۱: مد های ارتعاشی مولکول Rhodamine6G.

مرجع	آزمایش	مد های ارتعاشی رامان
1651	1653	C-C حلقوی صفحه
1557	1559	C-C حلقوی صفحه
1509	112	C-C حلقوی صفحه
1363	1365	C-C حلقوی صفحه
1312	1316	هیبریدی
1187	1190	خمشی داخل صفحه C-H
1127	1130	خمشی داخل صفحه C-H
772	774	خمشی خارج از صفحه C-H
612	615	کشتی حلقوی C-C

همچنین پایداری نانوذرات بعد از ده ماه نیز قابل قبول بود، در زیر طیف نانوذرات Rhodamine6G بعد از 10^{-9} ماه با طیف یک هفته مقایسه شده .



شکل ۶: مقایسه طیف رامان Rhodamine6G با غلظت 10^{-4} مولار یک هفته پس از سنتز و یک ماه پس از سنتز