بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

تقویت پراکندگی رامان و کاهش فلورسانس رنگدانه‌های نورگسیل با استفاده از نانوذرات نقره

نجمه صادق، حسین خادم و سیدحسن توسلی

تهران، اوین، بلوار دانشجو، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده لیزر و پلاسما

چکیده – در این مقاله از اثر تشدید پلاسمونی سطحی جاگزیده‌ی ایجاد شده توسط نانوذرات نقره برای مشاهده‌ی طیف رامان رنگدانه‌ی *Rhodamine۶G* استفاده شده است. کاهش فلورسانس نمونه از طریق فرایند انتقال انرژی غیرتابشی از رنگدانه به سطح نانوذرات، و فرایند تقویت سطحی پراکندگی رامان، به عنوان عوامل موثر در آشکارسازی طیف رامان، بررسی شده‌اند. برای برهم‌کنش رنگدانه با نانوذرات نقره، از دو قالب بستره‌ی کلوییدی و بستره‌ی تک‌لایه‌ای خودآرا استفاده شد. هردو قالب در آشکارسازی طیف رامان، نتایجی خوب و سازگار با یکدیگر را نشان می‌دهند.

کلیدواژه : پراکندگی تقویت شده‌ی سطحی رامان، تشدید پلاسمونی سطحی جایگزیده، انتقال انرژی غیرتابشی، تک‌لایه‌های خودآرا

Enhancement of Raman Scattering and Suppression of Fluorescence Emission Using Silver Nanoparticles

Najmeh Sadegh, Hossein Khadem and Seyed Hassan Tavassoli

Laser and plasma research institute, Shahid Beheshti University, Evin, Tehran

Abstract- In this paper we used Localized Surface Plasmon Resonance(LSPR) effects of silver nanoparticles in order to detect the Raman signals of Rhodamine۶g which is an active fluorescent dye. The observed Raman signals can be ascribed simultaneously to Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) cross section alongside the reduction of fluorescence due to the Nanomaterial Surface Energy Transfer (NSET) phenomenon .To benefit from these two effects we produced two patterns: colloidal state and self-assembled monolayer(SAM) substrate of nanoparticles. The two patterns demonstrated well-consistent and confirming results.

Keywords: Surface Enhanced Raman Scattering, Localized Surface Plasmon Resonance, Nanomatrial Surface Energy Transfer, Self-Assembled Monolayer substrate

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-03]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

مقدمه

از همان اوان کشف پراکندگی رامان، به دلیل پایین بودن ذاتی سطح مقطع پراکندگی رامان تلاش گسترده‌ای در جهت تقویت سیگنال رامان به منظور افزایش حد آشکارسازی و حساسیت این روش آغاز شد. امروزه از ساختارهای پلاسمونی به طور گسترده با هدف تقویت سیگنال رامان استفاده می‌شود. این روش تحت عنوان پراکندگی تقویت یافته‌ی سطحی رامان(SERS)[۱] شناخته می‌شود [۱]. ضریب تقویت سیگنال رامان(EF)[۲] در این مورد می‌تواند حتی تا $۱۰^{۱۵}$مرتبه نیز برسد. سازوکار اصلی که در ضریب تقویت سیگنال اثر می‌گذارد سازوکار الکترومغناطیسی نامیده می‌شود و از تقویت نور پراکنده شده توسط تشدیدهای پلاسمونی سطحی جایگزیده(LSPR) نانوذرات فلزی یا در نقاط تیز و انحناهای دیگر ساختارهای پلاسمونی ناشی می‌شود. در این روش مولکول باید حداکثر در فاصله‌ی ۱۰ نانومتری از سطح نانوذره قرار بگیرد [۲و۳].

در سال‌های اخیر توجه چشمگیری به منظور جفت کردن و تقویت میدان‌های پلاسمونی سطحی در محل اتصال نانوذرات فلزی از طریق خلق آرایه‌ها و هندسه‌های گوناگون صورت گرفته است [۴]. برای تولید یک زیر لایه‌ی SERS ایده‌آل، روش‌های مختلفی همچون لیتوگرافی پرتوی الکترونی، لیتوگرافی چاپ نانویی، خودآرایی نانوذرات و... به کار گرفته می‌شود. دو روش اول، می‌توانند ساختارهایی بسیار منظم و یکنواخت با تکرارپذیری بالا ایجاد کنند. اما چنین روش‌هایی مستلزم هزینه‌ی بالا و شرایط آزمایشگاهی ویژه‌ای می‌باشند. در مقابل، روش خود آرایی نانوذرات به عنوان روشی با هزینه‌ی پایین و با قابلیت تولید در مقیاس انبوه به کار می‌رود [۵].

به علاوه، استفاده از ساختارهای پلاسمونی سبب افزایش حداکثر فاصله‌ی مؤثر انتقال غیرتابشی انرژی فوستر (FRET)[۴] از $۱۰A^{\circ}$ به $۲۲۰A^{\circ}$ شده است. این فرایندِ انتقال انرژی بین فلوروفور و سطح نانوذره، انتقال انرژی سطحی نانوذره (NSET)[۵] نامیده می‌شود. ضریب بهره‌ی کوانتومی انتقال انرژی در این حالت به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\emptyset_{Tr} = \frac{۱}{۱ + \left(\frac{d}{d_{.}}\right)^{۴}}$$

$d_{.}$ مسافتی است که در آن فلوروفور دارای احتمال یکسان برای تابش و انتقال انرژی به نانوذره می‌باشد [۶]. سیگنال فلورسانس تابیده شده توسط مولکول می‌تواند چه در طول موج تابشی و چه در طول موج برانگیزشی، توسط میدان پلاسمونی در مجاورت نانوذره تقویت شود. از سوی دیگر سیگنال فلورسانس مولکول می‌تواند طی فرایند غیرتابشی NSET به نانوذره‌ی مجاورش منتقل شود. از آنجا که مدهای پلاسمونی عمدتاً به شکل غیرتابشی میرا می‌شوند، این فرایند می‌تواند سبب کاهش قابل توجه فلورسانس نمونه شود. غالب شدن هر یک از این دو فرایند و شدت آن به عواملی همچون میزان همپوشانی طیف جذب نانوذره با طیف فلورسنس نمونه، فاصله و جهت‌گیری نسبی بین آن‌ها، اندازه و شکل نانوذرات و... بستگی دارد [۷و۸].

در این مقاله طیف SERS نمونه‌ی شدیدا نورگسیل Rhodamione۶G در دو حالت کلوئیدی و روی زیرلایه‌ی تک‌لایه‌ی تهیه شده با استفاده از روش خودآرایی نانوذرات به دست آمده و نقش دو عامل پراکندگی تقویت شده‌ی رامان و NSET در مشاهده‌ی طیف این رنگدانه بررسی و بحث شده است.

۲-روش تجربی

مواد و ابزارها :

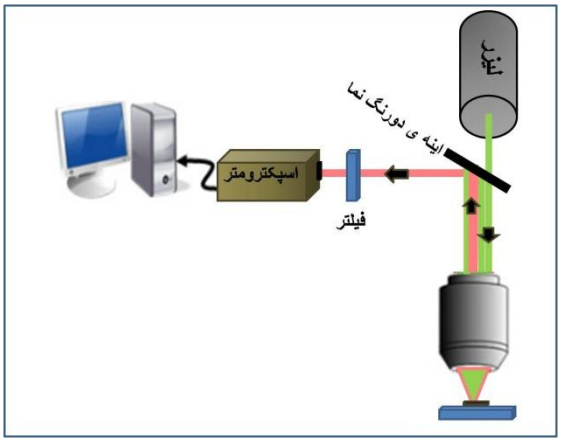
نیترات نقره ($AgNO_{۳}$)، سدیم سیترات($Na_{۳}C_{۶}H_{۵}O_{۷}$) ، اسید سولفوریک، آب اکسیژنه، آب HPLC و APTES از شرکت MERCK خریداری شد.

طیف SERS نمونه‌ها با استفاده از چیدمان طراحی شده به منظور طیف‌سنجی رامان به دست آمد. طرحواره‌ای از این چیدمان در شکل ۱ نشان داده شده است. از یک لیزر

۱) Surface Enhanced Raman Spectroscopy
۲) Localized Surface Plasmon Resonance
۳) Enhancement Factor
۴) Förster (fluorescence) Resonance Energy Transfer
۵) Nanomaterial Surface Energy Transfer
۶) (۳-Aminopropyl)triethoxysilane

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-03]

با طول موج ۵۳۲nm به عنوان منبع برانگیزشی استفاده شد. نور لیزر توسط یک شیئیِ ۴X روی نمونه متمرکز و سیگنال رامان پراکنده شده از طریق همان شیئی جمع آوری و توسط فیبر برای تجزیه و تحلیل به طیف‌سنج فرستاده شد.



شکل ۱- طرحواره‌ی از چیدمان آزمایشگاهی برای طیف‌سنجی رامان.

روش آماده سازی نمونه :

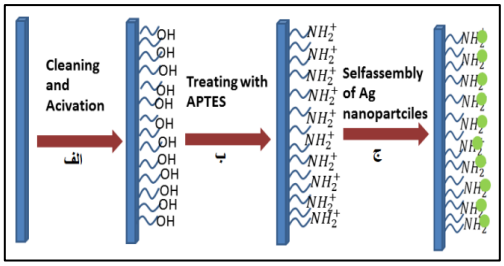
سنتز نانوذرات با روش لی و میسل انجام شد. بطور خلاصه محلول ۱۸ mg از نیترات نقره در ۹۰ml آب تا نقطه‌ی جوش حرارت داده شد. سپس ۲ml از محلول یک درصد سیترات به آن اضافه و برای ۹۰ دقیقه در دمای جوش نگه داشته شد [۹].

زیرلایه‌های شیشه‌ای فعال شده با گروه هیدروکسیل درون محلول ۱ درصد APTES برای ۴ ساعت قرار داده شدند. پس از شستشو با تولوئن، زیرلایه‌ها درون محلول کلوئیدی نقره برای ۲۴ ساعت فرو برده شدند و سپس تا زمان استفاده درون آب ذخیره شدند. برای اندازه‌گیری طیف رامان رنگدانه، زیرلایه‌ها درون محلول ۱μM این نمونه قرار گرفتند و سپس طیف رامان آن اندازه‌گیری شد.

برای مشاهده‌ی سیگنال SERS در حالت کلوئیدی، حداقل ۳ ساعت قبل از آزمایش، محلول ۰/۰۱M از NaCl و ۱μM از رنگدانه به نانوذرات نقره اضافه شد.

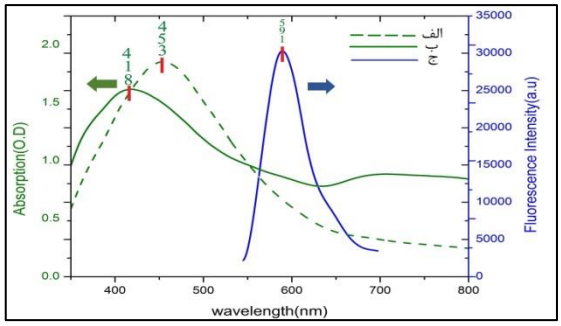
۳- نتایج و بحث :

طرح کلی از سازوکار شکل گیری زیرلایه در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- مراحل مختلف شکل‌گیری زیرلایه الف)تمیز وفعال نمودن بسترهی شیشه‌ای ب)عامل دارکردن سطح توسط گروه سیلانی ج)اتصال نانوذرات به سطح از طریق گروه سیلانی

شکل ۳شکل ۲ طیف جذب نانوذرات نقره در دو حالت کلوئیدی و خودآراییده روی یک بستره‌ی شیشه‌ای را نشان می‌دهد. بیشینه‌ی تشدید پلاسمونی در حالت کلوئیدی پیرامون ۴۵۳ نانومتر قرار دارد. در مقابل، این بیشینه در زیر لایه‌های تهیه شده به روش خودآرایی یک جابجایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر نشان می‌دهد(۴۱۸نانومتر). این جابجایی را می‌توان به برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی بین نانوذرات آراییده شده در یک ساختار دو بعدی نسبت داد. همچنین به علت جفت شدگی نانوذرات به یکدیگر پیرامون۷۱۰ نانومتر یک بیشینه‌ی جدید ظاهر شده است.



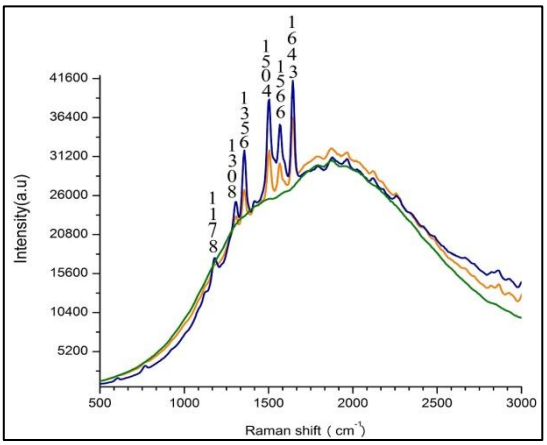
شکل ۳- طیف جذب نانوذرات نقره در (الف)حالت کلوئیدی و (ب) پس ازخودآرایی روی زیرلایه. (ج) طیف فلورسانس Rh۶G.

شکل ۴-الف و شکل ۴-ب طیف تقویت شده‌ی رامان Rh۶G را به ترتیب روی زیرلایه و در حالت کلوئیدی نشان می‌دهد. آشکارسازی چنین طیفی از این رنگدانه که در طول موج لیزر استفاده شده دارای جذب و فلورسانس بسیار قوی می‌باشد(شکل ۳) را می‌توان به پدیده‌ی پراکندگی رامان تقویت شده‌ی سطحی در حضور نانوذرات و در عین حال به کاهش فلورسانس دراثر انتقال انرژی به نانوذرات از طریق فرایند NSET نسبت داد. شکل ۳ همپوشانی قابل توجه طیف فلورسانس رنگدانه با طیف جذب نانوذرات، به ویژه درحالتی که به صورت آرایه‌ی دو

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-03]

بعدی روی بستره‌ی شیشه‌ای قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. وجود این هم‌پوشانی برای انتقال انرژی الزامی است. از آنجا که نانوذرات سنتز شده به طور عمده کروی شکل هستند فرایند انتقال انرژی مستقل از جهت تابش نور فرودی است. مدت زمان طیف‌گیری از تمام نمونه‌ها ۵ثانیه بود. در این مقایسه بدلیل فلورسانس زیاد محلول ۱μM رنگدانه و اشباع شدن طیف‌سنج، طیف فلورسانس رنگدانه ۲۵ برابر تضعیف شده است(شکل ۴-ج).

جدول ۱ مدهای ارتعاشی مربوط به مولکول Rhodamine۶G را نشان می‌دهد. جابجایی فرکانسی این آزمایش با یک مرجع مقایسه شده است که نتایج از مطابقت خوبی با مرجع برخوردار می‌باشد [۱۰].



شکل ۴- الف)طیف رامان SERS از Rh۶G روی زیرلایه‌ی خودارایبده از نانوذرات نقر (ب)-طیف رامان SERS از Rh۶G در حالت کلوئیدی (ج)-طیف رامان Rh۶G در حالت عادی

جدول ۱- مدهای ارتعاشی مولکول Rhodamine ۶G

مد ارتعاشی رامان	جابجایی فرکانسی (آزمایش)	جابجایی فرکانسی (مرجع)
خمشی C-H	۱۱۷۸	۱۱۸۵
کششی حلقویC-C	۱۳۰۸	۱۳۱۱
کششی حلقویC-C	۱۳۵۶	۱۳۶۴
کششی حلقویC-C	۱۵۰۴	۱۵۱۰
کششی حلقویC-C	۱۵۶۶	۱۵۷۰
کششی حلقویC-C	۱۶۴۳	۱۶۵۲

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه تاثیر نانوذرات نقره در آشکارسازی طیف رامان از طریق دو سازوکار SERS و NSET را بخوبی نشان می‌دهد. به منظور تایید اثر نانوذرات درشرایط مختلف، از دو قالب کلوییدی و بسترهای تک‌لایه‌ای خودآرا استفاده شد. نتایج بدست آمده از هر دو حالت، از سازگاری خوبی با یکدیگر برخوردار هستند.

۵- مراجع :

[۱] O. Deschaines T., Wieboldt D., Thermo Fisher Scientific, Practical Applications of Surface-Enhanced Raman Scattering.

[۲] Sharma B., R.Frontiera R., Henry A.-I., Ringe E., P.Van Duyne R., SERS,Materials, applications, and the future. *Mater. Today* ۱۵, ۱۶_۲۵ (۲۰۱۲).

[۳] C. Le Ru Eric , G. Etchegoin Pablo , Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy, Elsevier, ۲۰۰۹

[٤] Park W., Optical interactions in plasmonic nanostructures. *Nano Converg.* ۱, ۲ (۲۰۱٤).

[٥] ZHU S., FAn C., WANG J., HE J., LIYANG E.,Self-Assembled Ag Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Scattering. ۲۰, ۳٦۱_۳٦٦ (۲۰۱۳).

[٦]Sen T., S upama S., Patra A., Surface energy transfer from rhodamine ٦G to gold nanoparticles:A spectroscopic ruler,*Appl. Ph, Lett.* ۹۱, ۰٤۳۱۰٤ (۲۰۰۷).

[۷] Dorcéna C. J, Effects of Metallic Nanoalloys on Dye Fluorescence. (۲۰۰۷).

[۸] Xu Y. *et al*, Maximizing dye fluorescence via incorporation of metallic nanoparticles in solution , ٥٥۹۱, ۱۷٤_۱۸٤ (۲۰۰٤).

[۹] Lee C., Meisel D., Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols, ٦۰٤۳۹, ۳۳۹۱_ ۳۳۹٥ (۱۹۸۲).

[۱۰] Le Ru E. C.,* Blackie E., Meyer M., and Etchegoin P. G., Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study, J. Phys. Chem. C ۲۰۰۷, ۱۱۱, ۱۳۷۹٤_۱۳۸۰۳

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-03]