



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 : ۱-۲۴۷۵-۱۰-A

## اثر قطر نانوذرات طلا در شناسایی یون‌های روی به وسیله طیف‌سنجی

زینب بوربور، حسن حاج قاسم و سیده مریم بنی هاشمیان

[z.bourbour@ut.ac.ir](mailto:z.bourbour@ut.ac.ir) , [hajghassem@ut.ac.ir](mailto:hajghassem@ut.ac.ir) , [banihashemian@ut.ac.ir](mailto:banihashemian@ut.ac.ir)

آزمایشگاه سیستم‌های میکرو و نانوالکترونیک، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، خیابان کارگر شمالی، تهران، ایران

چکیده - رزونانس پلاسمون سطحی محلی یکی از روش‌های شناسایی در حسگرهاست که از نوسان تجمعی الکترون‌های ماده فلزی در مقابل تابش الکترومغناطیس سرچشمه می‌گیرد. از جمله عوامل مهم تاثیرگذار بر این ویژگی نانوذرات فلزی می‌توان به اندازه نانوذرات اشاره کرد. در این پژوهش، نانوذرات طلای ساخته شده با روش لایه‌نشانی فاز بخار بعد از فرآیند آماده‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند و نانوذرات با قطر 20-50 نانومتر توسط تصویربرداری FESEM، مشاهده و تایید شد. یون‌های روی در یک محیط سیال با نانوذرات طلا با قطرهای مختلف در تعامل قرار گرفتند و از طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی برای بررسی اثر رزونانسی نانوذرات استفاده شد. نتایج تحقیق نشان داد که قطر نانوذرات طلا در قله جذب نانوذرات در حضور یون‌های روی تاثیرگذار است.

کلید واژه- رزونانس پلاسمون سطحی محلی، نانوذرات طلا، قطر نانوذرات، یون روی

### Effect of Gold Nanoparticle Diameter on Zinc Ion Detection based on Spectroscopy

ZeinabBourbour, Hassan Hajghassem and SeyedehMaryam Banihashemian

MEMS Laboratory, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, North Kargar Street, Tehran, Iran

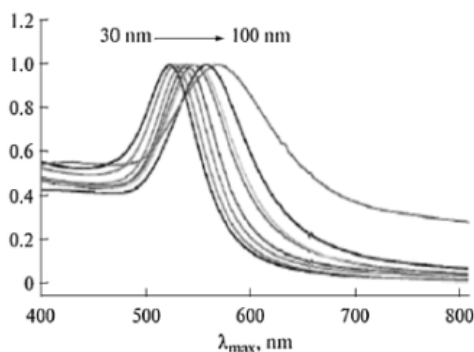
[z.bourbour@ut.ac.ir](mailto:z.bourbour@ut.ac.ir) , [hajghassem@ut.ac.ir](mailto:hajghassem@ut.ac.ir) , [banihashemian@ut.ac.ir](mailto:banihashemian@ut.ac.ir)

**Abstract-** Localized surface plasmon resonance is one of the detection methods in sensors that originates from the oscillation of electrons of metallic material against electromagnetic radiation. One of the important factors affecting this property of metal nanoparticles is the size of nanoparticles. In this study, gold nanoparticles made by vapor phase deposition method were used after the preparation process and nanoparticles with diameter of 20-50 nm were obtained and confirmed by FESEM imaging. Zinc ions in a fluid medium interacted with gold nanoparticles of different diameters and ultraviolet-visible spectroscopy was used to investigate the resonance effect of the nanoparticles. The results showed that the diameter of gold nanoparticles at the peak of nanoparticle absorption is an important factor for determining the presence of zinc ions.

**Keywords:** Localized Surface Plasmon Resonance, Gold Nanoparticles, Nanoparticle Diameter, Zinc Ion



دلیل تشابه تکنیک LSPR به SPR، LSPR نیز به تغییرات در محیط دی‌الکتریک محلی حساس است و عواملی مانند اندازه، شکل، ماده و ویژگی‌های دی‌الکتریک محلی بر طول موج LSPR اثر می‌گذارند، به طوری که برای نانوذرات فلزی با یک ترکیب ماده و شکل معین، اندازه ذره تاثیر بیشتری بر LSPR دارد [1,3,13]. در شکل ۱، تغییر مکان قله جذب نانوذرات طلا با اندازه‌های مختلف نشان داده شده است [16]. از این شکل می‌توان دریافت که با افزایش قطر نانوذرات طلا، قله جذب آن‌ها به طول موج بلندتر منتقل می‌گردد.



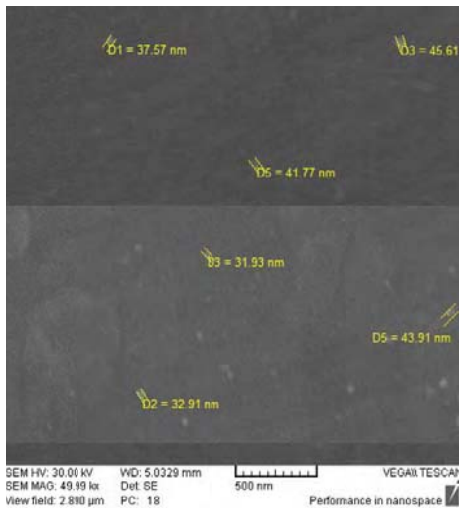
شکل ۱: وابستگی قله SPR طیف جذب نانوذرات طلا به اندازه نانوذره [16]

شکل ۲ به صورت شماتیک افزودن اتم‌هایی به نانوذرات طلا و تغییر قطر نانوذرات طلا را نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۲-الف می‌توان بیان کرد که در حضور سایر اتم‌ها در پیرامون نانوذرات طلا و وقوع اندرکنش بین آن‌ها، تجمع رخ می‌دهد و همان‌طور که در شکل ۲-ب نیز نشان داده شده است، سبب تغییر قطر مجموعه نانوذره طلا و اتم افزوده شده می‌گردد. اثر تجمع در طیف جذب نیز مشخص می‌شود زیرا با بزرگ شدن قطر نانوذرات طلا، طیف جذب به طول موج بزرگتر جابجا شده و بنابراین هرگونه تغییری در طیف جذب را می‌توان با تجمع یا عدم تجمع بررسی کرد. با حضور اتم‌های مختلف در محیط پیرامون نانوذرات طلا، قطر بزرگتر شده و از  $d$  به  $D$  تغییر می‌-

## مقدمه

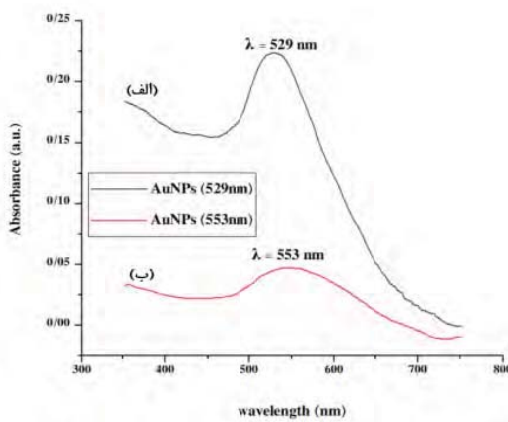
پلاسمونیک علمی است که به مطالعه برهم‌کنش نور با ساختارهای فلزی می‌پردازد [1,2] و پلاسمون‌ها، نوسان جمعی الکترون‌های آزاد در یک فلز نجیب می‌باشند [3]. پلاسمون‌های سطحی، نوسانات جمعی الکترون‌های آزاد در یک فیلم فلزی هستند که توسط ویژگی‌های فلز، محیط دی‌الکتریک و فرکانس تابش الکترومغناطیسی مشخص می‌شوند [4,5,6] و تحت شرایط مناسب می‌توانند منجر به رزونانس پلاسمون سطحی (SPR) شوند. پلاسمون‌های سطحی به صورت نوری تحریک می‌شوند [3] و نانوذرات فلزات نجیب، ویژگی‌های رزونانس پلاسمون سطحی قوی‌تری دارند [7,8,9,10,11]. استفاده از نانوذرات در دستگاه‌های SPR منجر به رزونانس پلاسمون سطحی محلی (LSPR) می‌شود [12] که به طور موضعی اطراف نانوذرات نوسان می‌کند [1,2]. هنگامی که پلاسمون سطحی یک ذره فلزی با اندازه قابل مقایسه با طول موج نور محدود گردد، الکترون‌های آزاد ذره در نوسان تجمعی شرکت می‌کنند و به آن، پلاسمون سطحی محلی می‌گویند [3]. این رزونانس‌ها به تغییرات در محیط پیرامون خود حساس بوده و عوامل مختلفی مانند اندازه، شکل ماده و ویژگی‌های دی‌الکتریک محیط می‌توانند بر طول موج آن‌ها اثر بگذارد [1,13]. از آنجایی که شکل و اندازه یک نانوذره فلزی، امضای طیفی از رزونانس پلاسمون آن را تعیین می‌کند، توانایی تغییر این دو پارامتر و مطالعه اثر آن‌ها بر LSPR، یک چالش مهم تجربی و آزمایشگاهی است [1]. نانوساختارهای فلزی بسته به شکل و اندازه، تنوع وسیعی از خواص نوری را نشان می‌دهند که عامل اصلی برای ساختن حسگرهای SPR مناسب آن‌هاست [13]. رزونانس پلاسمون سطحی دارای حساسیت فوق‌العاده‌ای نسبت به تغییر محیطی است [1,4,12,14,15]. عواملی همچون شکل ذره، اندازه و طول موج رزونانس پلاسمون به هم مرتبط هستند و در حساسیت ضریب شکست شرکت دارند [3]. به

گرفته شده از سطح یکی از این زیرلایه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده‌است که اثبات‌کننده قطر نانوذرات طلا بین ۲۰ تا ۵۰ نانومتر می‌باشد.



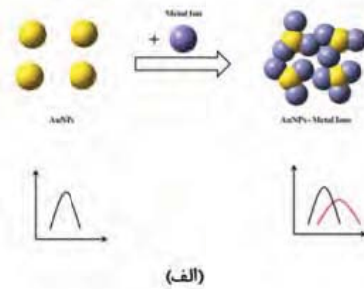
شکل ۳: تصویر SEM نانوذرات طلا بر روی زیرلایه شفاف

در مرحله بعد، طیف جذب نانوذرات طلا با دو قطر مختلف با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (Nanodrop2000c Spectrophotometer; Thermo Scientific) گرفته‌شد که نتایج مطابق با شکل ۴ می‌باشد. از جمله تنظیمات انجام‌شده در این دستگاه، تنظیم محدوده طول‌موج از ۳۵۰ نانومتر تا ۷۵۰ نانومتر می‌باشد. به این ترتیب طیف‌های جذب در محدوده مورد نظر به دست آمد. در شکل ۴، منحنی-های الف و ب به ترتیب مربوط به نانوذرات طلا با اندازه کوچک‌تر و بزرگ‌تر می‌باشند.

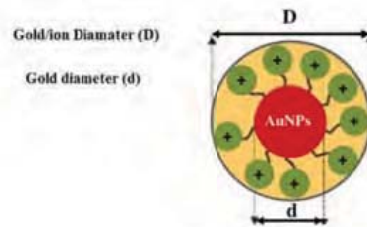


شکل ۴: مقایسه طیف جذب نانوذرات طلا با دو اندازه مختلف

کند ( $D > d$ )، که این تغییر قطر سبب جابجایی در قله جذب نانوذرات طلا (تغییرات طول‌موج) می‌شود.



(الف)



(ب)

شکل ۲: طرح شماتیک تغییر قطر نانوذرات طلا در حضور اتم-های دیگر

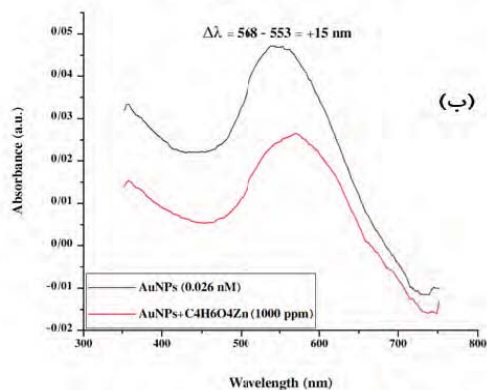
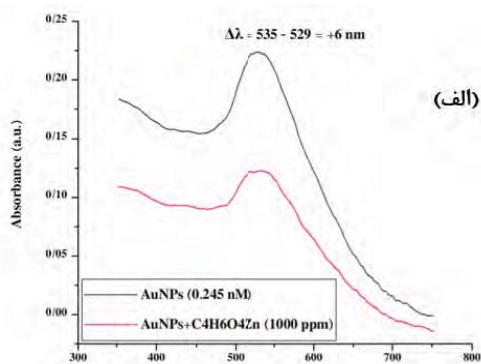
از آنجایی که اندازه نانوذرات فلزی در طیف جذب LSPR آن‌ها بسیار تاثیرگذار است، هدف این تحقیق، بررسی تاثیر قطر نانوذرات طلا در طیف جذب آن و شناسایی یون‌های فلز سنگین روی می‌باشد، به همین دلیل، ابتدا طیف جذب نانوذرات طلا با دو قطر مختلف بررسی شد و سپس محلول حاوی یون روی به محیط پیرامون نانوذرات طلا با اندازه‌های مختلف وارد شد و تغییرات ایجاد شده در طیف جذب نانوذرات طلا بررسی شد که این کار به وسیله طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی صورت گرفت. در ادامه نحوه آماده‌سازی نانوذرات طلا، محلول یون روی و روش اندازه‌گیری بیان می‌شود.

بخش تجربی (اندازه‌گیری‌ها و نتایج)

در این تحقیق، لایه‌نشانی نانوذرات طلا با استفاده از دستگاه اسپاترینگ و کنترل توان و زمان، بر روی زیرلایه‌های شفاف انجام شده‌است. تغییر قطر نانوذرات طلا با تغییر زمان اسپاترینگ بر روی زیرلایه صورت گرفته‌است. تصویر FESEM

سبب جابجایی ۶ نانومتری قله جذب آن‌ها از طول موج ۵۲۹ نانومتر به ۵۳۵ نانومتر می‌گردد که مقایسه طیف جذب نانوذرات طلا در حضور و عدم حضور یون روی مطابق با شکل ۵-الف می‌باشد.

ب- استفاده از نانوذرات طلا با قله جذب در طول موج ۵۳۵ نانومتر؛ با افزایش قطر نانوذرات طلا و حضور یون‌های روی در پیرامون آن‌ها، قله جذب نانوذرات طلا از ۵۵۳ نانومتر به ۵۶۸ نانومتر جابجا شد که در قسمت ب شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵: طیف جذب نانوذرات طلا با دو اندازه مختلف در حضور و عدم حضور یون‌های روی

اگرچه محلول یون‌های روی استفاده شده در دو اندازه‌گیری یکسان هستند اما تغییرات ایجاد شده در طیف جذب نانوذرات طلا در حضور یون‌های روی متفاوت است که به علت قطر متفاوت نانوذرات طلا در دو اندازه‌گیری می‌باشد؛ به این معنا که با بزرگ شدن قطر نانوذرات طلا (اندازه‌گیری دوم)، یون‌های روی بیشتری در پیرامون نانوذرات طلا قرار گرفته‌اند و مطابق با شکل ۲-ب، حداقل قطر مجموعه نانوذره طلا و یون‌های روی

همان‌طور که از مقایسه طیف جذب نانوذرات در شکل فوق می‌توان دریافت؛ با بزرگ شدن قطر نانوذرات طلا، مکان قله جذب به طول موج بلندتر منتقل می‌گردد. مطابق با شکل ۱، در صورت بزرگ شدن قطر نانوذرات طلا چنین نتیجه‌ای انتظار می‌رفت. افزایش زمان لایه‌نشانی سبب بزرگ شدن قطر نانوذرات طلا و جابجایی قله جذب به طول موج بلندتر شده است؛ به این ترتیب، با افزایش قطر نانوذرات طلا از ۲۰.۷۸ نانومتر به ۲۲.۷۲ نانومتر، مکان قله جذب از طول موج ۵۲۹ نانومتر به ۵۵۳ نانومتر منتقل شده است که مطابق با تحقیقات پیشین نیز چنین نتیجه‌ای پیش‌بینی می‌شد [16,17].

**شناسایی یون روی-** برای شناسایی یون روی با استفاده از خاصیت پلاسمونیک نانوذرات طلا از ترکیب استات این یون فلزی استفاده شده است و محلولی با غلظت ۱۰۰۰ ppm آماده گردید. مشخص گشت که غلظت محلول حاوی یون‌های روی تاثیری در نتیجه ندارد، به همین دلیل در این بخش تنها به بیان نتایج حاصل از بررسی حضور یون روی با غلظت ۱۰۰۰ ppm در پیرامون نانوذرات طلا اکتفا شده است.

در بخش قبلی ذکر شد که نانوذرات طلا با دو اندازه مختلف تهیه شدند ( $\lambda_{\text{peak}(1)} = 529$ ,  $\lambda_{\text{peak}(2)} = 553$  nm)، در این بخش، برای بررسی حضور یون‌های روی در محیط، از این نانوذرات استفاده شده است. در ادامه منظور از اندازه‌گیری اول، استفاده از نانوذرات طلا با قله جذب در طول موج ۵۲۹ نانومتر برای شناسایی یون روی می‌باشد. همچنین اندازه‌گیری دوم نیز به معنی استفاده از نانوذرات طلا با قله جذب در طول موج ۵۵۳ نانومتر می‌باشد. در هر اندازه‌گیری پس از قرارگیری یون‌های روی در پیرامون زیرلایه‌های پوشیده شده با نانوذرات طلا، بررسی حضور یا عدم حضور یون فلزی با استفاده از طیف-سنجی فرابنفش - مرئی انجام شده است.

استفاده از نانوذرات طلا با قطرهای مختلف با موفقیت حضور یون روی را تشخیص دادند اما قطر نانوذرات طلا در جابجایی قله طیفی ناشی از حضور یون روی تاثیرگذار بود. نتایج مطابق با موارد ذکر شده در زیر می‌باشد:

الف- استفاده از نانوذرات طلا با قله جذب در طول موج ۵۲۹ نانومتر؛ حضور یون روی در محیط پیرامون این نانوذرات طلا

افزایش قطر نانوذرات طلا، سطح نانوذرات نیز افزایش یافته و به این ترتیب تعداد یون‌های فلزی که می‌توانند در اطراف نانوذرات طلا قرار بگیرند و اندرکنش بدهند، افزایش می‌یابد و باعث افزایش قطر مجموعه نانوذره طلا و یون فلزی می‌شود. این افزایش بیشتر قطر مجموعه نانوذره طلا و یون فلزی سبب جابجایی بزرگ‌تر قله جذب نانوذرات طلا در اثر حضور یون فلزی روی می‌شود. به عبارت دیگر، در این پژوهش، یون فلزی هدف تغییر نکرده است و تنها قطر نانوذرات طلا تغییر یافته است، تغییر قطر نانوذرات طلا سبب افزایش تعداد یون‌های روی پیرامون نانوذرات طلا شده و به این ترتیب، نتایج یکسانی از حضور یون روی در پیرامون نانوذرات طلا به دست نیامد. به عنوان نتیجه نهایی می‌توان ذکر کرد که استفاده از نانوذرات طلا در شناسایی، علاوه بر هدف شناسایی (در این تحقیق، یون روی)، به اندازه قطر نانوذرات طلا نیز وابسته است.

#### سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا از دانشجویان دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران، مهندس امیرمحمد سیف و مهندس امیر قاسمی که در انجام این تحقیق ما را یاری کردند، تشکر نمایند.

#### مرجع‌ها

- [1] Willets, K. A. and R. P. Van Duyne (2007). "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing." *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58: 267-297.
- [2] Petryayeva, E. and U. J. Krull (2011). "Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review." *Analytica chimica acta* 706(1): 8-24.
- [3] Mayer, K. M. and J. H. Hafner (2011). "Localized surface plasmon resonance sensors." *Chemical reviews* 111(6): 3828-3857.
- [4] Wang, C. and C. Yu (2013). "Detection of chemical pollutants in water using gold nanoparticles as sensors: a review." *Reviews in Analytical Chemistry* 32(1): 1-14.
- [5] Wang, S., et al. (2007). "Detection of heavy metal ions in water by high-resolution surface plasmon resonance spectroscopy combined with anodic stripping voltammetry." *Analytical chemistry* 79(12): 4427-4432.

( $D_{min}$ ) نیز افزایش یافته است و از آنجایی که یون فلزی استفاده شده در دو اندازه‌گیری یکسان است، قطر نانوذرات طلا نقش اصلی را در کوچک یا بزرگ شدن اندازه  $D_{min}$  دارد و همین امر سبب تفاوت جابجایی محل قله جذب نانوذرات طلای استفاده شده در حضور یون‌های روی می‌باشد. همان‌طور که گفته شد، در حضور یون‌های روی در پیرامون نانوذرات طلا در اندازه‌گیری اول، قله جذب نانوذرات طلا در طول موج ۵۳۵ نانومتر و در اندازه‌گیری دوم، در طول موج ۵۶۸ نانومتر مشاهده شد.

همان‌طور که در بخش مقدمه عنوان شد، از دیگر عوامل تاثیرگذار بر مکان قله جذب نانوذرات فلزی محیط دی‌الکتریک می‌باشد، حضور یون‌های روی در محیط پیرامون نانوذرات طلا به معنی تغییر محیط می‌باشد که از طریق تابع دی‌الکتریک قابل بررسی است. به همین دلیل در جدول ۱ به طور خلاصه، مقادیر مربوط به بخش‌های حقیقی ( $\epsilon_1$ ) و موهومی ( $\epsilon_2$ ) تابع دی‌الکتریک نانوذرات طلا در حضور و عدم حضور یون‌های روی برای هر دو اندازه‌گیری بیان شده است. از داده‌های ذکر شده در جدول می‌توان دریافت که در اثر حضور یون‌های فلزی در اطراف نانوذرات طلا (در هر دو اندازه‌گیری)، قدرمطلق بخش حقیقی ( $|\Delta\epsilon_1|$ )، افزایش و بخش موهومی ( $\Delta\epsilon_2$ ) کاهش یافته است. تغییرات ایجاد شده در تابع دی‌الکتریک نانوذرات طلا در هر دو اندازه‌گیری به معنی تغییر در محیط پیرامون نانوذرات طلا و همان حضور یون روی می‌باشد.

جدول ۱: داده‌های تابع دی‌الکتریک نانوذرات طلا در حضور یون‌های روی

	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$ \Delta\epsilon_1 $	$\Delta\epsilon_2$
AuNPs ( $\lambda=529$ )	-4.330	2.567	+0.293	-0.065
Au( $\lambda=529$ )+Zn <sup>2+</sup>	-4.623	2.502		
AuNPs ( $\lambda=553$ )	-5.522	2.336	0.769	-0.110
Au( $\lambda=553$ )+Zn <sup>2+</sup>	-6.291	2.226		

نتیجه‌گیری

در این کار، با بررسی حضور یون‌های روی با استفاده از ویژگی پلاسمونی نانوذرات طلا، اثر اندازه نانوذرات طلا در شناسایی یون فلزی روی با موفقیت نشان داده شد. به این صورت که با

- [12] Wang, T.-J. and W.-S. Lin (2006). "Electro-optically modulated localized surface plasmon resonance biosensors with gold nanoparticles." *Applied physics letters* 89(17): 173903.
- [13] Borah, S. B., et al. (2015). "Heavy metal ion sensing in water using surface plasmon resonance of metallic nanostructures." *Groundwater for Sustainable Development* 1(1-2): 1-11.
- [14] Zhang, L. and M. Fang (2010). "Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement." *Nano Today* 5(2): 128-142.
- [15] Wang, X., et al. (2010). "Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensor for sensitive detection of hepatitis B virus in buffer, blood serum and plasma." *Biosensors and Bioelectronics* 26(2): 404-410.
- [16] Priyadarshini, E. and N. Pradhan (2017). "Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: a review." *Sensors and Actuators B: Chemical* 238: 888-902.
- [17] بوربور، زینب (۱۳۹۹)، طراحی و ساخت حسگر اپتیکی-فلوئیدیکی فلزات سنگین در آب مبتنی بر اثر پلاسمون های سطحی محلی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران.
- [6] Wang, S., et al. (2000). "High-sensitivity stark spectroscopy obtained by surface plasmon resonance measurement." *Analytical chemistry* 72(17): 4003-4008.
- [7] Bi, N., et al. (2012). "A sensitive localized surface plasmon resonance sensor for determining mercury (II) ion using noble metal nanoparticles as probe." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 95: 276-281.
- [8] Li, M., et al. (2013). *Nanostructured sensors for detection of heavy metals: a review*, ACS Publications.
- [9] Rafieerad, A. R., et al. (2018). "Not-yet-designed multilayer Nb/HA/MWCNT-Au/Se/AuNPs and NbO<sub>2</sub>/HA/GO/Se biocomposites coated Ti6Al7Nb implant." *Materials Today Communications* 15: 294-308.
- [10] Jarmoshti, J. A., et al. (2019). "Visible light enhancement of ammonia detection using silver nanoparticles decorated on reduced graphene oxide." *Materials Research Express* 6(6): 066306.
- [11] Banihashemian, S. M., et al. (2019). "Room temperature ethanol sensing by green synthesized silver nanoparticle decorated SWCNT." *Materials Research Express* 6(6): 065602.