

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZIKOS FAKULTETAS  
BENDROSIOS FIZIKOS IR SPEKTROSKOPIJOS KATEDRA

Simona Streckaitė

**SIDABRO NANODALELIŲ FORMAVIMAS IR JŲ ĮTAKA ORGANINIŲ  
MEDŽIAGŲ OPTINĖMS SAVYBĖMS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas  
(studijų programa – APLINKOS IR CHEMINĖ FIZIKA)

Studentė

Simona Streckaitė

Darbo vadovas

Prof., Habil. dr. Vidmantas Gulbinas

Recenzentas

Doc. Dr. Justinas Čeponkus

Katedros vedėjas

Prof., Dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2016

## Turinys

Įvadas.....	3
1. Literatūros apžvalga .....	5
1.1. Metalų nanodalelių savybės.....	5
1.2. Metalų nanodalelių suformavimas.....	8
1.2.1. Dažniausiai naudojami metodai metalų nanodalelių formavimui .....	8
1.2.2. Metalų nanodalelių formavimas terminio garinimo metodu .....	10
1.2.2.1. Terminis garinimas.....	10
1.2.2.2. Metalų nanodalelių suformavimas ir jų panaudojimas.....	11
1.3. Metalų nanostruktūrų įtaka fluoroforų emisijai .....	13
1.3.1. Metalo ir fluoroforo kompleksai.....	14
1.3.2. Metalo ir fluoroforo sąveikų tipai.....	16
1.3.3. Fluoroforo emisija.....	18
1.3.4. Spektrinis persiklojimas.....	19
1.4. Nanodalelių tyrimas .....	21
1.4.1. Laike koreliuotas pavienių fotonų skaičiavimas.....	21
2. Aparatūra ir tyrimo metodai .....	24
2.1. Stacionarioji sugertis ir fluorescencija.....	24
2.2. Laikinės skyros fluorescencija.....	24
3. Tyrimams naudotos medžiagos .....	25
3.1. Nanodalelių formavimas naudojant cheminę sintezę .....	25
3.2. Nanodalelių formavimas terminio garinimo ir atkaitinimo metodu .....	26
3.3. Tyrimams naudoti organiniai junginiai.....	28
3.4. Bandinių paruošimas.....	29
4. Darbo rezultatai ir jų aptarimas .....	31
4.1. Sidabro nanodalelių sluoksnių įtaka RZ11 polimerui.....	31
4.1.1. RZ11 sugertis.....	31
4.1.2. RZ11 fluorescencija.....	32
4.2. Sidabro nanodalelių sluoksnių įtaka Uranin dažui .....	34
4.2.1. Uranin sugertis.....	34
4.2.2. Uranin fluorescencija.....	35
4.3. Sidabro nanodalelių sluoksnių įtaka Fluorescein dažui .....	38
4.3.1. Fluorescein sugertis .....	38
4.3.2. Fluorescein fluorescencija .....	40

4.4. Sidabro nanodalelių sluoksnių įtaka Rhodamine 6G dažui .....	41
4.4.1. Rhodamine 6G sugertis.....	41
4.4.2. Rhodamine 6G fluorescencija.....	43
Literatūros sąrašas .....	47
Santrauka .....	51
Summary.....	53
Priedas .....	55

## Ivadas

Metalu nanodalelės ir nanostruktūrizuotos metalų plėvelės sužadintos elektromagnetine spinduliuote pasižymi kolektyvinėmis laidumo juostos elektronų osciliacijomis – lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu (*localized surface plasmon resonance* – LSPR), kuris suteikia šioms medžiagoms įdomių ir įvairiai pritaikomų optinių savybių. Nuo dydžio ir formos priklausantis optinis spektras bei galimybė sukoncentruoti ir sustiprinti lokalų elektromagnetinį lauką leido sidabro nanodaleles pritaikyti daugelyje sričių: metalu sustiprintoje optinėje spektroskopijoje (metalų sustiprinta fluorescencija (*metal enhanced fluorescence* – MEF) [1-4], paviršiumi sustiprinta Ramano sklaida (*surface enhanced Raman scattering* – SERS) [5]), optoelektronikoje [6-10], biojutikliuose [11-14], kaip antibakterines medžiagas [15-17] ir t.t..

Nors SERS nauda motyvavo intensyvius paviršiumi sustiprintos spektroskopijos tyrimus paskutiniaisiais dešimtmečiais, platus fluorescencija paremtos detekcijos poreikis biologijoje bei spindulinio gesimo šalia metalo elektrodų svarba organinėje optoelektronikoje, nulėmė išaugusį fluorescencijos tyrimų šalia metalo nanostruktūrų susidomėjimą [18]. Viena iš šių tyrimų sričių yra MEF. MEF priklauso nuo fluorescuojančių medžiagų atstumo iki metalo paviršiaus ir dipolio orientacijos, nes tiek spindulinė, tiek nespindulinė gesimo spartos yra nulemtos lokalizuotų paviršiaus plazmonų [19]. Lokalaus lauko sustiprinimai aplink metalo nanostruktūras stipriai priklauso nuo krintančios šviesos bangos ilgio, todėl ir fluorescencijos sustiprinimo ar gesinimo intensyvumas priklauso nuo fluoroforų ir nanodalelių LSPR modų spektrinio persiklojimo [20]. Visgi persiklojimo efektai nėra plačiai ištirti, nes metalų nanodariniai pasižymi plačiomis ekstinkcijos juostomis dėl nehomogeniškumo ir dalinės agregacijos.

Nanodalelių ir fluoroforų sąveikų tyrimams yra labai svarbus gerai apibrėžtos formos ir dydžio dalelių suformavimas. Per paskutinį šimtmetį daugybė fizikinių ir cheminių metodų buvo atrasta, kurie leidžia pagaminti norimo dydžio ir morfologijos nanodaleles [21]. Taip pat nemažai eksperimentinių rezultatų paremtų teoriniais skaičiavimais parodė, kad sidabro nanodalelių paviršiaus plazmonų rezonanso juosta gali būti lengvai keičiama visame VIS-NIR spektro ruože, paprasčiausiai keičiant vieną ar kelis struktūrinius parametrus [22, 23]. Nepaisant to, kad skirtingų dimensijų sidabro nanodalelės yra sėkmingai sintetinės įvairiais būdais, daugelis metodų turi trūkumų, kurie susiję su dalelių monodispersiškumo ir stabilumo kontrole. Vienas iš paprasčiausių nanodalelių suformavimo metodų yra terminis metalo užgarinimas ir šio sluoksnio atkaitinimas. Kaitinimo metu vyksta metalo aglomeracija dėl paviršiaus įtempimo ir kristalizacijos procesai, dėl kurių metalo plėvelė virsta į atsitiktinai išsidėsčiusias nanodaleles [7, 23-28].

Taigi tauriųjų metalų nanodalelės, pasižyminčios plazmonų rezonansu VIS spektro ruože, yra plačiai naudojamos keisti dažų molekulių emisijos savybes [19]. Praktiniam pritaikymui būtina suprasti dydžio, formos, agregatų formavimosi, stabilumo ir kitų sidabro nanodalelių ypatybių įtaką jų savybėms. Būtent todėl nanodalelių struktūrinių parametrų ir optinių savybių koreliacija yra vienas svarbiausių klausimų. Norint optimaliai pritaikyti metalų nanostruktūras, panaudojant unikalius jų sukeltus efektus, svarbu suprasti nanodalelių ir fluoroforų sąveikos spektrinių savybių priklausomybę nuo individualių jų savybių.

### **Darbo tikslas**

Šio darbo tikslas buvo suformuoti sidabro nanodaleles ir ištirti jų įtaką stipriai fluorescuojančių organinių dažų Uranin, Fluorescein, Rhodamine 6G (R6G) bei silpnai fluorescuojančio konjuguoto polimero RZ11 optinėms savybėms.

### **Darbo užduotys**

1. Suformuoti skirtingo dydžio sferines sidabro nanodaleles cheminės sintezės bei terminio garinimo ir atkaitinimo metodais, ir nustatyti šių metodų pranašumus ir trūkumus.
2. Ištirti sferinių sidabro nanodalelių įtaką polimero RZ11 sugerčiai ir fluorescencijai.
3. Ištirti sferinių sidabro nanodalelių įtaką Uranin dažo sugerčiai ir fluorescencijai.
4. Ištirti sferinių sidabro nanodalelių įtaką Fluorescein dažo sugerčiai ir fluorescencijai.
5. Ištirti sferinių sidabro nanodalelių įtaką R6G dažo sugerčiai ir fluorescencijai.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Metalų nanodalelių savybės

Metalų nanodalelės ir nanostruktūrizuotos metalų plėvelės sužadintos elektromagnetine spinduliuote pasižymi kolektyvinėmis laidumo juostos elektronų osciliacijomis – lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu (*localized surface plasmon resonance* – LSPR), kuris suteikia šioms medžiagoms įdomių ir įvairiai pritaikomų savybių. Viena iš paviršiaus plazmonų nulemtų savybių – laikyti optinę energiją sukoncentruotą nanoskalėje ir elektromagnetinio lauko sustiprinimas šalia metalo nanodalelių, atvėrė galimybes manipuluoti įvairių medžiagų optinėmis savybėmis [2, 10, 18]. LSPR stipriai priklauso nuo metalo nanodalelių kompozicijos, dydžio, formos bei lokalsios dielektrinės aplinkos [3, 16, 19, 20].

Paviršiaus plazmonų egzistavimas priklauso nuo fakto, kad dielektrinė funkcija  $\varepsilon_m$  turi neigiamą realią dalį ( $\text{Re } \varepsilon_m < 0$ ). Paviršiaus plazmonai laikomi rezonansiniais, kai nuostoliai yra pakankamai maži ( $\text{Im } \varepsilon_m \ll -\text{Re } \varepsilon_m$ ). Tai yra gerai žinoma plazmoninio metalo savybė, pavyzdžiui, sidabro visame VIS spektro ruože. Taigi medžiaga laikoma geru plazmoniniu metalu, jei abi minėtos savybės ( $\text{Re } \varepsilon_m < 0$  ir  $\text{Im } \varepsilon_m \ll -\text{Re } \varepsilon_m$ ) yra patenkinamos kartu. Paviršiaus plazmonų dažnį  $\omega$  apsprendžia sistemos geometrija. Paviršiaus plazmonų spektrinis plotis  $\gamma$ , kokybės faktorius (kiek kartų lokalus optinis laukas plazmoninės dalelės paviršiuje viršija išorinį lauką)

$$Q = \frac{-\text{Re } \varepsilon_m(\omega)}{\text{Im } \varepsilon_m(\omega)} \quad (1.1)$$

ir gyvavimo trukmė

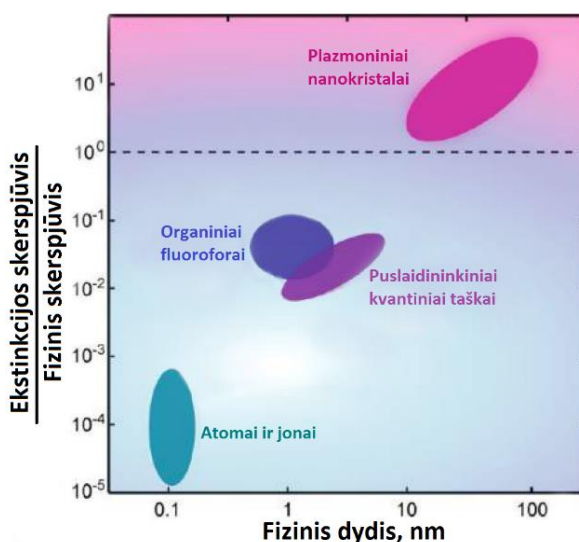
$$\tau = \frac{1}{2\gamma} \quad (1.2)$$

priklauso tik nuo dažnio  $\omega$  ir metalo tipo (dielektrinės skvarbos  $\varepsilon_m$ ), bet ne nuo nanosistemos geometrijos ar ją supančio dielektriko [29].

Naudingas parametras, apibūdinantis sąveikos stiprumą tarp optinių medžiagų ir šviesos, yra optinis ekstinkcijos skerspjūvis – sugerties ir sklaidos skerspjūvių suma. Bendrąja prasme, fizikoje skerspjūvis naudojamas norint apibrėžti sąveikos tikimybę tarp tam tikrų dalelių. Skerspjūvis gali būti įsivaizduojamas kaip hipotetinis plotas, supantis taikinio dalelę. Kita dalelė,

krintanti į šį plotą, sąveikaus su taikinio dalele. Taigi didesnis ekstinkcijos skerspjūvis reiškia didesnę tikimybę šviesai būti sugertai arba išsklaidytai optinių medžiagų.

Dažniausiai pasitaikančios nanomatmenų optinės medžiagos yra atomai/jonai, organiniai fluoroforai, puslaidininkiniai kvantiniai taškai ir plazmoniniai nanokristalai. Visi šie dariniai pasižymi stipriu atsaku į regimąją šviesą. Plazmoniniam metalo nanokristalui svarbu tiek sugerties, tiek sklaidos skerspjūviai. Santykiui tarp ekstinkcijos ir fizinio skerspjūvių esant didesniai nei vienetas, plazmoninis nanokristalas gali stipriai sukcentruoti elektromagnetinį lauką netoli savo fizinių ribų (1.1. pav.). Plazmoninio nanokristalo nespindulinio gesimo ir perspinduliavimo spartos yra apspręstos jo sugerties ir sklaidos skerspjūvių ties emisijos bangos ilgiais [3]. Teoriniais skaičiavimais nustatyta, kad mažesnėms dalelėms bent pusė ekstinkcijos skerspjūvio yra dėl sugerties, o didesnėms – ekstinkcija yra daugiausiai nulemta sklaidos [32].

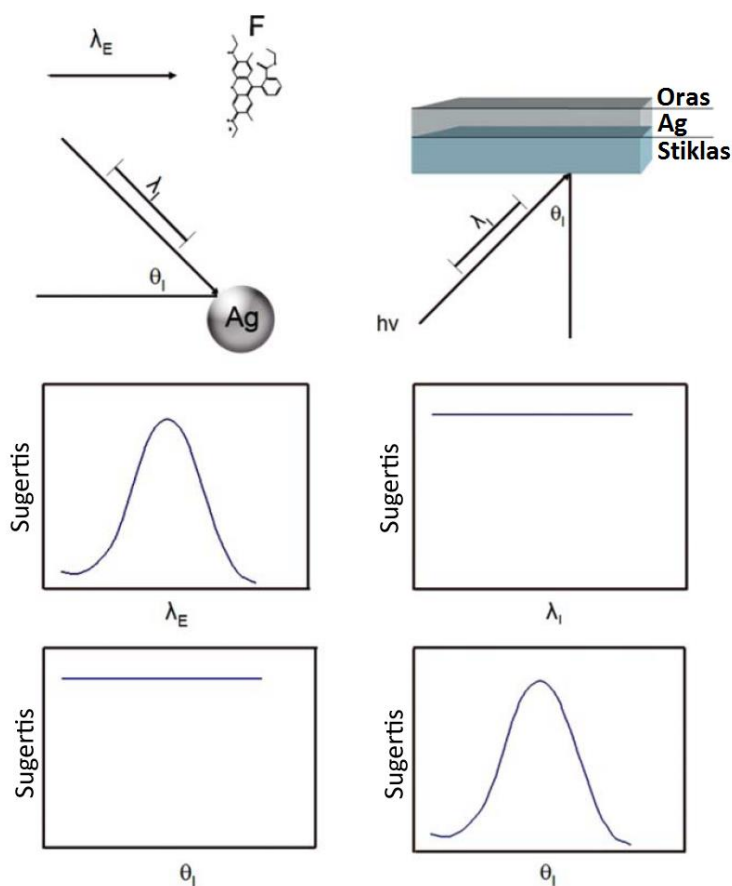


**1.1. pav. Optinių nanomedžiagų ekstinkcijos skerspjūvių palyginimas: ekstinkcijos ir fizinio skerspjūvių santykio priklausomybė nuo fizinio medžiagų dydžio [3]**

Sklaida ir sugertis metalo dalelėse priklauso nuo formos, dydžio, kompozicijos ir yra laidumo elektronų optinių rezonansų (plazmonų rezonansų) pasekmė [13]. Nemažai eksperimentinių rezultatų paremtų teoriniais skaičiavimais parodė, kad sidabro nanodalelių paviršiaus plazmonų rezonanso juosta gali būti lengvai keičiama visame VIS-NIR spektro ruože, paprasčiausiai keičiant vieną ar kelis struktūrinius parametrus. Nanodalelių struktūrinių ir optinių savybių koreliacija yra vienas iš svarbiausių klausimų, kuris skatina jų tyrimus [12, 17, 22].

Fluoroforų ir mažų metalo koloidų spektrinės sugerties savybės yra panašios, ir daugiausiai apspręstos jų dydžio ir struktūros, tačiau paviršiaus plazmonai pasižymi unikaliais bruožais. Sferinės koloidinės dalelės sugerties intensyvumas visiškai nepriklauso nuo šviesos kritimo kampo į bandinį (1.2. pav., kairė). Plonos metalo plėvelės sugertis dažniausiai nepriklauso nuo

krintančios šviesos bangos ilgio ir nepasižymi nuo bangos ilgio priklausančiu rezonansu, lyginant su fluoroforais ir metalo koloidais. Priešingai, plonos plėvelės sugertis priklauso nuo šviesos kritimo kampo (1.2. pav., dešinė). Skirtingų optinių savybių priežastis yra tai, kad paviršiaus plazmonų bangos ilgis nėra visiškai apspręstas susidariusios plėvelės, bet labiau nulemtas krintančios šviesos bangos ilgio, nes ilgabangėje spektro srityje, indukuotų plazmonų bangos ilgis yra tiesiogiai susietas su krintančios šviesos bangos ilgiu [32].



**1.2. pav. Fluoroforų, metalo koloidų ir plonų metalo plėvelių sugerties savybių palyginimas.  $\lambda_E$  – žadinimo šviesos bangos ilgis,  $\lambda_I$  – krintančios šviesos bangos ilgis,  $\theta_I$  – šviesos kritimo kampas [32]**

Kita labai svarbi nanodalelių (ypač sidabro) savybė yra bakterijų ir antibiotikams atsparių mikrobu naikinimas. Ideali antibakterinė medžiaga turi pasižymėti kuo mažesniu toksiškumu ląstelėms bei turi gebėti atidėti ar sustabdyti bioplėvelės formavimąsi ir sukelti mikrobu deaktyvaciją tiesioginio kontakto metu arba išskiriant antibakterinius junginius. Sidabro nanodalelės pasižymi visomis minėtomis savybėmis ir todėl yra daug žadančios antibakterinės medžiagos įvairiems ateities pritaikymams [13, 14]. Neseniai atlikti tyrimai atskleidė, kad antibakterinės sidabro nanodalelių savybės priklauso nuo jų dydžio ir formos – mažesnės nanodalelės pasižymi geresniu antibakteriniu aktyvumu [15].



Kalbant apie nanodalelių pritaikymo galimybes, ilgalaikis stabilumas taip pat yra vienas iš svarbiausių parametru. Ypač tai aktualu specifinėse taikymo srityse, kur net labai maži nanodalelių struktūros pokyčiai gali nulemti neigiamus fizikinių, cheminių ar biologinių prietaiso savybių pokyčius. Sidabro nanodalelių stabilumo užtikrinimas nėra lengvai pasiekiamas, nes dėl didelės paviršiaus energijos, dalelės yra linkusios formuoti agregatus. Kai vandeniniame tirpale nėra papildomų stabilizuojančių medžiagų, koloidinės nanodalelės praranda savo formą ir dydį besijungdamos tarpusavyje, ir tai galiausiai nuslopina jų efektyvumą ilgalaikiam naudojimui [16]. Tai itin svarbu mažesnių matmenų nanodalelėms, nes stabilumas blogėja mažėjant dalelių matmenims – nestabilūs atomai palieka nanodaleles ir prisijungia prie kitų [34].

Paprasčiausias būdas agregacijai išvengti yra paviršiaus energijos sumažinimas naudojant apsauginius sluoksnius aplink nanodaleles. Metalo nanodalelės paviršiuje susiformavęs sluoksnis tarnauja kaip difuzijos barjeras, kuris neleidžia vykti tolimesniam dalelės branduolio augimui. Šis metodas vadinamas erdvine arba polimerine stabilizacija. Nanodalelių agregacijai sustabdyti gali būti naudojama daug organinių stabilizuojančių medžiagų: ligandai, surfaktantai, polimerai, dendrimerai ir t.t. [10, 11, 17].

## **1.2. Metalų nanodalelių suformavimas**

### **1.2.1. Dažniausiai naudojami metodai metalų nanodalelių formavimui**

Fizikinių ir cheminių nanodalelių savybių supratimui labai svarbu gerai apibrėžtos formos ir dydžio dalelių suformavimas. Įvairios metalų nanodalelės gali būti pagamintos daugeliu skirtingų metodų [22]. Visgi dažniausiai naudojami nanodalelių suformavimo būdai yra cheminė sintezė, fotocheminis ir biologinis metodai. Visi minėti nanodalelių formavimo būdai priklauso nuo tam tikrų kintamųjų reakcijos terpėje, tokių kaip metalo pirmtakas, stabilizatorius ir reduktorius, kontrolės [33].

Vienas iš populiariausių cheminės sintezės metodų, norint suformuoti sidabro nanodaleles, yra sidabro druskos ( $\text{AgNO}_3$ ) redukcija naudojant natrio borohidridą ( $\text{NaBH}_4$ ). Šis stiprus reduktorius sukelia staigų sidabro branduolių gaminimąsi ir mažų (5-20 nm skersmens) sferinių sidabro koloidų susiformavimą su plazmonų sugerties juosta ties 380-400 nm [35]. Norint redukuoti  $\text{Ag}^+$  ir stabilizuoti susidariusias nanodaleles, reikalingas sąlyginai didelis kiekis  $\text{NaBH}_4$ . Reakcijos sąlygos, įskaitant maišymosi laiką ir reagentų kiekius, turi būti griežtai kontroliuojamos norint gauti stabilų geltoną koloidinį sidabro tirpalą. Naudojant šį reduktorių sunku gauti didesnių matmenų nanodaleles [12, 25].

Kitas plačiai taikomas Ag ir Au nanodalelių cheminės sintezės metodas yra metalo druskos redukcija naudojant silpnesnį reduktorių – trinatricio citratą ( $C_6H_5O_7Na_3$ , TSC) [13].  $AgNO_3$  su TSC vandens tirpale kaitinant iki virimo, galima suformuoti didesnes sidabro nanodaleles su platesniu jų pasiskirstymu (50-100 nm), todėl stebima išplitusi plazmonų sugerties juosta ties 420 nm. Anksčiau atlikti tyrimai parodė, kad  $Ag^+$  redukcijai su TSC yra labai svarbus reakcijos laikas pasiekus virimo temperatūrą [35]. Nanodalelių sintezėse naudojant TSC pastebima daugiau privalumų nei naudojant kitus reduktorius. Pirmiausia, metodas yra paprastesnis, nes galima lengviau valdyti reakcijos sąlygas. Taip pat, ši medžiaga veikia ne tik kaip redukuojanti, bet ir stabilizuoja susidariusias nanodaleles neleisdama joms formuoti agregatų [37]. Ir tikriausiai svarbiausias privalumas – TSC yra netoksiškas ir labiau aplinkai draugiškas nei kiti plačiai naudojami reduktoriai [1]. Naudojant  $NaBH_4$  ir  $C_6H_5O_7Na_3$  kartu, galima pasiekti geresnę nanodalelių branduolių formavimosi ir augimo kontrolę [15].

Alternatyva cheminiam koloidinių nanodalelių paruošimui yra fotocheminiai metodai, kurie naudodami įvairius šviesos šaltinius, gali generuoti ar modifikuoti nanodaleles. Pavyzdžiui, kontroliuojant apšvietimo laiką bei bangos ilgį lazeriu (Nd:YAG) ir ksenono lempa, galima transformuoti sidabro sferas į norimo dydžio prizmes (kraštinės ilgis 30-120 nm) tirpale [38]. Dažnai šiems nanodalelių formavimo ir struktūros keitimo metodams reikalingi tirpalai su šviesai jautriais junginiais, tokiais kaip benzofenonas, kurie sužadinti UV spinduliuote suformuoja radikalus ir vykdo chemines reakcijas [39].

Dėl didelės lazerių galios yra galima įvairių metalinių taikinių, įmerktų į tirpalą, abliacija, kurios metu atomai disocijuoja nuo taikinio paviršiaus ir susiformuoja mažos nanodalelės [40]. Lazerinei abliacijai gali būti naudojami tiek nanosekundiniai [30-32], tiek femtosekundiniai [44] lazeriai. Tokiu būdu sugeneruotos metalų dalelės dažnai pasižymi dideliu cheminiu švarumu dėl nenaudotų oksiduojančių ar redukuojančių medžiagų, nors kartais yra naudojami papildomi stabilizuojantys junginiai, pavyzdžiui, polivinilpirolidonas (PVP) [45]. Fotocheminiais metodais įmanoma pasiekti geresnę dalelių dydžių pasiskirstymą nei naudojant cheminę redukciją [41], tačiau dažnai šie metodai yra labiau eikvojančios laiką.

Nors anksčiau aptarti būdai yra populiariausi metalų nanodalelių gamybai, ne visada galima išvengti toksiškų chemikalų naudojimo. Tauriųjų metalų (Au, Ag, Pt) nanodalelės plačiai naudojamos prietaisuose, kurie tiesiogiai kontaktuoja su žmonėmis, todėl yra reikalingos sintezės su draugiškomis aplinkai medžiagomis. Biologiniai nanodalelių sintezės būdai, naudojantys mikroorganizmus, fermentus ar augalų ekstraktus, gali būti alternatyvūs metodai cheminiams ir fizikiniams. Stabilius sidabro nanodaleles galima suformuoti iš  $AgNO_3$  naudojant pušies, persimono, ginkmedžio, magnolijos ir daugelio kitų augalų lapų ekstraktus. Tokios sintezės yra greitos, lyginant su kitais metodais, ir leidžia pagaminti didelius metalų nanodalelių kiekius [46].

## 1.2.2. Metalų nanodalelių formavimas terminio garinimo metodu

Formuojant nanodaleles, cheminės sintezės metu ne visada galima išvengti toksiškų chemikalų naudojimo, be to, reikia atlikti nemažai valymo procedūrų norint gauti koloidinį nanodalelių tirpalą be sintezėje naudotų medžiagų priemaišų [15]. Kai kuriais atvejais, bandymas pašalinti priemaišas, net gali turėti neigiamos įtakos susintetintų nanodalelių stabilumui [13].

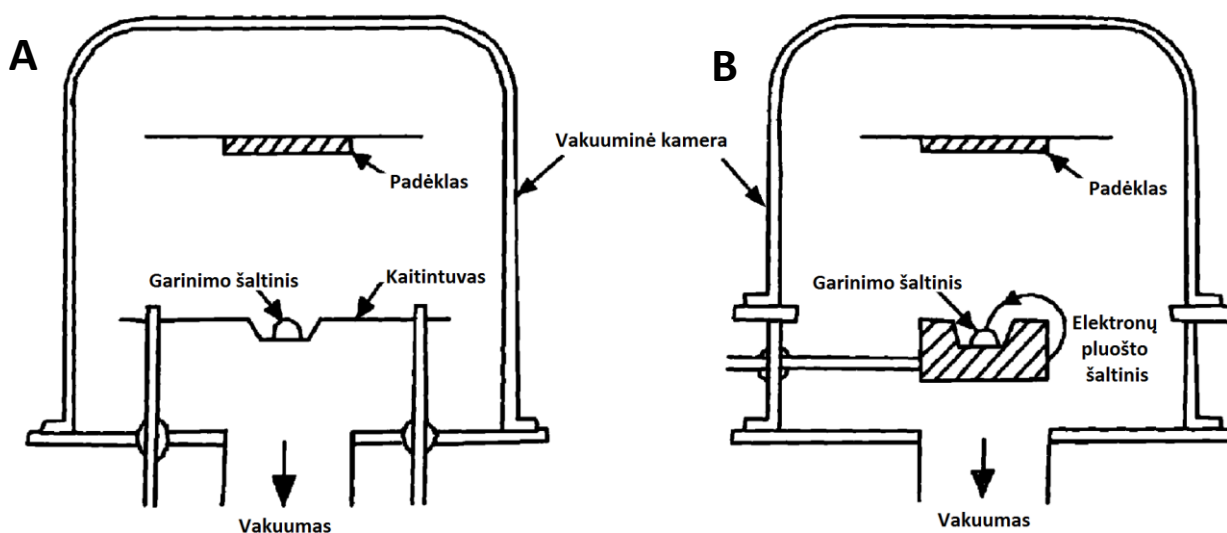
Metalo garų nusodinimas yra puiki alternatyva ne tik dėl to, kad suformuotos nanodalelės nėra užteršiamos kitomis medžiagomis, bet ir dėl geresnio dalelių dydžių pasiskirstymo nei naudojant cheminius metodus [21]. Daugelis nusodinimo technikų, pavyzdžiui, vakuuminis terminis garinimas, magnetroninis dulkinimas ar elektrocheminis nusodinimas, yra naudojamos suformuoti įvairių medžiagų nanodaleles. Tarp šių metodų terminis garinimas yra populiariausias, nes pasižymi daugeliu pranašumų, tokių kaip maža kaina, didelis nusodinimo greitis, geras stabilumas ir atsikartojamumas [47].

### 1.2.2.1. Terminis garinimas

Plonų plėvelių nusodinimo procesai skirstomi į fizikinius, kurie apima fizikinius garų nusodinimo procesus (*physical vapor deposition* – PVD), ir į cheminius, kurie apima cheminius garų nusodinimo procesus (*chemical vapor deposition* – CVD) ir cheminio tirpiklio nusodinimo procesus. Plačiau bus aptariamas vienas iš fizikinių procesų – tai terminis garinimas, kuris pasižymi santykinai žema garinimo sistemos kaina, tačiau pakankama pagaminamų metalo plėvelių kokybe nanodalelių gamybai.

Terminio garinimo procesas, kuris dar kartais vadinamas vakuuminio garinimu, susideda iš garinimo žaliavų vakuuminėje kameroje, kurioje slėgis yra mažesnis nei  $1 \times 10^{-6}$  torr ( $1,3 \times 10^{-4}$  Pa), ir garuojančių dalelių kondensacijos ant padėklo. Proceso metu pasiekiamas gana didelis, lyginant su kitais metodais, nusodinimo greitis, kuris metalų atveju siekia 0,5-5  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Du terminio garinimo procesų tipai – varžinis kaitinimas ir nusodinimas elektronų pluoštu – pateikti 1.3. paveiksle.

Varžinis kaitinimas yra dažniausiai naudojamas plonų sluoksnių nusodinimui. Šaltinio medžiaga yra garinama dėl varžiniu būdu kaitinamo siūlo ar laikiklio, kurie dažniausiai gaminami iš atsparių karščiui medžiagų: volframo (W), molibdeno (Mo) ar tantalio (Ta) su arba be keramikinės dangos. Taip pat naudojami kvarco, grafito, aliuminio oksido, berilio oksido, boro-nitrido ar cirkonio tigliai netiesioginiam kaitinimui. Karščiui atsparūs metalai garinami nusodinimo elektronų pluoštu metodu, nes varžiniu kaitinimu negalima išgarinti aukšta lydymosi temperatūra pasižyminčių medžiagų [25].



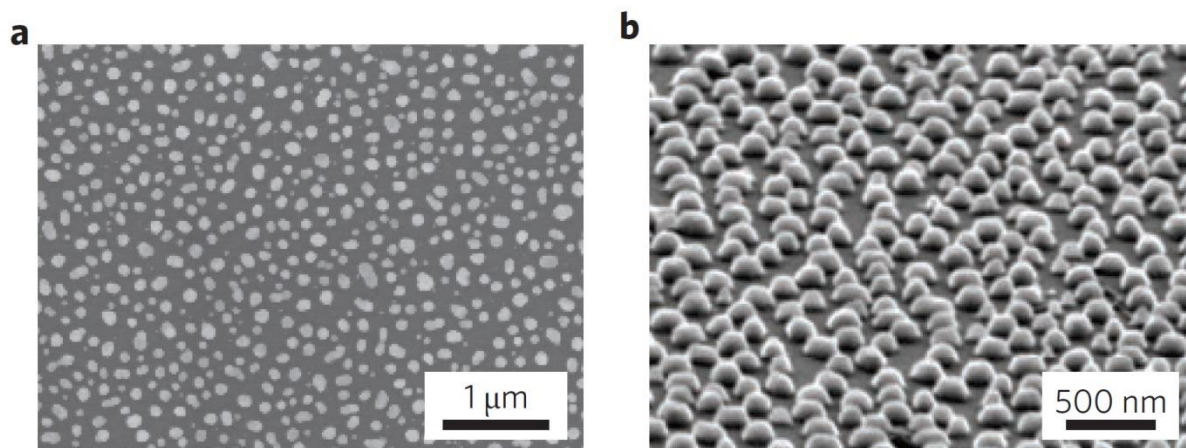
1.3. pav. Terminio garinimo procesai: A – varžinis kaitinimas, B – nusodinimas elektronų pluoštu [25]

### 1.2.2.2. Metalų nanodalelių suformavimas ir jų panaudojimas

Naudojant terminį garinimą metalų nanodalelės gali būti suformuojamos dviem būdais. Vienu atveju užgarinant ploną metalo sluoksnį ir po to šį sluoksnį atkaitinant. Kaitinimo metu vyksta metalo aglomeracija dėl paviršiaus įtempimo ir kristalizacijos procesai, dėl kurių metalo plėvelė virsta į atsitiktinai išsidėsčiusias įvairaus dydžio nanodaleles [7, 23-28]. Gaunamos nanostruktūros priklauso nuo užgarinto sluoksnio storio, kaitinimo temperatūros, kaitinimo trukmės bei padėklo, ant kurio garinama, medžiagos. Kitu atveju galima naudoti įvairias kaukes ir nanodalelės gaunamos iškart garinimo metu [24, 29, 30]. Šiuo atveju nanodalelių formą ir dydį lemia kaukės parametrai bei užgarinto sluoksnio storis. Metodo pasirinkimas priklauso nuo garinamo metalo, numatomo nanodalelių panaudojimo bei turimų techninių galimybių. Taigi toliau bus aptarti konkretūs metalų nanodalelių suformavimo būdai, panaudojant terminį garinimą, bei jų pritaikymo pavyzdžiai.

Kaip jau minėta anksčiau, paprasčiausias būdas suformuoti sidabro nanodaleles ant padėklo yra terminis plono metalo sluoksnio (14 nm) užgarinimas ir šio sluoksnio kaitinimas aukštoje (200°C) temperatūroje. Kaitinama azoto (N<sub>2</sub>) dujų, kurios naudojamos kaip formuojančios dujos, atmosferoje 60 minučių. Suformuojama atsitiktinai išsidėsčiusių 135 nm skersmens pussferės formos Ag nanodalelių matrica ant 10 nm silicio oksido (SiO<sub>2</sub>) pagrindo, kurio padengimas dalelėmis yra 26% (1.4. pav., a). Geresnė sidabro nanodalelių dydžio, aukščio ir pločio santykio bei padėklo padengimo tankio kontrolė gali būti pasiekama naudojant nusodinimą per porėtą aliuminio kaukę, kurios porų diametras yra 110 nm. Po garinimo

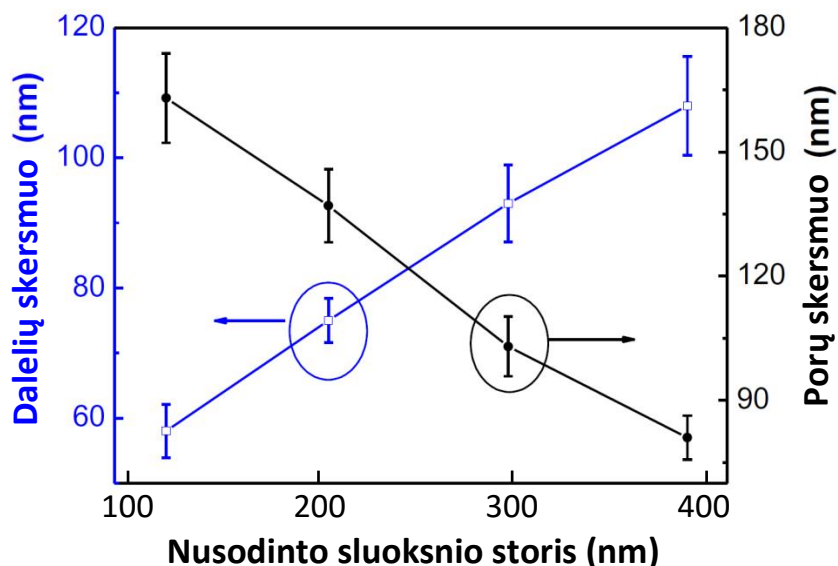
nanodalelių forma patikslinama kaitinimu 200°C temperatūroje ir gaunamos pussferės 110 nm dydžio Ag dalelės ant AlGaAs (aliuminio-galio-arsenido) padėklo (1.4. pav., b) [9].



**1.4. pav. 135 nm diametro Ag nanodalelės suformuotos ant SiO<sub>2</sub> padėklo nusodinant 14 nm storio Ag sluoksnį ir kaitinant 200°C temperatūroje (a) bei 110 nm diametro Ag nanodalelės ant AlGaAs padėklo nusodinant Ag per porėtą aliuminio kaukę ir kaitinant 200°C temperatūroje (b) [9, 24]**

Tokios nanostruktūros yra tinkamos šviesos įkalinimui (*light trapping*) ir gali būti panaudojamos saulės elementuose, norint pagerinti šviesos sugertį prietaise. Tai leistų gerokai sumažinti fizinį saulės elemento šviesą sugeriančio sluoksnio storį bei atvertų galimybes naujiems saulės elementų dizaino variantams [24]. Ag nanodalelės suformuotos terminio garinimo ir atkaitinimo būdu gali būti integruojamos ant galinės plonasluoksnio silicio saulės elemento sienelės ir labai sustiprinti krintančios šviesos elektrinį lauką savo aplinkoje bei padidinti šviesos sklaidą, jei yra tinkamo skersmens (dažniausiai daugiau nei 100 nm) [26, 28].

Kitas nesudėtingas Ag nanodalelių gamybos būdas – panaudojant porėtą anodizuoto aliuminio oksido (AAO) kaukę, kuri pasižymi vienodos formos porų matrica bei kontroliuojamu porų dydžiu. Terminiu garinimu įvairaus storio (109 nm, 200 nm, 301 nm, 402 nm) sidabro sluoksnis nusodinamas ant AAO kaukės, kurios porų skersmuo yra 200 nm. Šiuo atveju nanodalelių dydis ir morfologija priklauso nuo Ag sluoksnio storio. Nusodinimo metu dėl porėtos AAO struktūros Ag atomai nusėda į ertmių dugną, ant porų vidinių sienelių bei ant porėtos struktūros paviršiaus, todėl gaunamos įvairios Ag nanodalelių dydžio, porų skersmens po garinimo ir nusodinto Ag sluoksnio storio priklausomybės (1.5. pav.). Bendru atveju, didėjant nusodinto sluoksnio storiui nanodalelių dydis auga, o porų skersmuo mažėja. Tokie AAO padėklai su Ag nanodalelėmis gali būti panaudojami paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos (SERS) tyrimuose cheminiam ir biologiniam detektavimui. Tokių padėklų Ramano sklaidos sustiprinimo faktorius siekia net iki 10<sup>6</sup> kartų [47].



**1.5. pav. Vidutinio Ag nanodalelių skersmens, vidutinio porų skersmens po garinimo ir nusodinto Ag sluoksnio storio ant AAO padėklo, kurio porų skersmuo 200 nm, priklausomybė [47]**

Įdomus trikampių Ag nanodalelių pagaminimo būdas remiasi įvairaus diametro (280 nm, 390 nm, 450 nm, 510 nm) polistireno nanosferų panaudojimu. Vandens tirpalas su polistireno nanosferomis yra lašinamas ant stiklo padėklo ir išdžiovinamas. Tokiu būdu sferų monosluoksnis susipakuoja į heksagoninę struktūrą ir gaunama kaukė. Ant šios kaukės su trikampėmis ertmėmis terminiu garinimu nusodinamas Ag sluoksnis ir polistirenas pašalinamas bandinį įmerkus į etanolio tirpiklį – gaunamos trikampės Ag nanodalelės, kurių dydį apsprendžia polistireno sferų dydis. Tiriant šiuo būdu pagamintas nanodaleles, buvo nustatyta labai stipri lokalizuotų paviršiaus plazmonų rezonanso (LSPR) priklausomybė nuo mažų aplinkos pokyčių, todėl šiuo metodu suformuotos nanodalelės gali būti pritaikomos cheminiame detektavime, sužadintų būsėnų metalo paviršiuje tyrimuose, SERS mechanizmo supratimo tyrimuose bei vystant naujus plazmoninius prietaisus [30].

### **1.3. Metalų nanostruktūrų įtaka fluoroforų emisijai**

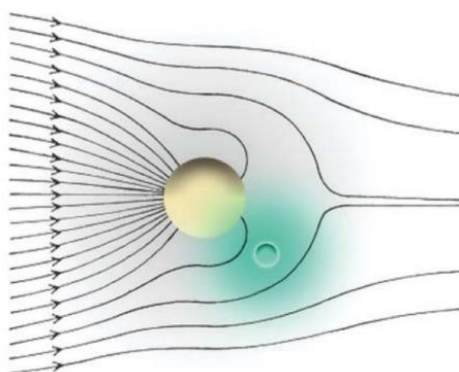
Sukoncentruotas ir sustiprintas lokalus elektromagnetinis laukas šalia metalo nanodalelės, kai sužadinamas LSPR, gali lemti šalia esančių fluoroforų fluorescencijos efektyvumo padidėjimą, nepaisant to, kad lygus metalo paviršius dažniausiai stipriai gesina emisiją [3, 18, 30, 35]. Norint optimaliai pritaikyti metalų nanostruktūras, panaudojant unikalius jų sukeltus efektus, svarbu suprasti nanodalelių ir fluoroforų sąveikos spektrinių savybių priklausomybę nuo individualių jų savybių.

### 1.3.1. Metalo ir fluoroforo kompleksai

Fluoroforų spektrinės savybės gali būti stipriai pakeistos dėl artimojo lauko (bangos ilgio atstumu) sąveikų su metalų elektroniniais debesėliais. Šios sąveikos modifikuoja emisiją taip, kaip nebuvo stebėta anksčiau klasikinės fluorescencijos eksperimentuose. Per paskutinius dešimtmečius buvo atrasta nemažai metalo dalelių ir fluoroforų sąveikos sukeltų efektų, tokių kaip fotostabilumo pagerėjimas, fluorescencijos rezonansinė energijos pernaša (FRET) šalia metalo dalelių, kryptinga emisija šalia plokščių metalinių paviršių.

Emisija daugiausiai yra izotropinis procesas, todėl spektrų stebėjimas dažniausiai nepriklauso nuo stebėjimo krypties ir fotonų surinkimo optikos, naudotos matavimams. Daugiausiai informacijos apie bandinį gaunama iš nespindulinio gesimo spartos pokyčių  $k_{nr}$ , tokių kaip fluoroforų susidūrimas su gesikliais  $k_q$  ir FRET  $k_T$ . Pasikeitę  $k_q$  ir  $k_T$  lemia emisijos intensyvumo  $I$  ir gyvavimo trukmės  $\tau$  pokyčius, kurie vyksta ta pačia kryptimi.  $I$  ir  $\tau$  priklauso ir nuo spindulinės gesimo spartos  $\Gamma$ , bet fluoroforų spontaniškos emisijos spartos yra nulemtos jų ekstinkcijos koeficientų ir stipriai nesikeičia daugelyje eksperimentų.

Metalų dalelės gali stipriai sąveikauti su krintančia šviesa. Optiniai skerspjūviai arba ekstinkcijos koeficientai metalų koloidams apie  $10^5$  kartų didesni nei fluoroforams (1.1. pav.). Tai 1.6. pav. iliustruoja krintančio elektrinio lauko linijų užsilenkimas į koloidinę metalo dalelę. Išsklaidyta šviesa nuo metalo dalelės ir fluoroforo yra to pačio bangos ilgio kaip ir kritusi šviesa. Dideli optiniai skerspjūviai suteikia galimybę tokias daleles plačiai pritaikyti biologiniuose jutikliuose ir vaizdinimui [9-11].



**1.6. pav. Koloidinės metalo dalelės sąveika su krintančia šviesa bei fluoroforas artimajame lauke. Linijos rodo šviesos sklaidimo kryptį [32]**

Krintančios šviesos elektrinis laukas yra sukoncentruojamas aplink metalo dalelę. Šie lokalūs laukai gali lemti padidėjusį fluoroforų, esančių šalia metalų, sužadimą (1.6. pav.). Egzistuoja ir kitas šių sąveikų efektas – sužadintos būsenos fluoroforas gali sąveikauti su šalia

esančiu metalo koloidu ir sukurti plazmonus. Fluoroforų indukuoti plazmonai gali spinduliuoti į tolimąjį lauką (keleto bangos ilgių atstumu) ir sukurti užregistruojamą emisiją, kurios gesimo trukmės dažniausiai labai trumpos – apie 50 fs. Ši, tokio pat spektro kaip ir fluoroforo, emisija pasireiškia sumažėjusiomis gyvavimo trukmėmis, taigi geriausia laikyti, kad emituoja metalo-fluoroforo kompleksas.

Fluoroforo kvantinis našumas  $Q_0$  ir gyvavimo trukmė  $\tau_0$  gali būti išreikšiami sąryšiais:

$$Q_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}}, \quad (1.3)$$

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}}. \quad (1.4)$$

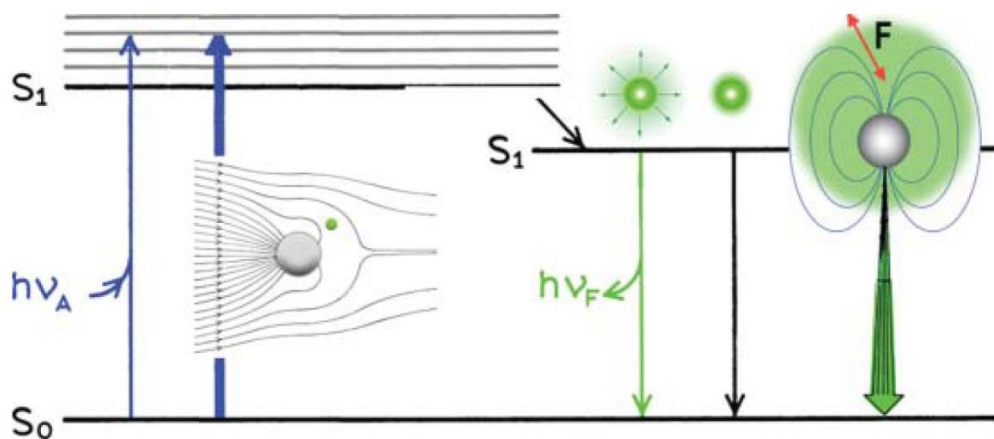
Klasikiniuose fluorescencijos eksperimentuose kvantinio našumo ir gyvavimo trukmės pokyčiai yra nulemti nespindulinės gesimo trukmės  $k_{nr}$ , kuri kinta dėl pasikeitusios fluoroforo aplinkos, gesinimo ar FRET. Abu dydžiai  $\tau_0$  ir  $Q_0$  didėja arba mažėja, bet nekinta priešingomis kryptimis. Unikalūs spektriniai pokyčiai galimi, kai fluoroforai yra greta metalų dalelių arba paviršių. Atsiradus papildomai spartai  $\Gamma_m$  dėl metalo, spindulinė gesimo sparta šalia metalo išauga ir tampa  $\Gamma + \Gamma_m$  (1.7. pav.). Tada fluoroforo kvantinis našumas  $Q_m$  ir gyvavimo trukmė  $\tau_m$  dėl netoli esančio metalo išreikšiami sąryšiais:

$$Q_m = \frac{\Gamma + \Gamma_m}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr}}, \quad (1.5)$$

$$\tau_m = \frac{1}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr}}. \quad (1.6)$$

Dauguma metalų sukeltų efektų fluorescencijai vyksta per erdvines sąveikas. Atstumas iki metalo paviršiaus ir dipolio orientacija lemia gesimo spartų padidėjimą arba sumažėjimą. Gesimo spartų išaugimas gali būti labai didelis – iki  $10^5$  eilių. Toks spindulinės gesimo spartos padidėjimas turėtų nulemti kvantinius našumus netoli vieneto ir labai trumpas gyvavimo trukmes (1.5, 1.6). Trumpesnės gyvavimo trukmės gali pagerinti fotostabilumą, nes molekulės praleidžia mažiau laiko sužadintoje būsenoje per sužadinimo ciklą. Be to, taip paveikti fluoroforai yra mažiau linkę į optinį įsisotinimą ir gali emituoti daugiau fotonų per sekundę nei ekvivalentus fluoroforas su ilgesne gyvavimo trukme.





**1.7. pav. Metalo-fluoroforo sąveikų Jablonskio diagrama. Storesnės rodyklės rodo išaugusias sužadavimo ir emisijos spartas [32]**

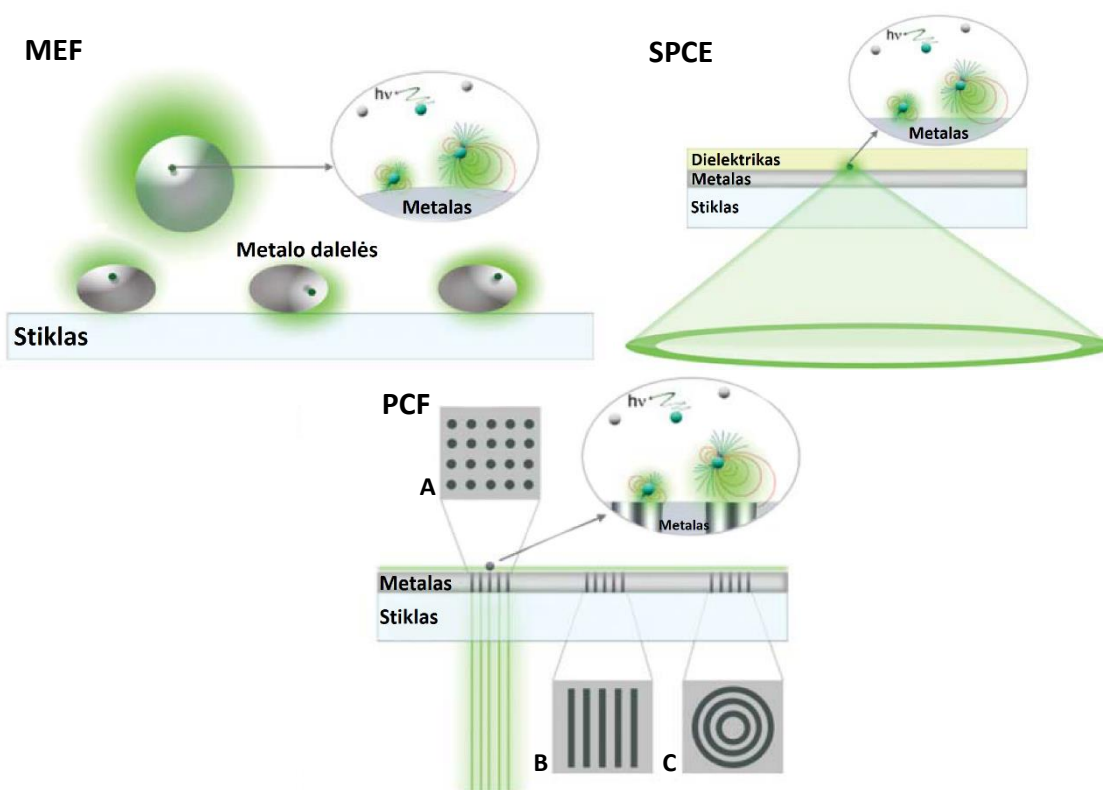
Trumpos plazmonų ant metalo dalelių gesimo trukmės (apie 50 fs) gali būti pakeistos, keičiant dalelių geometriją. Visgi nėra tiksliai žinoma ar trumpesnės, ar ilgesnės plazmonų gesimo trukmės yra tinkamesnės MEF efektui pasiekti. Trumpesnės plazmonų gesimo trukmės gali lemti daugiau spinduliuotės nei energijos praradimo šilumos pavidalu. Kita vertus, metalo-fluoroforo kompleksas, turintis ilgesnes gesimo trukmes, gali įtakoti emisijos sustiprinimą dėl galimybės ilgesnį laiką spinduliuoti. Taip pat manoma, kad skirtingų dydžių dalelių skirtumai tarp ekstinkcijos ir sklaidos yra priežastis to, kad mažos metalo dalelės dažnai neturi jokio efekto arba gesina fluorescenciją, o didesnės gali ją sustiprinti [32].

### 1.3.2. Metalo ir fluoroforo sąveikų tipai

Nors metalo-fluoroforo sąveikos yra paremtos tuo pačiu fizikiniu principu, efektai gali būti skirtingi – priklausantys nuo metalo struktūros ir geometrijos. Trys galimi šios sąveikos tipai: fluoroforo sąveika su sidabro dalelėmis, su lygiu metalo paviršiumi ir su atsikartojančia geometrija struktūrizuotu metalo paviršiumi pateikti 1.8. paveiksle.

Metalo dalelės dažniausiai naudojamos padidinti fluorescencijos intensyvumą. Šis padidėjimas vyksta dėl sustiprintų laukų aplink metalą bei dažnos ir efektyvios metalo-fluoroforo komplekso emisijos. Toks efektas dažniausiai vadinamas metalu sustiprinta fluorescencija (MEF) ir paprastai lemia padidėjusius intensyvumus ir sumažėjusią gyvavimo trukmę (1.8. pav., MEF). MEF galimas su visais fluoroforų tipais, nes sąveika vyksta per atstumą tarp sužadintos būsenos fluoroforo dipolinio momento ir metalo paviršiaus. Tai panašu į FRET, nes šis artimojo lauko efektas taip pat vyksta per atstumą ir su visais fluoroforų tipais.

MEF stipriai priklauso nuo atstumo tarp fluorescuojančių medžiagų ir metalo paviršiaus, nes tiek spindulinė, tiek nespindulinė gesimo spartos priklauso nuo lokalizuotų paviršiaus plazmonų. Kadangi nespindulinio gesimo sparta dažniausiai yra dėl rezonansinės energijos pernašos arba elektrono pernašos nuo fluoroforo ant metalo nanodalelių, ji dominuoja trumpuose atstumuose ir lemia stiprų fluorescencijos gesinimą. Šio atstumo padidinimas gali nulemti fluorescencijos išaugimą dėl padidėjusios spindulinės relaksacijos spartos [19].



**1.8. pav. Metalo-fluoroforo sąveikos tipai: MEF – metalu sustiprinta fluorescencija, SPCE – paviršiaus plazmonų sąveikos emisija ir PCF – plazmonų kontroliuojama fluorescencija [32]**

Kai sužadintas fluoroforas artimajame lauke sąveikauja su lygia sidabro ar aukso metalo plėvele (apie 40 nm storio), yra sukuriami plazmonai, kurie spinduliuoja tam tikru kampu į padėklą – vyksta kūgio formos emisija (1.8. pav., SPCE). Naudojamos metalo plėvelės yra stipriai atspindinčios ir vizualiai beveik nepermatomos. Intensyvumai ir gyvavimo trukmės dėl šio efekto dažniausiai nėra labai pakitę ir jis vadinamas paviršiaus plazmonų sąveikos emisija (*surface plasmon coupled emission* – SPCE). SPCE emisijos spektras toks pat, kaip ir fluoroforo, tačiau poliarizacijos savybės rodo, kad spinduliuoja plazmonai.

Svarbus SPCE parametras yra atstumas, per kurį fluoroforas gali sąveikauti su paviršiaus plazmonu. Kai fluoroforas tolsta nuo metalo, sąveika tampa mažiau efektyvi ir didėja emisijos į laisvą erdvę (į orą virš metalo plėvelės) intensyvumas. Atstumu, ties kuriuo SPCE signalas

intensyviausias, emisija į laisvą erdvę beveik nevyksta. Optimalus šios sąveikos atstumas yra apie 20 nm nuo paviršiaus. Manoma, kad paviršiaus šiurkštumas ir keletas dielektrinių sluoksnių gali lemti geresnę sąveikos efektyvumą. Taigi kontroliuojant dielektriko storį, gali būti valdomas SPCE kampas ir poliarizacija.

Fluoroforui esant virš koncentrinų nanožiedų, ties tam tikrais bangos ilgiais vyksta emisija į padėklą, kol kiti bangos ilgiai yra nukreipiami nuo normalės. Šis efektas yra dėl fluoroforo sąveikų su bangos ilgio matmenų periodinėmis struktūromis (1.8. pav., PCF A) ir su lygiu paviršiumi (1.8. pav., PCF B) kombinacijos. Tai vadinama plazmonų kontroliuojama fluorescencija (*plasmon controlled fluorescence* – PCF). Norimam sužadanimui ir emisijos bangos ilgiui, reikia sukurti atitinkamą struktūrą. Paprasčiausias tokios struktūros pavyzdys yra difrakcinė gardelė. Periodinė struktūra keičia bangos vektorių kiekvienoje terpėje sutapimo sąlygas. Bangos vektorių sutapimas apibūdina elektrinio lauką tęstinumą per skiriamąjį paviršių – optinės energijos galimybę pereiti per skiriamąją ribą ir sklįsti į tolimąjį lauką. Jei elektriniai laukai yra besitęsiantys, abiejų terpių bangos vektoriai sutampa ir šviesa gali pereiti per skiriamąją ribą [32].

Eksitonų-plazmonų sąveika kompozituose, kuriuose yra eksitoninių medžiagų, tokių kaip kvantiniai taškai, konjuguoti polimerai ar molekulių agregatai, gali suteikti daug įdomių tyrimų rezultatų [2]. Fluorescencijos gesinimas dėl metalo-fluoroforo sąveikų gali būti panaudojamas neigiamuose jutikliuose, o fluorescencijos sustiprinimas gali nulemti geresnę jautrumą ir didesnę signalo-triukšmo santykį molekulių detektavimo ir vaizdinimo sistemose. Norint tinkamai pritaikyti šiuos efektus, būtina suprasti metalo-fluoroforo sąveikų priklausomybę nuo įvairių faktorių, tokių kaip nanodalelių dydis, forma, dipolinių momentų orientacija bei fluoroforų sugerties ir emisijos juostų persiklojimas su nanodalelių plazmonine juosta [19].

### 1.3.3. Fluoroforo emisija

Metalo nanostruktūros šalia esančių fluoroforų fluorescenciją gali paveikti dviem būdais. Pirmasis – metalo nanodalelės gali sustiprinti fluoroforo sužadavimo spartą, nes ji yra proporcinga elektrinio lauko intensyvumui, kuris išauga dėl lokalaus lauko sustiprinimo. Šiuo atveju fluoroforai sugeria daugiau šviesos nei tada, kai šalia nėra nanodalelės. Antrasis – metalo nanodalelės gali keisti šalia esančio fluoroforo spindulinio ir nespindulinio gesimo spartas, ir taip pakeisti emituojančios medžiagos kvantinį našumą ir gyvavimo trukmę [36, 37]. Įvairių nanodalelės sukeltų efektų įtaka fluorescencijos intensyvumui  $Y$  gali būti aprašoma išraiška:

$$Y = \gamma_{ex}(\omega_{ex})Q_{EM}(\omega_{em})\eta_{coll}(\omega_{ex})\sigma, \quad (1.7)$$

kurioje  $\gamma_{ex}(\omega_{ex})$  yra fluoroforų sužadavimo sparta nanodalelės artimajame lauke ties sužadavimo dažniu  $\omega_{ex}$ ,  $Q_{EM}(\omega_{em})$  – emisijos į tolimąjį lauką kvantinis našumas ties emisijos dažniu  $\omega_{em}$ ,  $\eta_{coll}(\omega_{ex})$  – tolimojo lauko šviesos surinkimo efektyvumas (ploto vienetui) atitinkamai eksperimento geometrijai ir  $\sigma$  – normalizavimo faktorius, kuris įskaito fluoroforų išsidėstymo tankį ir bendrą sužadintą plotą [18].

$\gamma_{ex}(\omega_{ex})$  ir  $Q_{EM}(\omega_{em})$  priklauso nuo dažnio ir fluoroforo atstumo bei orientacijos metalo atžvilgiu. Bendru atveju,  $\gamma_{ex}(\omega_{ex})$  priklauso nuo fluoroforo sugerties koeficiento ir lokalaus lauko intensyvumo. Kadangi lauko intensyvumas didėja artėjant prie nanodalelės, šis terminas turėtų būti maksimalus prie nanodalelės paviršiaus.  $Q_{EM}(\omega_{em})$  elgesys sudėtingesnis, nes fluoroforo kvantinis našumas yra spindulinio gesimo spartos ir visų galimų gesimo spartų sumos santykis. Metalas turi įtakos ne tik spindulinei gesimo spartai, bet gali sukurti ir nespindulinio gesimo kanalus dėl energijos pernašos. Energija, perduota sužadintoms metalo plazmonų modoms, gali būti išsklaidyta atgal į tolimąjį lauką arba sužadinto fluoroforo energija gali būti gesinama dėl nuostolių nespindulinio gesimo kanalais metale, todėl nanostruktūros gali lemti tiek fluorescencijos kvantinio efektyvumo sumažėjimą, tiek padidėjimą.

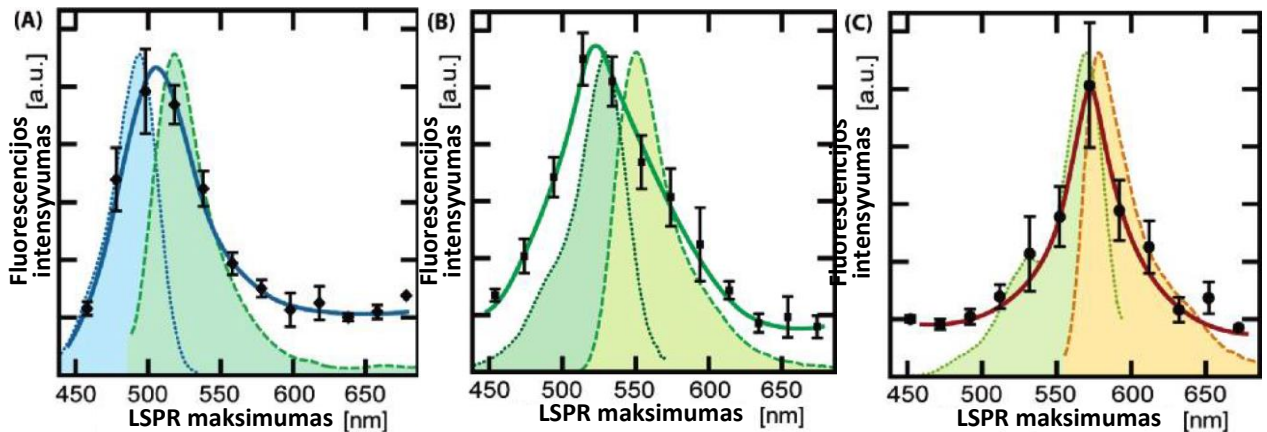
Taigi svarbiausi emisijos intensyvumo pokyčių lemiantys veiksniai yra nanostruktūrų forma ir dydis, fluoroforo orientacija ir atstumas iki metalo dalelės bei krintančios šviesos bangos ilgis, kuris nulemia vietinio lauko sustiprinimą aplink nanodalelę. Kadangi tiek stiprinimo, tiek gesinimo faktoriai priklauso nuo bangos ilgio, svarbu parinkti tinkamus sąveikaujančių medžiagų ir eksperimento parametrus priklausomai nuo norimo pritaikymo: sustiprintos fluorescencijos detektavimui, sustiprinto sužadavimo fotocheminiams vyksmams, išaugusios fluoroforo gesimo spartos geresniam fotostabilumui ir panašiai [48].

#### 1.3.4. Spektrinis persiklojimas

Lokalaus lauko sustiprinimai aplink metalo nanostruktūras stipriai priklauso nuo krintančios šviesos bangos ilgio, todėl ir fluorescencijos sustiprinimo ar gesinimo intensyvumas priklauso nuo dažų ir nanodalelių LSPR modų spektrinio persiklojimo [20]. Visgi persiklojimo efektai nėra plačiai ištirti, nes metalų plėvelės pasižymi plačiomis ekstinkcijos juostomis dėl nehomogeniškumo ir dalinės agregacijos. Spektrinio persiklojimo tyrimai dėl nehomogeniškai išplitusių spektrų, yra ribojami ir koloidiniams nanodalelių tirpalams. Taigi norint geriau suprasti metalo nanostruktūrų įtaką greta esantiems fluoroforams, svarbu ištirti sistemas su gerai apibrėžtu metalo-fluoroforo atstumu bei siauromis spektrinėmis juostomis.

Spektrinio persiklojimo tyrimas gali būti įgyvendintas tiriant dažų fluorescenciją, kai jie yra prijungti prie sidabro nanodalelės nustatytu atstumu, naudojant DNR (deoksiribonukleo-

rūgštis), kaip biologinę jungtį. Šiuo atveju pašalinus nehomogeninį išplitimą, individualių koloidinių metalo nanodalelių LSPR juostos gali būti daug siauresnės – nulemtos daugiausiai gyvavimo trukmės spektrinio išplitimo – nei jų ansamblio tirpale. Tada galima rasti koreliaciją tarp adsorbuotų dažų fluorescencijos ir metalo nanodalelių spektrinių savybių daug didesniu tikslumu. Atlikus šį eksperimentą, kurio metu buvo išmatuotas vidutinis trijų skirtingų didelio kvantinio našumo dažų molekulių fluorescencijos intensyvumas priklausomai nuo 457 individualių nanodalelių LSPR, buvo nustatytos spektrinio persiklojimo ypatybės (1.9. pav.).



**1.9. pav. Individualių sidabro nanodalelių su prijungtomis dažų molekulėmis ((A) – Alexa Fluor 488, (B) – Alexa Fluor 532, (C) – Rhodamine Red) fluorescencijos intensyvumo priklausomybė nuo LSPR padėties (juodi taškai). Dažų sužadinimo spektrai žymimi taškinėmis linijomis, emisijos – brūkšninėmis [18]**

Tyrimo metu buvo nustatyta, kad intensyviausia fluorescencija yra stebima, kai metalo nanodalelių LSPR maksimumas atitinka didesnę energiją (yra trumpesnių bangos ilgių spektro srityje) nei dažų emisija (1.9. pav., (A)-(C)). Tai patvirtina ir anksčiau atliktus skaičiavimus, kurie teigė, kad fluorescencija labiausiai sustiprinama dažams, kurių emisija pasižymi poslinkiu į raudonąją spektro pusę lyginant su metalo LSPR [49]. Taip pat, eksperimento metu buvo pastebėta, kad optimali LSPR spektrinė padėtis yra tarp dažų sugerties ir emisijos juostų maksimumų (1.9. pav., (A) ir (B)). Šią padėtį nulemia ir sustiprintas dažų sužadinimas, ir išaugusios emisijos spartos. Taigi stipriausia sąveika vyks, kai nanodalelių plazmonų rezonansas gerai persikloja su fluoroforo sužadinimo ir/arba emisijos spektrais. Visgi, optimalus spektrinis persiklojimas gali priklausyti nuo dažų kvantinio našumo, lokalsios aplinkos, molekulių pakavimosi savybių ir kitų parametru [18, 37].

## 1.4. Nanodalelių tyrimas

Nanodalelių optinėms savybėms bei jų sąveikai su fluoroforais tirti yra naudojama daugybė spektroskopijos technikų, kurios remiasi šviesos sugerties, sklaidos ar emisijos matavimu. Dažniausiai pasitaikančios metodikos yra elektroninė sugertis, fotoluminescencija, infraraudonoji sugertis, Ramano sklaida, dinaminė šviesos sklaida, taip pat, laikinės skyros technikos – skirtuminė sugertis ir laikinės skyros liuminescencija. Kitos sudėtingesnės metodikos, kurios gali būti taikomos – pavienių molekulių spektroskopija ir netiesinės optikos technikos, tokios kaip antros harmonikos ar suminio dažnio generavimas bei liuminescencijos *up*-konversija [50].

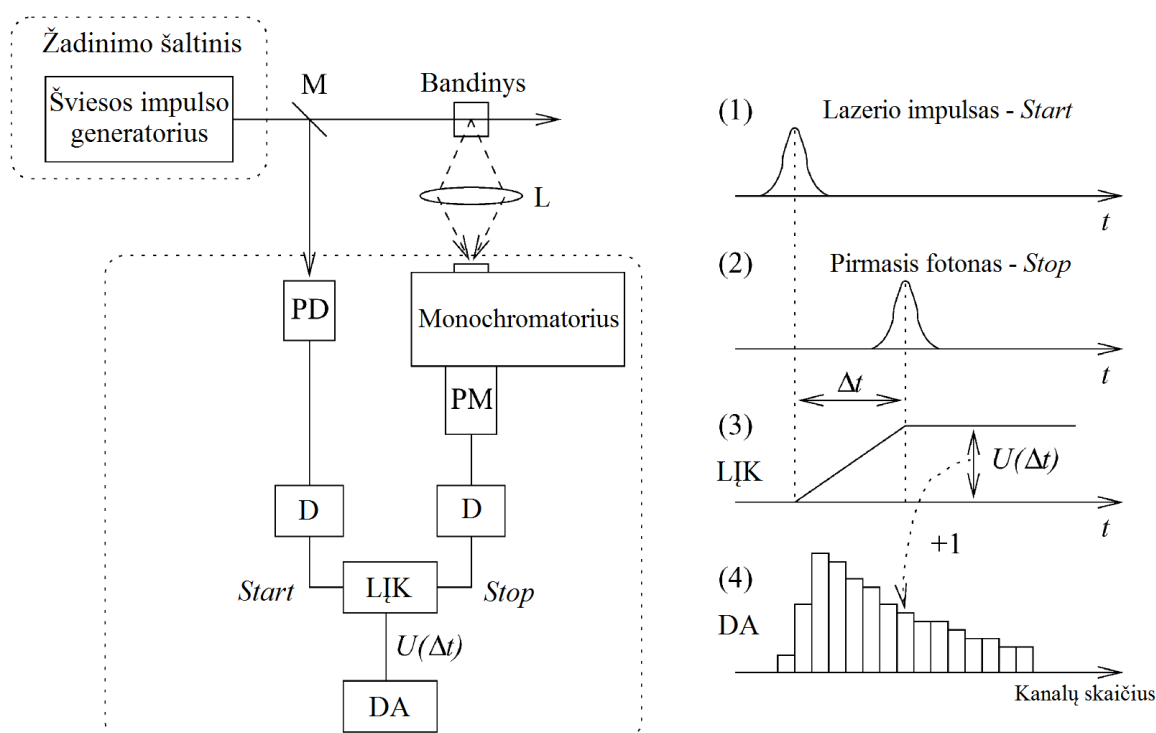
Šios skirtingos technikos gali suteikti įvairios informacijos apie tiriamas medžiagas, todėl labai svarbu tinkamai pasirinkti matavimo metodą. Tiriant metalo nanodalelių ir fluoroforų kompleksų liuminescenciją, dažnai nepakanka vien stacionariosios liuminescencijos matavimų, todėl yra naudojamos laikinės skyros liuminescencijos technikos. Viena iš tokių labai informatyvių metodikų – laike koreliuotas pavienių fotonų skaičiavimas.

### 1.4.1. Laike koreliuotas pavienių fotonų skaičiavimas

Laike koreliuotas pavienių fotonų skaičiavimas (*time correlated single photon counting* – TCSPC) yra viena iš plačiausiai naudojamų technikų laikinės skyros emisijos matavimams nano- ir sub-nanosekundžių laiko skalėse. Tokia laiko skalė yra svarbi organinių medžiagų tyrimuose, nes daugelis fluoroforų pasižymi nanosekundžių trukmės sužadintos būsenos gyvavimo trukmėmis. Kadangi fluorescencijos intensyvumas yra proporcingas sužadintos būsenos užpildai, emisijos gesimo profilio matavimas yra natūralus metodas įvairių fotofizinių ir fotocheminių vyksmų sužadintos būsenos populiacijos stebėjimui. Kitas svarbus šio metodo pranašumas yra didelis jautris, kuris leidžia stebėti labai mažų medžiagos kiekių sužadintos būsenos dinamiką, atskiru atveju, netgi pavienių molekulių.

TCSPC metodo schema ir atitinkamos laikinės diagramos pateiktos 1.10. paveiksle. Pirmiausia bandinys sužadinamas trumpais šviesos impulsais, kurie dažniausiai yra generuojami pikosekundiniu lazeriu. Maža žadinimo šviesos dalis yra nukreipiama stiklo arba kvarco pluošto dalikliu (M) į greitą fotodiodą (PD), kad būtų pradedamas signalo impulsas. Bandinio emisija surenkama lęšiais (L) ir nukreipiama į fotodaugintuvą (PM) su monochromatoriumi. Fotodaugintuvas veikia fotonų skaičiavimo režimu – kiekvienas detektuotas fotonas generuoja elektrinį impulsą fotodaugintuvo išėjime.

Elektriniai impulsai iš fotodiodo ir fotodaugintuvo yra nukreipiami į diskriminatorius (D), kur sugeneruojami skaitmeniniai elektroniniai impulsai, kurie patenka į laiko-įtampos keitiklį (LĮK). Laiko-įtampos keitiklis atitinkamą laiko tarpą tarp dviejų elektroninių *Start* ir *Stop* signalų keičia į įtampą. Impulsas iš fotodiodo generuoja *Start* signalą – laikas pradedamas skaičiuoti ir įtampa tiesiškai didėja (1.10. pav., (1) ir (3) laikinės diagramos). Bandinio emisijos fotono impulsas generuoja *Stop* signalą – laiko skaičiavimas nutraukiamas ir įtampa nebedidėja (1.10. pav., (2) ir (3) laikinės diagramos). Taigi keitiklio išėjimo įtampa  $U$  yra apsprendžiama trukme  $\Delta t$  tarp lazerio impulso ir pirmo detektuoto emisijos fotono impulso.



**1.10. pav. Laike koreliuoto pavienių fotonų skaičiavimo metodo schema (kairė) ir atitinkamos laikinės diagramos (dešinė). M – pluošto daliklis, PD – fotodiodas, L – lęšiai, PM – fotodaugintuvas, D – diskriminatorius, LĮK – laiko-įtampos keitiklis, DA – daugiakanalis analizatorius [51]**

Laiko-įtampos keitiklio išėjimo įtampa yra analizuojama daugiakanaliame analizatoriuje (DA). Keitiklio įtampos yra susiejamos su atitinkamais kanalais pagal vertes: matavimo pradžioje visi kanalai turi nulines vertes, o po *Start-Stop* signalų sekos, DA nustato kuriam kanalui priklauso kiekviena LĮK sugeneruota įtampa ir šio kanalo vertę padidina vienetu. Pasibaigus matavimui, kiekvienas kanalas rodo emituotų fotonų skaičių tam tikrame laiko intervale – DA atmintyje surenkamas emisijos laikinis profilis išmatuotas diskrečiu laiko žingsniu.

Kiekvienu žadinimo impulsu yra detektuojamas daugiausiai vienas fotonas. Norint gauti emisijos gesimo profilį, bandinys turi būti sužadinamas daug kartų – tipiška  $10^7$ - $10^{10}$ . Tada bendras detektuotų fotonų skaičius yra  $10^5$ - $10^7$ , nes daugeliui žadinimo impulsų fotonai nėra užregistruojami. Svarbiausi reikalavimai bandinio žadinimui yra impulso trukmė ir impulsų pasikartojimo dažnis. Žadinimo impulsas apsprendžia laikinę skyrą, todėl turėtų būti trumpesnis nei 10 ps. Visgi dažniausiai didelių reikalavimų nekeliantiems matavimams pakanka ir puslaidininkinių diodinių lazerių su 50 ps trukmės impulsais. Aukštas impulsų pasikartojimo dažnis reikalingas greitam signalo surinkimui, kuris su modernia elektronika ir fotodetektoriais gali būti 10-50 MHz. Priklausomai nuo fotodaugintuvo fotokatodo tipo, emisija gali būti detektuojama 200-900 nm spektro ruože. Taip pat, vienu metu emisijos kinetika gali būti matuojama tik ties vienu bangos ilgiu [32-34].



## **2. Aparatūra ir tyrimo metodai**

### **2.1. Stacionarioji sugertis ir fluorescencija**

Stacionariosios sugerties matavimai plonomis plėvelėms ant stiklo buvo atlikti naudojantis Jasco V-670 spektrometru. Matuota 300-1000 nm spektro ruože.

Stacionariosios fluorescencijos matavimai plonomis plėvelėms ant stiklo buvo atlikti naudojant Edinburgh Instruments F900 fluorescencijos spektrometrą. Sužadinimui buvo naudoti pikosekundiniai diodiniai lazeriai EPL-375 (ties 375 nm) ir EPL-470 (ties 470 nm), kurių impulsų trukmė buvo apie 70 ps, o impulsų pasikartojimo dažnis 5 MHz (200 ns). Atitinkamai matavimai atlikti 390-650 nm bei 490-800 nm spektro ruožuose.

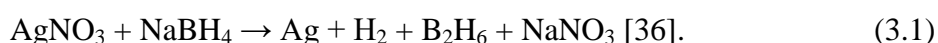
### **2.2. Laikinės skyros fluorescencija**

Fluorescencijos gesimo kinetikos visiems bandiniams, kuriems buvo matuoti ir emisijos spektrai, buvo užregistruotos naudojant laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodą (TCSPC) su Edinburgh Instruments F900 fluorescencijos spektrometru. Sužadinimui buvo naudoti pikosekundiniai diodiniai lazeriai EPL-375 (ties 375 nm) ir EPL-470 (ties 470 nm), kurių impulsų trukmė buvo apie 70 ps, o impulsų pasikartojimo dažnis 5 MHz (200 ns). Matavimai atlikti visų bandinių fluorescencijos juostų maksimumuose.

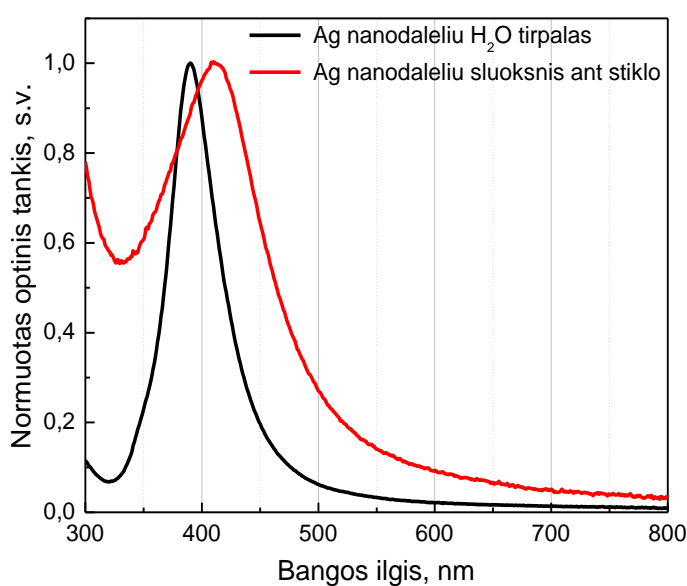
### 3. Tyrimams naudotos medžiagos

#### 3.1. Nanodalelių formavimas naudojant cheminę sintezę

Sferinės sidabro nanodalelės buvo gaminamos cheminės sintezės metodu – sidabro druskos redukcija naudojant natrio borohidridą ( $\text{NaBH}_4$ ): 3,9 mg  $\text{NaBH}_4$  ištirpinama 25 ml dejonizuoto (DI) vandens ir šaldoma 20 min intensyviai maišant su magnetine maišykle (greitis 800 RPM). Tada 3 mg sidabro nitrato ( $\text{AgNO}_3$ ) ištirpinama 3 ml DI vandens, sulašinama į tirpalą ir maišymas sustabdomas. Šios reakcijos lygtis:



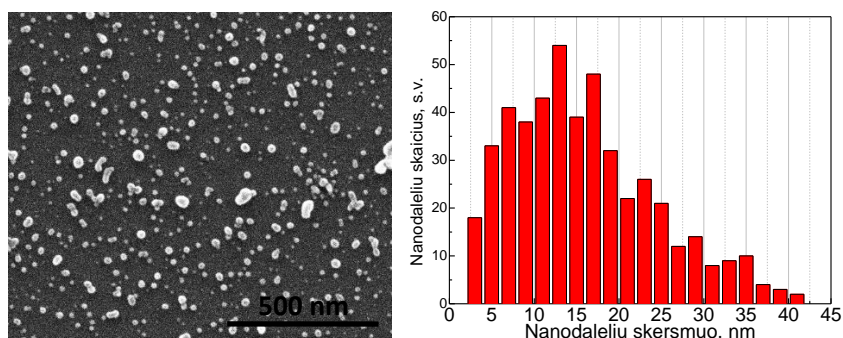
Susintetintos sidabro nanodalelės, kurių koloidinio tirpalo sugerties maksimumas yra ties 390 nm (3.1. pav., juoda linija), stabilizuojamos susidariusių borohidrido ( $\text{BH}_4^-$ ) anionų apvalkalu. Visgi tirpalai stabilūs tik nuo kelių valandų iki poros dienų, kai laikomi šaldytuve – šviesos poveikis sukelia staigią nanodalelių agregaciją ir tirpalas pakeičia spalvą iš geltonos į pilką.



3.1. pav. Cheminės sintezės būdu suformuotų sferinių sidabro nanodalelių  $\text{H}_2\text{O}$  tirpale (juoda linija) bei nanodalelių sluoksnio ant stiklo (raudona linija) sugerties spektrai

Iš susintetintų nanodalelių tirpalo buvo suformuoti nanodalelių sluoksniai ir išmatuoti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) Chemijos instituto darbuotojų. SEM matavimai buvo reikalingi suformuotų sidabro nanodalelių dydžiams apskaičiuoti ir skersmens pasiskirstymo histogramoms nubrėžti (3.2. pav.). Šie duomenys patvirtino, kad yra

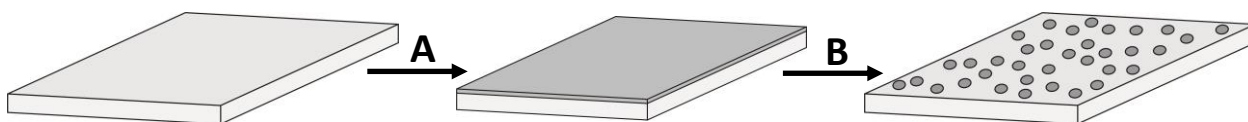
suformuojamos daugiausiai sferinės, tolygiai stiklo paviršiuje pasiskirsčiusios nanodalelės, kurių dydžių dispersija yra gan didelė, o vidutinis nanodalelės skersmuo yra 16 nm.



**3.2. pav. Cheminės sintezės metodu suformuotų Ag nanodalelių sluoksnio SEM nuotrauka (matuota Chemijos instituto darbuotojų) bei nanodalelių skersmens pasiskirstymo histograma**

### **3.2. Nanodalelių formavimas terminio garinimo ir atkaitinimo metodu**

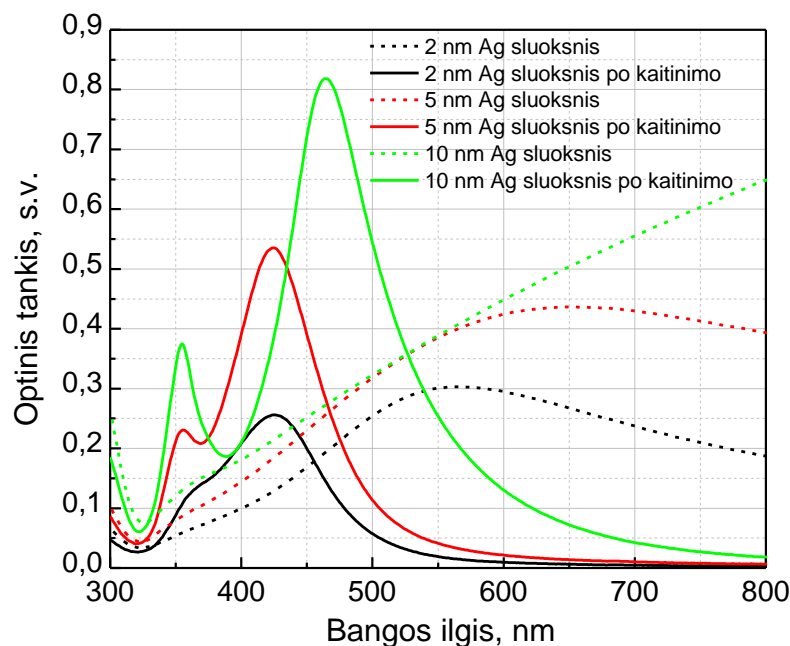
Taip pat sferinės sidabro nanodalelės buvo formuojamos terminio garinimo ir atkaitinimo metodu, kuris buvo aptartas 1 skyriuje. Garinimui buvo naudota 99,99% grynumo sidabro viela. Pirmiausia ant stiklo buvo nusodinami įvairaus storio sidabro sluoksniai: 2 nm, 5 nm, 7 nm, 10 nm, 15 nm (3.3. pav., A). Tada bandiniai buvo kaitinami įvairiose temperatūrose (200-550°C) skirtingą laiką (1-180 min), kol buvo nustatoma optimali temperatūra ir kaitinimo trukmė nanodalelių susiformavimui, esant atitinkamam sidabro sluoksnio storiui (3.3. pav., B).



**3.3. pav. Sidabro nanodalelių formavimo terminio garinimo ir atkaitinimo metodu principinė schema: pirmiausia ant stiklo yra nusodinamas plonas Ag sluoksnis (A), tada šis sluoksnis yra kaitinamas tam tikrą laiką, kol susiformuoja nanodalelės (B)**

Sidabro nanodalelių susiformavimas buvo nustatomas iš sugerties spektrų, stebint plazmonų rezonanso juostos intensyvumo, pločio ir maksimumo kitimą skirtingomis atkaitinimo sąlygomis. Optimali temperatūra ir kaitinimo trukmė buvo nustatoma, kai plazmonų juosta sugerties spektre pasiekdavo maksimalų optinį tankį ir minimalų juostos plotį, lyginant bandinius vieną su kitu. 2 nm, 5 nm ir 10 nm Ag sluoksnio bandinių sugerties spektrai prieš ir po atkaitinimo pateikti 3.4. paveiksle. Iš spektrų matyti, kad didėjant Ag sluoksnio storiui, galima suformuoti didesnio optinio tankio nanodalelių sluoksnius. Taip pat pastebima, kad po kaitinimo

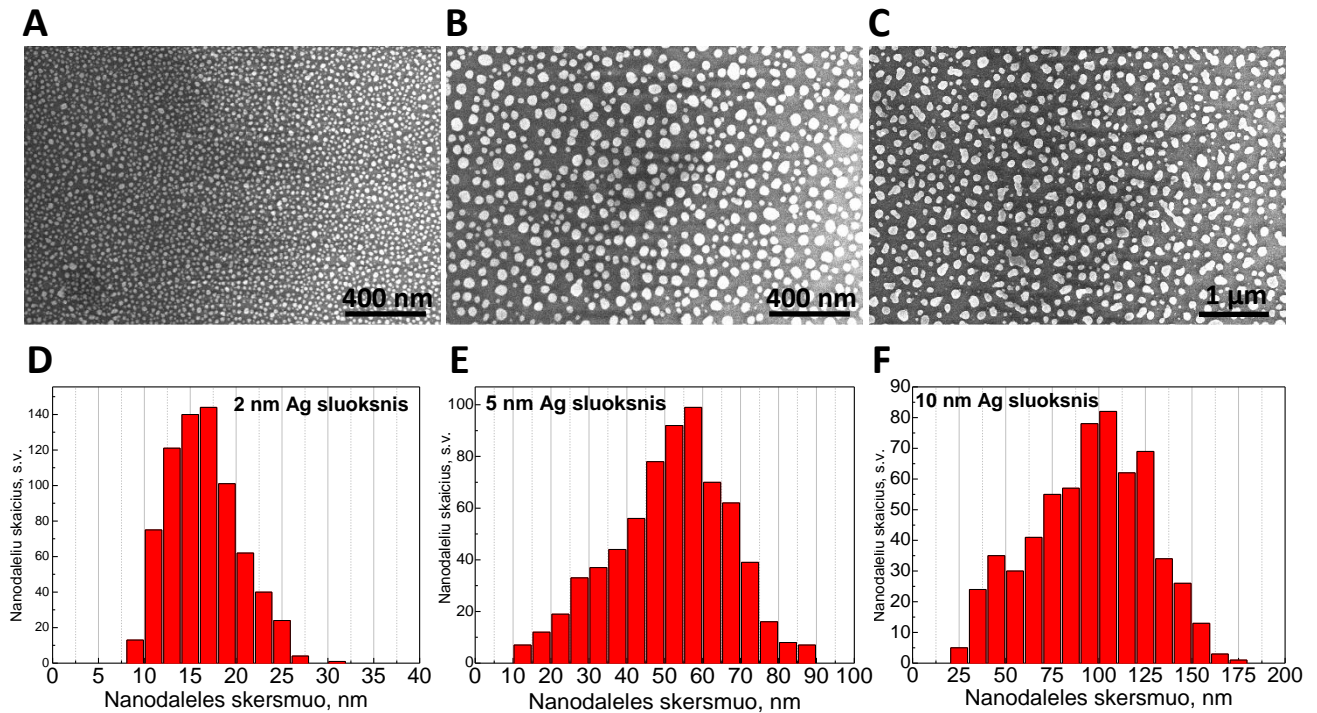
storesnio sluoksnio plazmonų juosta slenkasi į raudonąją spektro pusę, tai reiškia, kad yra suformuojamos didesnės nanodalelės [39, 40].



**3.4. pav. Termiškai užgarintų 2 nm (juoda linija), 5 nm (raudona linija) ir 10 nm (žalia linija) Ag sluoksnių ant stiklo sugerties spektrai prieš (brūkšninė linija) ir po kaitinimo (ištisinė linija)**

2 nm storio Ag sluoksnis suformuoja nanodaleles po 6 min kaitinimo 200°C temperatūroje (3 min 100°C ir 3 min 200°C), 5 nm storio Ag sluoksnis – po 9 min kaitinimo 250°C temperatūroje (3 min 100°C, 3 min 200°C ir 3 min 250°C), o 10 nm – po 15 min kaitinimo 400°C temperatūroje (3 min 100°C, 3 min 200°C, 3 min 300°C ir 6 min 400 °C). Pastebėta, kad didėjant Ag sluoksnio storiui, nanodalelių susiformavimo sąlygas tampa vis sunkiau nustatyti. 15 nm bandiniui nanodaleles su siaura ir didelio intensyvumo plazmonų sugerties juosta pavyko suformuoti tik keletui iš daugelio bandinių, tačiau optimalios temperatūros ir kaitinimo laiko nustatyti nepavyko.

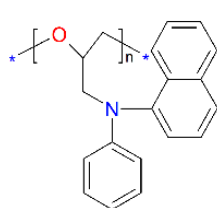
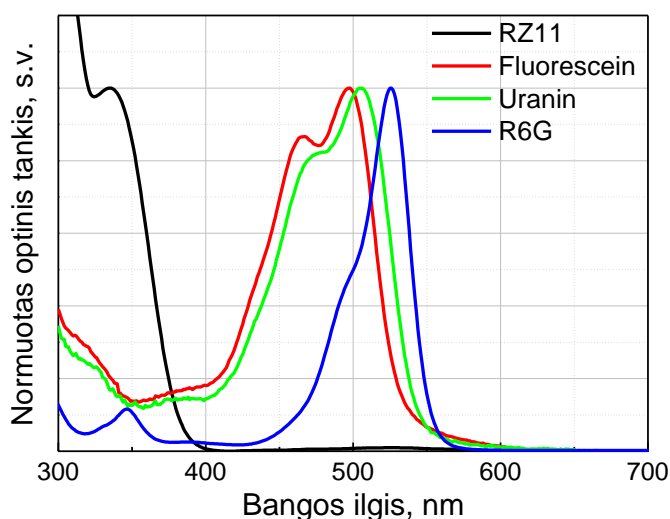
Rezultatų patikslinimui, bandiniai buvo išmatuoti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) Chemijos instituto darbuotojų. SEM matavimai buvo reikalingi suformuotų sidabro nanodalelių dydžiams apskaičiuoti ir skersmens pasiskirstymo priklausomai nuo užgarinto Ag sluoksnio storio histogramoms nubrėžti (3.5. pav.). Šie duomenys patvirtino, kad yra suformuojamos daugiausiai sferinės, tolygiai stiklo paviršiuje pasiskirsčiusios nanodalelės, kurių dydžių dispersija yra nedidelė, lyginant su cheminės sintezės metodu. Užgarinus 2 nm Ag sluoksnį, suformuojamos apie 16 nm skersmens nanodalelės, 5 nm – apie 52 nm skersmens nanodalelės, 10 nm – apie 95 nm skersmens nanodalelės.



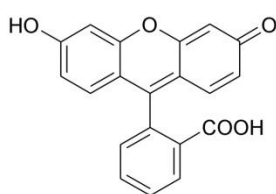
**3.5. pav. Terminio garinimo ir atkaitinimo metodu suformuotų Ag nanodalelių SEM nuotraukos (matuotos Chemijos instituto darbuotojų) bei nanodalelių skersmens pasiskirstymo histogramos, kai nusodinto Ag sluoksnio storis: 2 nm (A ir D), 5 nm (B ir E) ir 10 nm (C ir F)**

### 3.3. Tyrimams naudoti organiniai junginiai

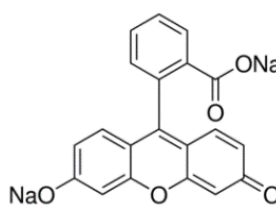
Sferinių sidabro nanodalelių tyrimams buvo naudoti: silpnai fluorescuojantis konjuguotas polimeras RZ11 ( $(C_{19}H_{33}ON)_n$ ), kurio molekulinė masė yra  $(291,46)_n$  g/mol bei stipriai fluorescuojantys organiniai dažai Fluorescein ( $C_{20}H_{12}O_5$ ), kurio molekulinė masė 332,31 g/mol, Uranin ( $C_{20}H_{10}O_5Na_2$ ) – 412,3 g/mol ir Rhodamine 6G ( $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$  – R6G) – 479,02 g/mol. Tyrimams naudotų medžiagų sugerties spektrai bei struktūrinės formulės pateikti 3.6. paveiksle.



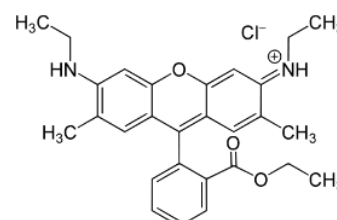
**RZ11**



**Fluorescein**



**Uranin**



**R6G**

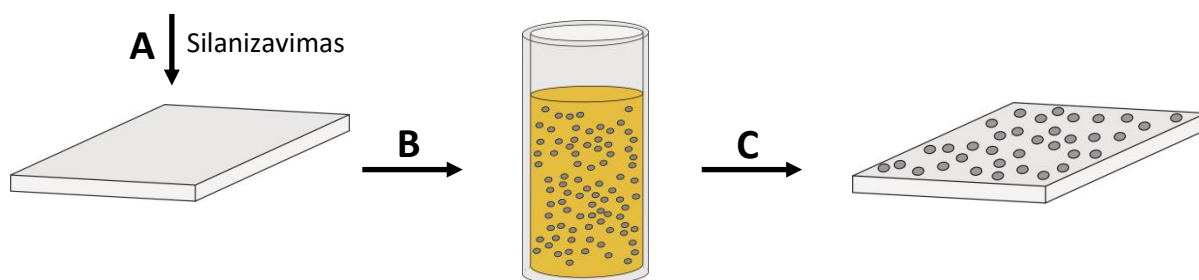
**3.6. pav. RZ11 (juoda linija), Fluorescein (raudona linija), Uranin (žalia linija) ir R6G (mėlyna linija) sugerties spektrai ir struktūrinės formulės**

### 3.4. Bandinių paruošimas

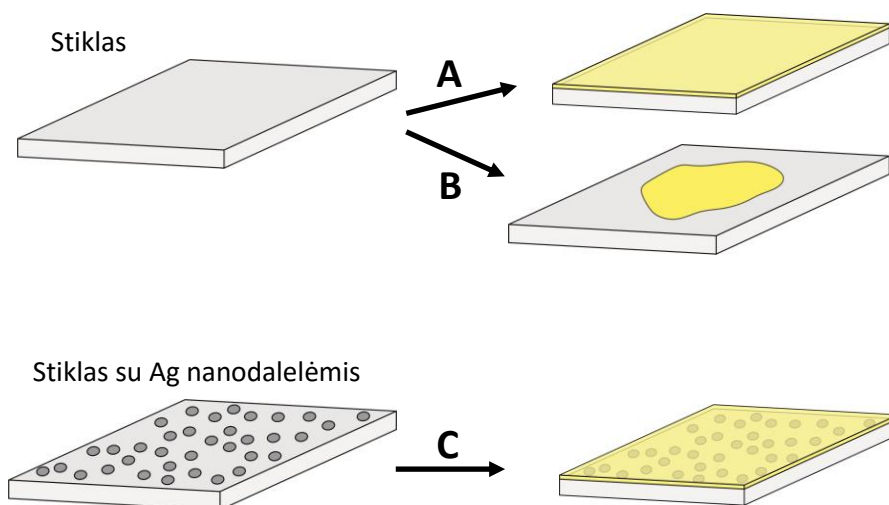
Cheminės sintezės būdu suformuotų nanodalelių sluoksniai buvo gaminami ant stiklo iš koloidinio tirpalo (3.7. pav.). Suformuoto sluoksnio sugertis yra pateikta 3.1. paveiksle (raudona linija). Pirmiausia stiklo padėklai buvo gerai nuvalomi su organiniais tirpikliais - acetonu, chloroformu, izopropanoliu, tada laikomi 20 min plazmoje ir merkami į 2% APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) ir acetono silanizavimo tirpalą. Silanizavimo metu stiklas padengiamas alkoksisilano molekulėmis, dėl kurių sidabras prijungiamas prie paviršiaus. Silanizuoti stiklai merkami į nanodalelių tirpalą ir laikomi 24 h. Po to, bandiniai išdžiovinami. Iš terminiu garinimu suformuotų nanodalelių sluoksnių tyrimams buvo pasirinkti bandiniai su 5 nm, 10 nm ir 15 nm užgarintu Ag sluoksniu, iš kurio buvo suformuotos atitinkamai apie 50 nm, apie 100 nm ir dar didesnės nanodalelės, kurių skersmuo turėtų būti didesnis nei 150 nm.

RZ11 tirpalui buvo naudojamas chloroformo tirpiklis ir pagamintas 2,5 mg/ml koncentracijos tirpalas, Fluorescein tirpalui buvo naudojamas etanolio tirpiklis ir pagamintas 1 mg/ml koncentracijos tirpalas, Uranin – etanolio tirpiklis ir pagamintas 1 mg/ml koncentracijos tirpalas, R6G – etanolio tirpiklis ir pagamintas 0,5 mg/ml koncentracijos tirpalas. Organinių

medžiagų plėvelės ant stiklo ir ant nanodalelių sluoksnių, kurie taip pat buvo suformuoti ant stiklo, buvo gaminamos dviem būdais. Pirmuoju būdu plėvelės užlietos sukimo-dengimo iš tirpalo metodu (3.8. pav., A ir C). Šios plėvelės buvo gaminamos plonos – apie kelis šimtus nanometrų storio, ir jų optinis tankis neviršijo 0,05. Antruoju būdu plėvelės buvo formuojamos storesnės – lašinant tirpalą ant stiklo ir išdžiovinant (3.8. pav., B). Šių plėvelių optinis tankis buvo apie 0,3-0,4.



**3.7. pav. Cheminės sintezės būdu suformuotų nanodalelių sluoksnių gaminimo principinė schema: pirmiausia stiklo padėklas yra silanizuojamas (A), tada merkiamas į koloidinį sidabro nanodalelių tirpalą (B) ir po paros iš tirpalo išimtas bandinys išdžiovinamas (C)**



**3.8. pav. Organinių medžiagų plėvelės ant stiklo ir ant nanodalelių sluoksnių: A ir C – suformuotos sukimo-dengimo iš tirpalo metodu, B – suformuotos iš tirpalo lašo. Iš lašo suformuotų plėvelių optinis tankis yra bent 6 kartus didesnis nei sukimo-dengimo būdu išlietų plėvelių**

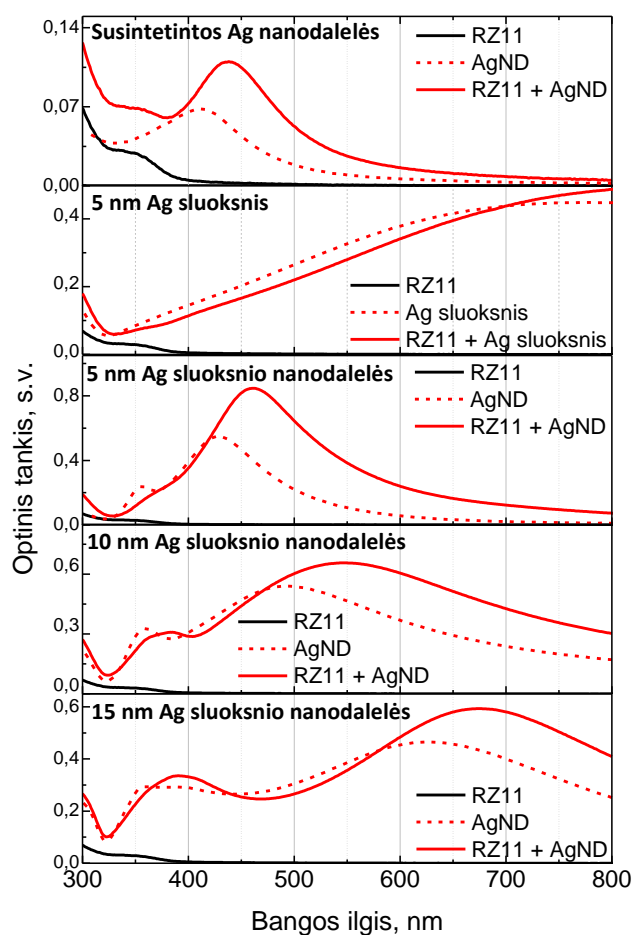


## 4. Darbo rezultatai ir jų aptarimas

### 4.1. Sidabro nanodalelių sluoksnių įtaka RZ11 polimerui

#### 4.1.1. RZ11 sugertis

Atliktas cheminės sintezės bei terminio garinimo ir atkaitimo metodais suformuotų sidabro nanodalelių sluoksnių įtakos RZ11 sugerčiai tyrimas. Pirmiausia sugertis matuota RZ11 grynos medžiagos plėvelei ant stiklo, plėvelėms ant cheminės sintezės būdu suformuotų nanodalelių, ant 5 nm Ag sluoksnio, nesuformavus nanodalelių, bei plėvelėms ant nanodalelių sluoksnių, kurie buvo suformuoti iš 5, 10 ir 15 nm Ag sluoksnio, užgarinto ant stiklo. Išmatuoti sugerties spektrai pateikti 4.1. paveiksle.



4.1. pav. RZ11 polimero plėvelių ant cheminės sintezės būdu suformuotų nanodalelių, ant 5 nm Ag sluoksnio ir ant nanodalelių sluoksnių, suformuotų iš 5, 10 ir 15 nm nusodinto sidabro, sugerties spektrai: RZ11 – juoda linija, Ag arba Ag nanodalelių (AgND) sluoksnis – raudona brūkšninė linija, RZ11 ir Ag arba AgND sluoksnis – raudona ištiesinė linija



Iš 4.1. pav. matyti, kad Ag sluoksnio sugerties spektras nelabai skiriasi nuo sugerties spektro, kai ant metalo yra padengiama RZ11 plėvelė. Padengiant RZ11 ant nanodalelių sluoksnių, visais atvejais matomi ryškesni sugerties spektrų skirtumai. Pirmiausia, plazmonų sugerties juosta visiems nanodalelių bandiniams, nepriklausomai nuo nanodalelių suformavimo būdo, pasislenka į ilgabangę spektro pusę apie 30-55 nm. Taip pat, pastebima, kad sugertis padidėja apie 20-50% ties nanodalelių plazmonų juosta, kai yra padengiamas polimero sluoksnis. Šis poslinkis ir sugerties padidėjimas atsiranda dėl daleles supančios aplinkos dielektrinės skvarbos padidėjimo, kai jos uždengiamos polimero sluoksniu [56].

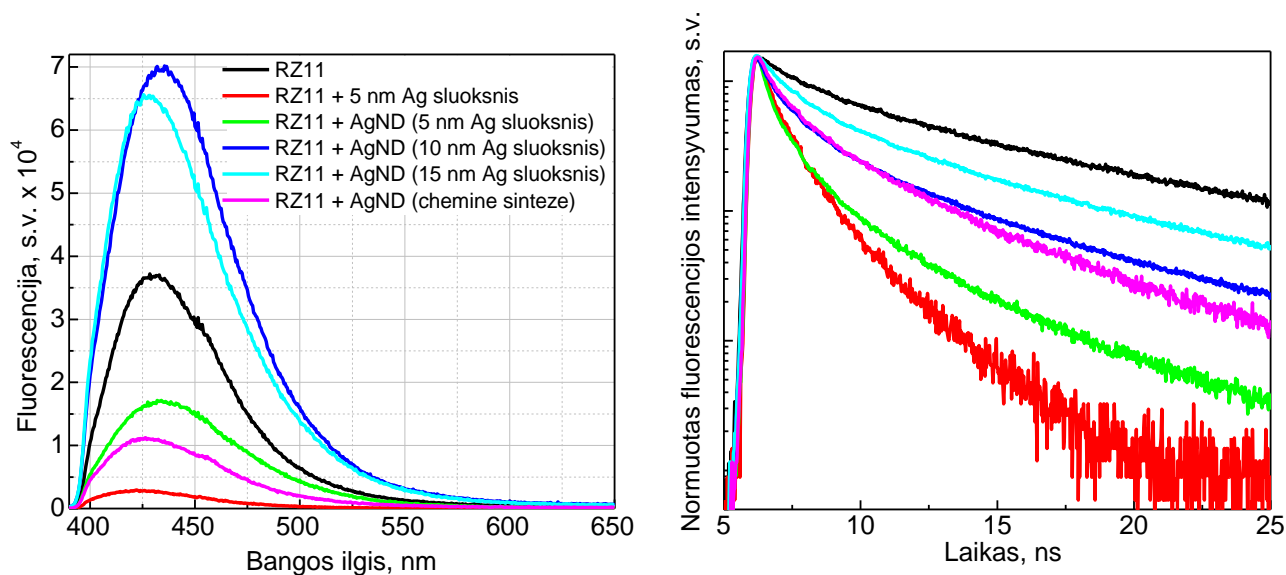
Visgi RZ11 sugerties juosta nanodalelių spektre beveik neišskiriama, išskyrus cheminiu būdu susintetintas nanodaleles. Tai galėjo nulemti labai mažas polimero plėvelės optinis tankis, lyginant su santykinai intensyvia nanodalelių plazmonų rezonanso sugerties juosta. Taip pat spektruose pastebimas ir nedidelis kvadrupolinės plazmonų rezonanso sugerties juostos (ties 360 nm) sumažėjimas 5 ir 10 nm Ag sluoksnio nanodalelių bandiniams, kai padengiama RZ11 plėvelė. Tai rodo, kad polimero sluoksnis šiek tiek suspaudžia asimetrinį paviršiaus krūvių pasiskirstymą [23].

#### **4.1.2. RZ11 fluorescencija**

Atliktas sidabro nanodalelių sluoksnių įtakos RZ11 fluorescencijai ir fluorescencijos kinetikoms tyrimas. Šio tyrimo metu 375 nm lazerio spinduliuote buvo žadinama organinės medžiagos sugerties juosta, kuri labai silpnai persikloja su nanodalelių plazmonų rezonanso juosta, ir buvo stebima, ar vyksta fluorescencijos pokyčiai, kai medžiagos emisija persikloja su plazmonų juosta. Fluorescencija matuota grynos RZ11 medžiagos plėvelei ant stiklo, plėvelei ant cheminės sintezės būdu suformuotų nanodalelių, ant 5 nm Ag sluoksnio, nesuformavus nanodalelių, bei plėvelėms ant nanodalelių sluoksnių, kurie buvo suformuoti iš 5, 10 ir 15 nm Ag sluoksnio, užgarinto ant stiklo. Fluorescencijos spektrai bei fluorescencijos kinetikos pateikti 4.2. paveiksle.

Iš spektrų matyti, kad Ag sluoksnis labai stipriai gesina RZ11 fluorescenciją (4.2. pav., raudona linija). Šio bandinio fluorescencijos kinetikos gesimas yra greičiausias. Cheminės sintezės būdu suformuotų nanodalelių sluoksnis taip pat sumažina RZ11 fluorescencijos intensyvumą (daugiau nei tris kartus) bei fluorescencijos gyvavimo trukmę (4.2. pav., rožinė linija). Tokia RZ11 sąveika su sidabro sluoksniu ir susintetintomis nanodalelėmis, rodo nespindulinę energijos pernašą į metalą, dėl kurios energija prarandama gesimo kanalais ir padidėja nespindulinio gesimo spartos [57].

Iš 5 nm Ag sluoksnio suformuotos nanodalelės taip pat sumažina RZ11 fluorescencijos intensyvumą beveik du kartus, lyginant su RZ11 plėvelės fluorescencija be nanodalelių (4.2. pav., žalia ir juoda linijos). Šio bandinio fluorescencijos kinetika taip pat pasižymi labai trumpa gesimo trukme. Nors 5 nm Ag sluoksnio ir nanodalelių, suformuotų iš 5 nm Ag sluoksnio, bandiniai (4.2. pav., raudona ir žalia linijos) pagaminti iš tokio pat metalo kiekio, tačiau matyti, kad suformavus nanodaleles iš nusodinto sidabro gesinimas yra mažesnis.



**4.2. pav. RZ11 polimero plėvelių ant 5 nm Ag sluoksnio, ant nanodalelių sluoksnių, suformuotų iš 5, 10 ir 15 nm nusodinto sidabro, ir ant cheminės sintezės būdu suformuotų nanodalelių fluorescencijos spektrai ( $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$ ) (kairė) ir fluorescencijos kinetikos ties 430 nm (dešinė)**

RZ11 plėvelė ant didesnio skersmens nanodalelių sluoksnių, suformuotų iš 10 ir 15 nm nusodinto Ag (4.2. pav., mėlyna ir žydra linijos), pasižymi beveik du kartus didesniu fluorescencijos intensyvumu nei RZ11 plėvelė be nanodalelių. Taip pat šių bandinių fluorescencijos kinetikos gęsta greičiau nei gryno RZ11. Padidėję RZ11 fluorescencijos intensyvumai ir sumažėjusios fluorescencijos gyvavimo trukmės bandiniams su nanodalelėmis atitinka metalo plazmoninės sąveikos su fluoroforais sukeltą emisijos sustiprinimą [32].

Kadangi fluorescencijos intensyvumo išaugimą rodo tik bandiniai su didesnėmis nanodalelėmis, tai taip pat paremia metalu sustiprintos fluorescencijos efektą šiame eksperimente, nes mažos nanodalelės dažniausiai neturi jokio poveikio arba gesina fluorescenciją, o didesnės – gali lemti emisijos išaugimą [35, 36]. Visgi fluorescencijos sustiprinimo efektas nėra didelis – vos du kartus. Jį padidinti galėtų padėti atstumo tarp fluoroforų ir metalo nanodalelių padidinimas, įterpiant papildomus silicio oksido [43-45] ar polimerinius [2] sluoksnius, geresnis spektrinis persiklojimas tarp fluoroforų emisijos ir

plazmonų rezonanso arba kitas žadinimo spinduliuotės bangos ilgis, kuris atitiktų plazmonų rezonanso juostos maksimumą [3, 18, 37].

Terminio garinimo ir atkaitinimo metodu suformuotų nanodalelių sluoksniai pasižymi daugiau penkis kartus didesniu optiniu tankiu nei sluoksniai, suformuoti iš cheminiu metodu susintetintų nanodalelių, kurių optinis tankis mažesnis nei 0, #1. Tai rodo, kad naudojant terminį nusodinimą ir kaitinimą, gaunami sluoksniai su daugiau sidabro nanodalelių, be to, šis metodas suteikia galimybę, keičiant užgarinto metalo sluoksnio storį, keisti nanodalelių dydį. Taip pat buvo parodyta, kad tokie sluoksniai pasižymi fluorescencijos sustiprinimo efektais. Dėl šių priežasčių cheminės sintezės būdu suformuotų nanodalelių sluoksniai su kitomis medžiagomis nebuvo tirti.

## **4.2. Sidabro nanodalelių sluoksnių įtaka Uranin dažui**

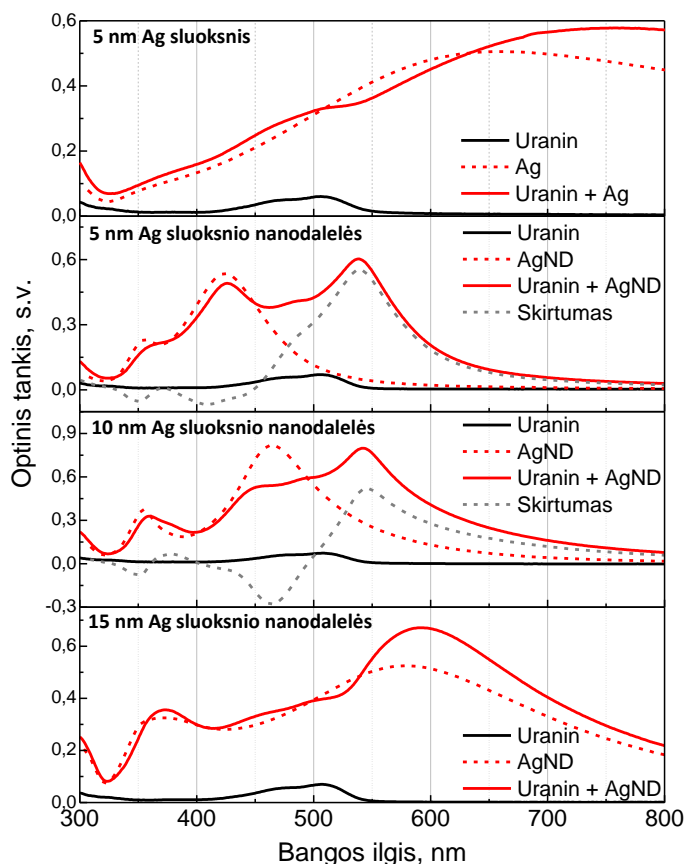
### **4.2.1. Uranin sugertis**

Sugerties matavimai atlikti Uranin dažui ant 5 nm Ag sluoksnio, nesuformavus nanodalelių, bei plėvelėms ant nanodalelių sluoksnių, kurie buvo suformuoti iš 5, 10 ir 15 nm Ag sluoksnio, užgarinto ant stiklo (rezultatai pateikti 4.3. paveiksle). Šiuo atveju gaunami kitokie Ag nanodalelių ir organinės medžiagos sąveikos efektai. Kaip ir RZ11 atveju, iš 4.3. pav. matome, kad naudojant Ag sluoksnį, Uranin ir metalo sugerties spektras nelabai skiriasi nuo metalo sugerties spektro. Padengiant Uranin ant nanodalelių, 5 ir 10 nm Ag sluoksnių atveju, sugerties spektrai stipriai pakinta – pastebimas apie 30 nm Uranin sugerties juostų poslinkis į ilgabangę spektro pusę bei ryškus juostų intensyvumo padidėjimas.

Iš Uranin ir Ag nanodalelių sugerties spektro atėmus nanodalelių spektrą (4.3. pav., pilka linija), pastebime, kad spektrai nėra adityvūs – Uranin sugertis išauga daugiau nei 8 kartus tiek 5 nm, tiek 10 nm Ag sluoksnio atveju. Be to, 10 nm Ag sluoksnio bandiniui matomas plazmonų sugerties juostos intensyvumo sumažėjimas. 15 nm Ag sluoksnio nanodalelių su Uranin sugerties spektras pakinta nežymiai – pastebimas plazmonų juostos poslinkis į ilgabangę spektro pusę bei šios juostos intensyvumo išaugimas, dėl daleles supančios aplinkos dielektrinės skvarbos padidėjimo, kai padengiama Uranin plėvelė (kaip ir RZ11 atveju).

Iš 5 ir 10 nm Ag sluoksnių su nanodalelėmis matome, kad nepriklausomai nuo to, kad abiejų bandinių plazmonų rezonanso juostų maksimumai yra skirtingose vietose (atitinkamai 425 ir 465 nm), Uranin sugerties juosta pasislenka į tą pačią poziciją, kurioje maksimumas yra ties 540 nm. Tai gali rodyti stiprios plazmoninės sąveikos su atitinkamo dydžio nanodalelėmis sukeltą Uranin sugerties padidėjimą ir poslinkį arba tai, jog sugeria nebe pavienės Uranin

molekulės, kurių sugertis yra ties 505 nm, o jų dariniai – galbūt apie 50 nm ir apie 100 nm skersmens nanodalelių sluoksniai sukelia dažo agregaciją.



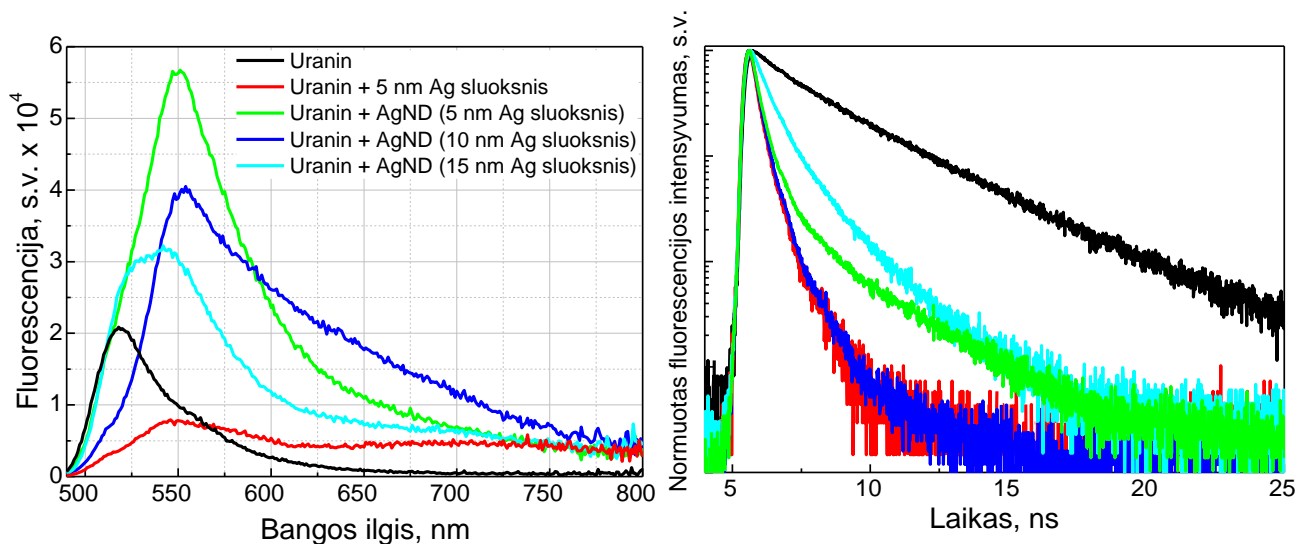
**4.3. pav. Uranin plėvelių ant 5 nm Ag sluoksnio ir ant nanodalelių sluoksnių, suformuotų iš 5 nm, 10 nm ir 15 nm nusodinto sidabro, sugerties spektrai: Uranin – juoda linija, Ag arba Ag nanodalelių (AgND) sluoksnis – raudona brūkšninė linija, Uranin ir Ag arba AgND sluoksnis – raudona ištisinė linija, Uranin ir AgND bei AgND spektrų skirtumas – pilka linija**

Stipriai išaugusi dažo sugertis gali būti nulemta susiformavusių agregatų savybių arba plazmoninės sąveikos tarp metalo nanodalelių ir fluoroforų sukeltų efektų, kai vyksta sugerties sustiprinimas [61]. Tokią įtaką gali turėti būtent šie nanodalelių sluoksniai dėl atitinkamo dydžio dalelių paviršinio krūvio savybių bei dėl sluoksnio formavimosi savybių – nanodalelės yra atskirtos viena nuo kitos tokio dydžio tarpais, kad juose gali tilpti tam tikras skaičius Uranin molekulių ir suformuoti agregatus, kurie specifiškai sąveikauja su nanodalelėmis.

#### 4.2.2. Uranin fluorescencija

Atliktas sidabro nanodalelių sluoksnių įtakos Uranin fluorescencijai ir fluorescencijos kinetikoms tyrimas. Šio tyrimo metu 470 nm lazerio spinduliuote buvo žadinama organinės

medžiagos sugertis, kuri persikloja su nanodalelių plazmonų rezonanso juosta (buvo žadinamas ir plazmonų rezonansas), ir buvo stebima, ar vyksta fluorescencijos pokyčiai, kai ir medžiagos emisija dalinai persikloja su plazmonų rezonansu. Fluorescencija matuota grynos Uranin medžiagos plėvelei ant stiklo, plėvelei ant 5 nm Ag sluoksnio, nesuformavus nanodalelių, bei plėvelėms ant nanodalelių sluoksnių, kurie buvo suformuoti iš 5, 10 ir 15 nm Ag sluoksnio, užgarinto ant stiklo. Fluorescencijos spektrai bei fluorescencijos kinetikos pateikti 4.4. paveiksle.



**4.4. pav. Uranin dažo plėvelių ant 5 nm Ag sluoksnio ir ant nanodalelių sluoksnių, suformuotų iš 5, 10 ir 15 nm nusodinto sidabro, fluorescencijos spektrai ( $\lambda_{\text{ex}}=470$  nm) (kairė) ir fluorescencijos kinetikos ties emisijos juostų maksimumais (dešinė)**

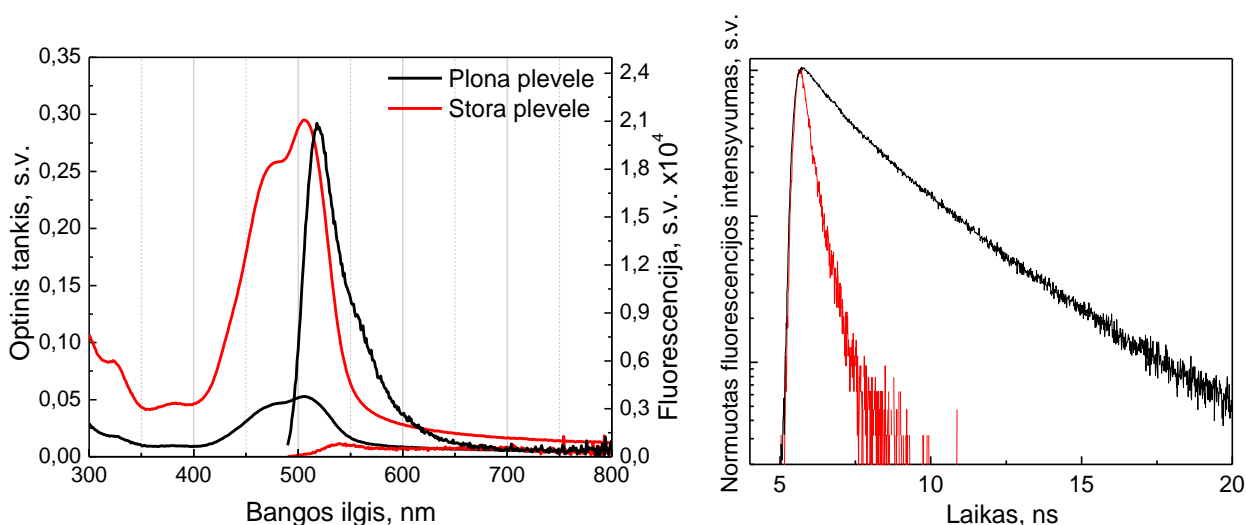
Iš fluorescencijos spektrų matyti, kad visi naudoti sluoksniai daro įtaką Uranin emisijai – kinta ne tik intensyvumas, bet ir spektro forma. 5 nm Ag sluoksnis sumažina Uranin fluorescencijos intensyvumą (4.4. pav., raudona linija), tačiau ne taip stipriai, kaip RZ11 atveju. Šio bandinio fluorescencijos kinetika pasižymi trumpiausiu gesimo laiku. Tokia Uranin sąveika su sidabro sluoksniu, kaip ir RZ11 plėvelėms, rodo nespindulinę energijos pernašą į metalą [57]. Dėl dažo sąveikos su plonu metalo sluoksniu, matome pasislinkusį fluorescencijos spektrą (iš 520 nm, kai emituoja monomerai, į 550 nm) ir plačią nedidelio intensyvumo juostą ilgabangėje spektro srityje. Tai rodo, kad emituoja dažo molekulių agregatai, nors šiam bandiniui agregatų sugertis nebuvo stebima (arba agregatų sugertis beveik sutampa su monomerų sugertimi).

Stipriausia Uranin sąveika stebima su 5 ir 10 nm Ag sluoksnių nanodalelėmis. Šiuo atveju fluorescencijos intensyvumas padidėja daugiau nei du kartus, o juostos maksimumas pasislenka į raudonąją spektro pusę apie 35 nm. Taip pat stebimas stiprus spektro išplatėjimas ilgabangėje pusėje. Fluorescencijos kinetikų gesimas šiems bandiniams daug greitesnis nei Uranin plėvelei be nanodalelių. Uranin plėvelės ant 15 nm Ag sluoksnio nanodalelių fluorescencija taip pat siek

tiek didesnio intensyvumo ir pasislinkusi apie 20 nm į ilgabangę spektro pusę, kur matoma atsiradusi plati juosta, panašiai, kaip ir Ag sluoksnio atveju.

Visiems bandiniams su metalo ar nanodalelių sluoksniu fluorescencijos spektras yra sudarytas iš dviejų komponentų: labai silpnos juostos apie 515-520 nm, kur turėtų būti Uranin monomerų fuorescencija, bei stiprios juostos ties 540-555 nm, kuri rodo agregatų emisiją. 15 nm Ag sluoksnio nanodalelių bandiniui su Uranin matomas šio efekto tarpinis variantas – plati fluorescencijos juosta, kuri yra sudaryta iš abiejų aptartų juostų. Šiuo atveju registruojamas panašus abiejų juostų fluorescencijos intensyvumas, todėl juostoms persiklojant, matoma viena plati juosta. Visgi 15 nm Ag sluoksnio nanodalelėms su Uranin, agregatų sugertis nebuvo stebima (arba ji beveik sutampa su monomerų sugertimi).

Norint patikrinti, ar susidaro Uranin molekulių agregatai be sidabro nanodalelių bei kaip jie sugeria ir fluorescuoja, buvo atliktas tyrimas formuojant dažo plėvelę ant stiklo, kai yra užlašinamas ir išdžiovinamas storas dažų sluoksnis. Šio eksperimento metu buvo išmatuota plonos plėvelės, pagamintos sukimo-dengimo iš tirpalo metodu, bei storos plėvelės sugertis, fluorescencija ir fluorescencijos kinetikos – duomenys pateikti 4.5. paveiksle.



**4.5. pav. Uranin dažo plėvelių sugerties ir fluorescencijos spektrai (kairė) bei fluorescencijos kinetikos ties emisijos juostų maksimumais (dešinė): juoda linija – plona plėvelė, suformuota sukimo-dengimo iš tirpalo metodu, raudona linija – stora plėvelė, suformuota iš tirpalo lašo.**

**Bandiniai buvo žadinami su  $\lambda_{\text{ex}}=470$  nm**

Iš spektrų matome, kad plonos plėvelės (4.5. pav., juoda linija) optinis tankis yra apie šešis kartus mažesnis nei iš lašo suformuotos plėvelės (4.5. pav., raudona linija), tačiau šių bandinių fluorescencija skiriasi daugiau nei dvidešimt kartų – plona plėvelė pasižymi daug intensyvesne emisija. Taip pat pastebima, kad plona plėvelė fluorescuoja ties 520 nm, o stora – ties 540 nm. Iš to galime teigti, kad formuojant storą Uranin plėvelę susidaro agregatai, kurių sugerties spektras

labai panašus į monomerų spektrą, tačiau iš fluorescencijos spektro matome, kad emituoja molekulių dariniai, o ne pavienės molekulės. Iš kinetikų pastebime, kad labai skiriasi fluorescencijos gyvavimo trukmės – storai plėvelei jos labai trumpos (vyksta greita nespindulinė relaksacija).

Nepaisant to, kad ant sidabro nanodalelių sluoksnių yra formuojama plona dažo plėvelė, fluorescencijos eksperimentų rezultatai rodo, kad vis tiek formuojasi agregatai. Kadangi Uranin agregatai beveik nefluorescuoja (4.5. pav., raudona linija), akivaizdu, kad su visais nanodalelių sluoksniais agregatų fluorescencija yra daug kartų sustiprinama, nes registruojami labai intensyvūs fluorescencijos signalai. Šie rezultatai atitinka fluorescencijos sustiprinimą dėl plazmoninio efekto, kai yra stebimas dažo, esančio šalia metalo dalelių, fluorescencijos gesimo trukmių sumažėjimas bei intensyvumo išaugimas, kuris yra sukeltas sustiprintų laukų aplink metalo nanodaleles ir spindulinio gesimo spartų didesnių nei nespindulinio gesimo spartos [32]. Visgi greitomis gesimo trukmėmis pasižymi ir agregatai be metalo dalelių, todėl tikriausiai kinetikose stebime ir plazmoninio efekto sukeltą, ir pačių agregatų, trumpų fluorescencijos gyvavimo trukmių indėlius.

Nors visiems bandiniams su Ag ar Ag nanodalelių sluoksniais registruojama agregatų fluorescencija, sugerties spektruose pakitusias Uranin juostas matome tik bandiniams, kurių plazmonų rezonansas yra ties 425 ir 465 nm bei pasižymi nedideliu juostos plociu. Kitiems bandiniams stebime tik silpnas monomerų sugerties juostas. Šiuo atveju gali būti svarbus organinės medžiagos sugerties ir fluorescencijos spektrų persiklojimas su plazmonų rezonanso juosta – tada stebimas didžiausias sugerties juostų bei emisijos intensyvumo išaugimas. Fluorescencijos intensyvumo padidėjimą matome su visais nanodalelių bandiniais, nes Uranin emisija dalinai persikloja su visų nanodalelių sluoksnių plazmonų rezonanso juostomis.

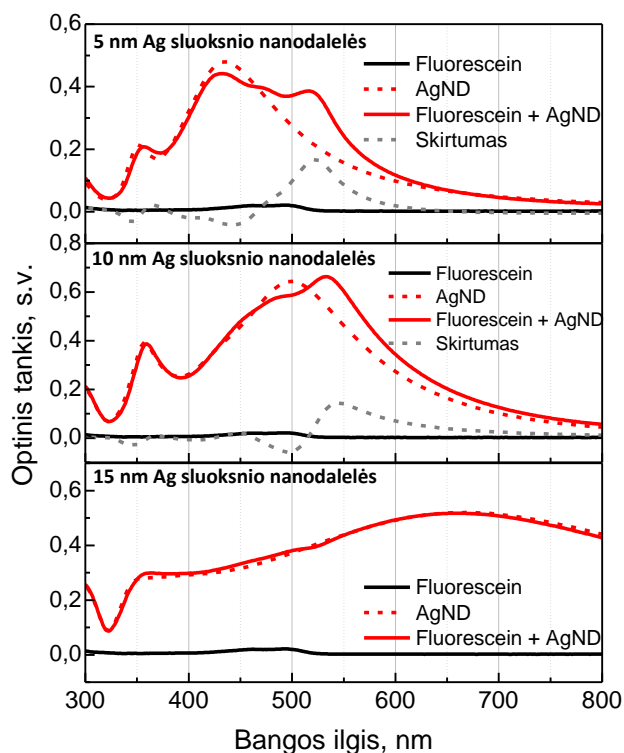
Tiek RZ11, tiek Uranin atveju buvo parodyta, kad 5 nm sidabro sluoksnis stipriai gesina šių medžiagų fluorescenciją – abiem atvejais buvo stebimi trumpiausios fluorescencijos gyvavimo laikai. Nors sidabro sluoksnis labai plonas, vis tiek stebima tik energijos pernaša į metalą, o ne plazmoniniai stiprinimo efektai. Taigi dėl šių priežasčių ploni sidabro sluoksniai nebuvo tirti su toliau aptariamomis medžiagomis.

### **4.3. Sidabro nanodalelių sluoksnių įtaka Fluorescein dažui**

#### **4.3.1. Fluorescein sugertis**

Fluorescein dažas yra labai panašios cheminės struktūros, kaip ir Uranin – tik du natrio atomai yra pakeisti vandeniliu, todėl ir šių medžiagų sugerties ir fluorescencijos spektrai yra

labai panašūs. Sugerties matavimai Fluorescein dažo plėvelėms atlikti ant nanodalelių sluoksnių, kurie buvo suformuoti iš 5, 10 ir 15 nm Ag sluoksnio, užgarinto ant stiklo – rezultatai pateikti 4.6. paveiksle.



**4.6. pav. Fluorescein plėvelių ant nanodalelių sluoksnių, suformuotų iš 5, 10 ir 15 nm nusodinto sidabro, sugerties spektrai: Fluorescein – juoda linija, Ag nanodalelių (AgND) sluoksnis – raudona brūkšninė linija, Fluorescein ir AgND sluoksnis – raudona ištisinė linija, Fluorescein ir AgND bei AgND spektrų skirtumas – pilka linija**

Iš spektrų matome, kad Fluorescein ant 5 nm Ag sluoksnio nanodalelių sugertis yra paslinkta į ilgabangę spektro pusę apie 25 nm – vėl stebime sustiprintą dažo sugerties juostą ir šiek tiek sumažėjusią nanodalelių sugertį. Visgi šiuo atveju dažo sugertis yra sustiprinama mažiau nei Uranin dažui. 10 nm Ag sluoksnio nanodalelių ir Fluorescein sugerties spektre nėra paslinktos dažo sugerties – matome tik silpną Fluorescein sugertį ir pasislinkusią bei didesnio intensyvumo nanodalelių juostą, dėl aplinkos dielektrinės skvarbos pokyčio, kai užliejama organinės medžiagos plėvelė. 15 nm Ag sluoksnio nanodalelių bandiniui beveik nėra jokių pokyčių užliejus Fluorescein plėvelę – matoma tik silpna dažo sugerties juosta ir beveik nepakitusi nanodalelių sugertis.

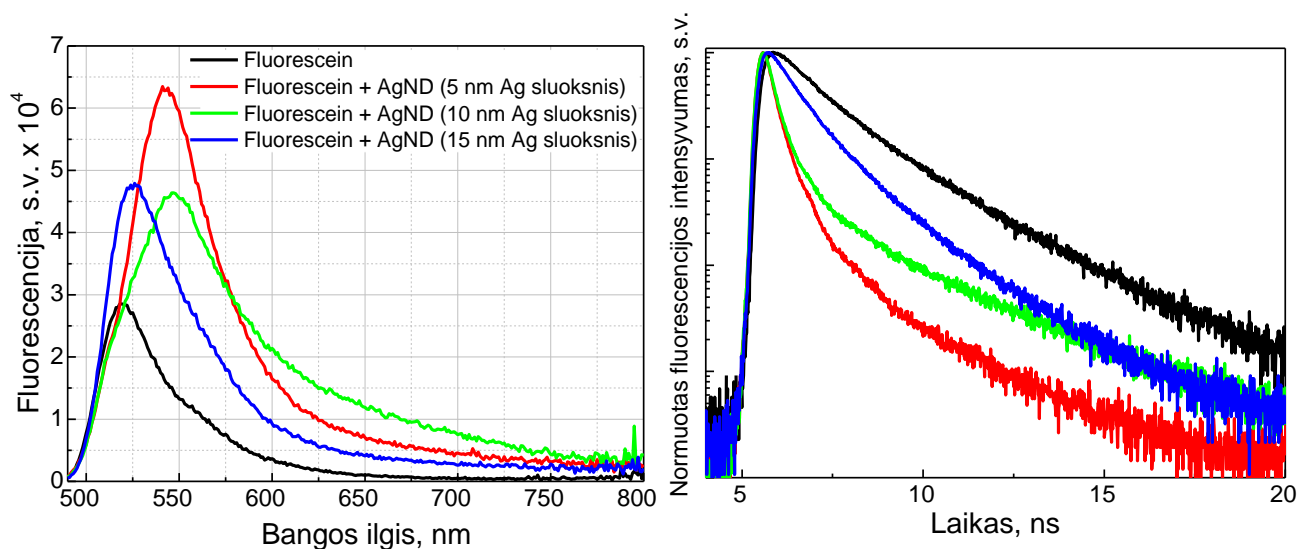
Iš Uranin ir Fluorescein sugerties tyrimų pastebėta, kad pasislinkusios dažo juostos sugerties spektre yra matomos tik tada, kai dažo sugertis yra paslinkta į raudonąją spektro pusę nanodalelių plazmonų rezonanso juostos atžvilgiu. Tada dažų juostos stebimos 20-30 nm



paslinktos į ilgabangę spektro pusę. Kuo didesnis dažo sugerties juostos maksimumo atstumas nuo nanodalelių sugerties juostos maksimumo, tuo labiau yra sustiprinama organinės medžiagos sugertis. Taip pat pastebėta, kad ši sugertis yra sustiprinama labiau, kai nanodalelių sugerties juosta yra siauresnė – tai rodo, kad geresnį stiprinimą galima pasiekti su sluoksniu, kurio nanodalelių dydžių pasiskirstymas yra mažesnis.

#### 4.3.2. Fluorescein fluorescencija

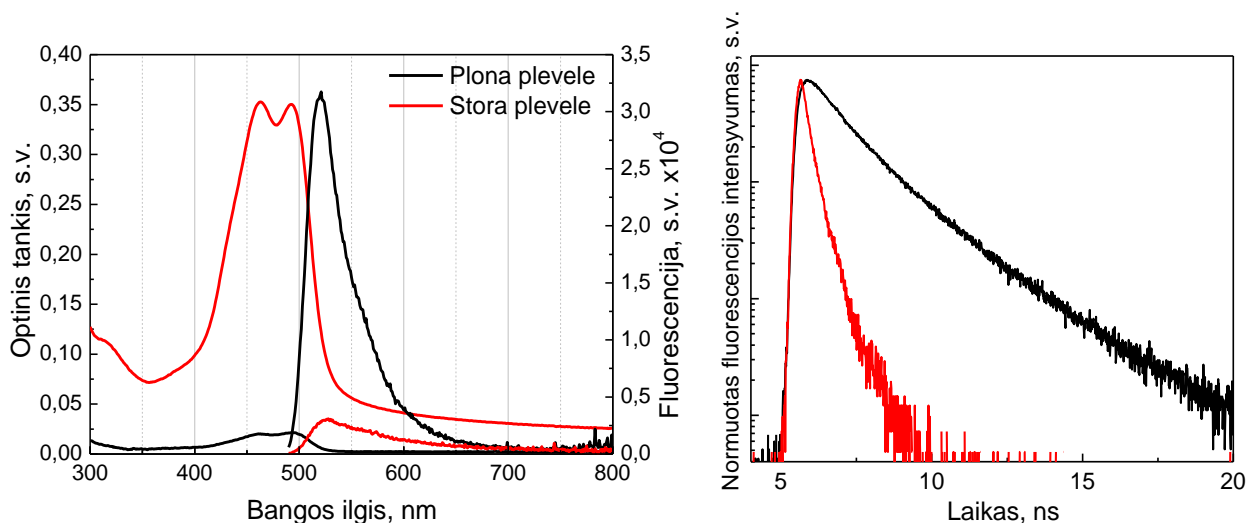
Fluorescein dažui atliktas sidabro nanodalelių sluoksnių įtakos fluorescencijai ir fluorescencijos kinetikoms tyrimas. Fluorescencija matuota grynos Fluorescein medžiagos plėvelei ant stiklo bei plėvelėms ant nanodalelių sluoksnių, kurie buvo suformuoti iš 5, 10 ir 15 nm Ag sluoksniu, užgarinto ant stiklo. Fluorescencijos spektrai bei fluorescencijos kinetikos pateikti 4.7. paveiksle.



**4.7. pav. Fluorescein dažo plėvelių ant nanodalelių sluoksnių, suformuotų iš 5, 10 ir 15 nm nusodinto sidabro, fluorescencijos spektrai ( $\lambda_{\text{ex}} = 470$  nm) (kairė) ir fluorescencijos kinetikos ties emisijos juostų maksimumais (dešinė)**

Iš fluorescencijos spektrų matome labai panašius rezultatus, kaip ir Uranin dažui: 5 nm Ag sluoksniu nanodalelių ir Fluorescein bandinys pasižymi stipriausia agregatų emisija, nors ilgabangėje spektro srityje juosta yra daug mažiau išplitusi nei Uranin bandiniui. Fluorescein plėvelė ant 10 nm Ag sluoksniu nanodalelių pasižymi mažesnio intensyvumo fluorescencija ir labiau išplitusiu spektru ilgabangėje srityje, o 15 nm Ag sluoksniu nanodalelėms su Fluorescein, kaip ir Uranin atveju, užregistruotas mažiau pasislinkęs spektras – bendra monomerų ir agregatų emisija. Visų aptartų dažo plėvelių ant nanodalelių sluoksnių fluorescencija gęsta greičiau, nei Fluorescein plėvelių be nanodalelių.

Šiam dažui taip pat buvo ištirtas agregatų formavimasis be sidabro nanodalelių bei jų sugertis ir fluorescencija, kai yra suformuojama stora plėvelė iš Fluorescein tirpalo lašo. Sugerties ir fluorescencijos spektrai bei fluorescencijos kinetikos pateikti 4.8. paveiksle. Iš spektrų matome panašius rezultatus, kaip ir Uranin dažui: formuojant storą plėvelę, sugerties spektras beveik nepakinta, tačiau iš fluorescencijos matome, kad susidaro agregatai, kurie emituoja dešimt kartų silpniau, lyginant su plona plėvele, suformuota sukimo-dengimo iš tirpalo metodu (nors šios plėvelės optinis tankis dešimt kartų mažesnis). Iš kinetikų stebime labai greitą agregatų fluorescencijos gesimą.



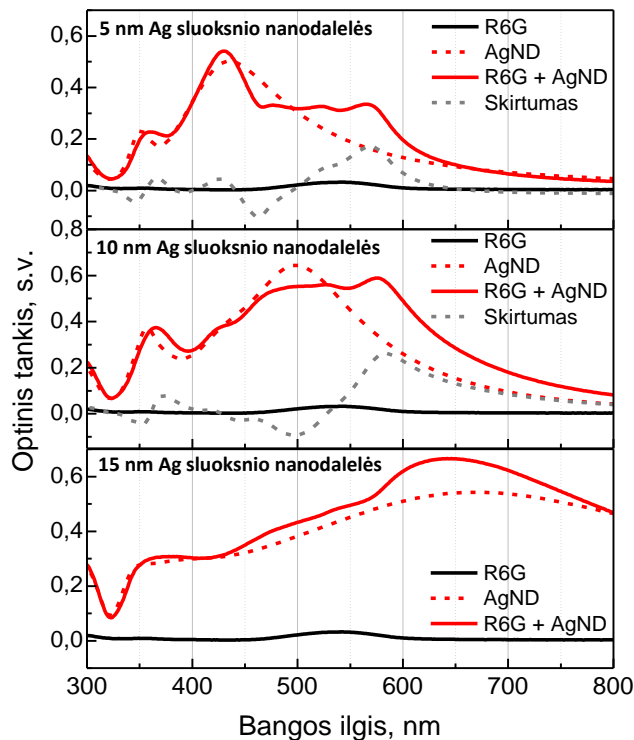
**4.8. pav. Fluorescein dažo plėvelių sugerties ir fluorescencijos spektrai (kairė) bei fluorescencijos kinetikos ties emisijos juostų maksimumais (dešinė): juoda linija – plona plėvelė, suformuota sukimo-dengimo iš tirpalo metodu, raudona linija – stora plėvelė, suformuota iš tirpalo lašo.**

**Bandiniai buvo žadinami su  $\lambda_{\text{ex}}= 470 \text{ nm}$**

#### **4.4. Sidabro nanodalelių sluoksnių įtaka Rhodamine 6G dažui**

##### **4.4.1. Rhodamine 6G sugertis**

Sugerties tyrimai atlikti R6G dažui ant nanodalelių sluoksnių, kurie buvo suformuoti iš 5, 10 ir 15 nm Ag sluoksnio, užgarinto ant stiklo (4.9. pav.). Kai ant nanodalelių yra padengiama R6G plėvelė, iš spektrų matome sudėtingesnius pokyčius, nei Uranin ir Fluorescein dažams. Naudojant 5 nm Ag sluoksnio nanodaleles, spektre matome atsirandančią papildomą juostą ties 480 nm. Taip pat stebime R6G juostų poslinkį į ilgabangę spektro pusę apie 20 nm bei šių juostų intensyvumo padidėjimą. Pakinta ir nanodalelių sugertis: juosta pasislenka į trumpabangę pusę apie 5 nm, jos intensyvumas truputį išauga, o plotis susiaurėja.



**4.9. pav. R6G plėvelių ant nanodalelių sluoksnių, suformuotų iš 5, 10 ir 15 nm nusodinto sidabro, sugerties spektrai: R6G – juoda linija, Ag nanodalelių (AgND) sluoksnis – raudona brūkšninė linija, R6G ir AgND sluoksnis – raudona išsiline linija, R6G ir AgND bei AgND spektrų skirtumas – pilka linija**

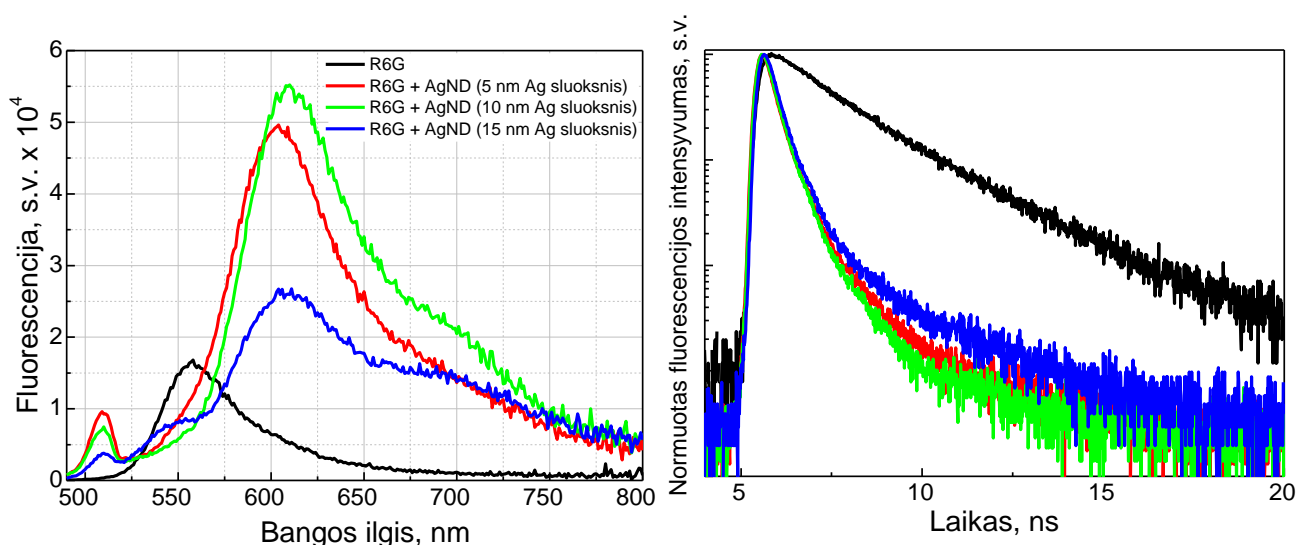
10 nm Ag sluoksnių nanodalelių bandiniui R6G juostos taip pat pasislenka į ilgabangę pusę apie 30 nm ir išauga jų intensyvumas. Spektre stebima ir labai silpnai išskiriama trečia juosta apie 500 nm, kur nanodalelių sugertis sumažėja ir šiek tiek pasislenka į trumpabangę pusę, kaip ir 5 nm Ag sluoksnių nanodalelių bandiniui. 15 nm Ag sluoksnių nanodalelių bandiniui plazmonų rezonanso juostos intensyvumas padidėja, kai yra užliejama R6G plėvelė. Taip pat stebimas nedidelis šios juostos polinkis į trumpabangę pusę ir jos susiaurėjimas. Matoma ir silpna R6G sugertis su nauja juosta ties 480 nm.

Remiantis kitų autorių tyrimų rezultatais, yra žinoma, kad monomerai plonose R6G plėvelėse sugeria ties 527 nm, dimerai – ties 500 nm, o aukštesnės eilės agregatai – ties 562 nm. Monomerų sugertis yra stebima, kai plėvelės optinis tankis yra mažiau už 0,025. Tada yra suformuojamas molekulių monosluoksnis ir nevyksta agregacija. Kai bandinio optinis tankis yra 0,025-0,14 – suformuojama iki dešimties monosluoksnių plėvelė ir vykstant agregacijai sugerties juosta slenkasi į 560 nm [62,63]. Šio eksperimento metu suformuotų R6G plėvelių optinis tankis yra apie 0,035, vadinasi yra sudaromi keli monosluoksniai ir vyksta dažo agregacija. R6G ant

nanodalelių sluoksnių sugerties juostos tarp 480 ir 580 nm rodo, kad formuojasi įvairios eilės agregatai (dimerai, trimerai ir t.t.).

#### 4.4.2. Rhodamine 6G fluorescencija

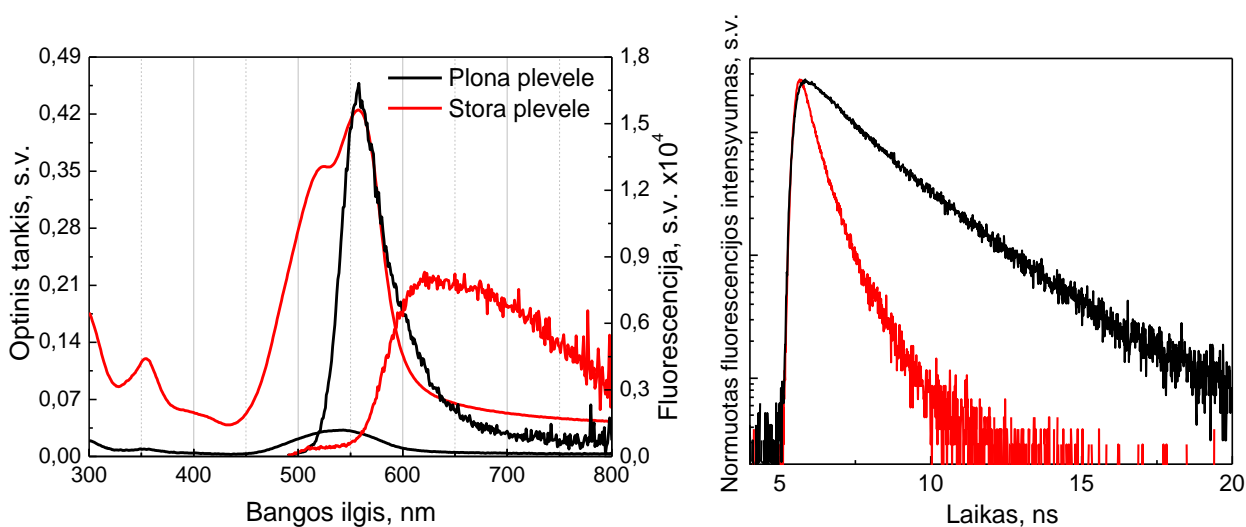
R6G dažui atliktas sidabro nanodalelių sluoksnių įtakos fluorescencijai ir fluorescencijos kinetikoms tyrimas. Fluorescencija matuota grynos R6G medžiagos plėvelei ant stiklo bei plėvelėms ant nanodalelių sluoksnių, kurie buvo suformuoti iš 5, 10 ir 15 nm Ag sluoksnio, užgarinto ant stiklo. Fluorescencijos spektrai bei fluorescencijos kinetikos pateikti 4.10. paveiksle.



**4.10. pav. R6G dažo plėvelių ant nanodalelių sluoksnių, suformuotų iš 5, 10 ir 15 nm nusodinto sidabro, fluorescencijos spektrai ( $\lambda_{\text{ex}}=470$  nm) (kairė) ir fluorescencijos kinetikos ties emisijos juostų maksimumais (dešinė)**

R6G dažui stebimi ryškiausi fluorescencijos spektro pokyčiai – visiems bandiniams su nanodalelėmis kinta fluorescencijos intensyvumas ir stipriai pakinta spektro forma. R6G dažui su 5 ir 10 nm Ag sluoksnių nanodalelėmis fluorescencijos intensyvumas yra daugiau nei tris kartus didesnis nei R6G plėvelei be nanodalelių. 15 nm Ag sluoksnio nanodalelių ir R6G bandinys taip pat pasižymi didesniu fluorescencijos intensyvumu nei R6G plėvelė. Visiems aptartiems bandiniams dažo fluorescencija pasislenka 45-50 nm į ilgabangę spektro pusę. Taip pat visi šie nanodalelių sluoksniai su R6G pasižymi silpna fluorescencijos juosta ties 500 nm ir intensyvia juosta ties 700 nm. Juostos ties 510 nm yra atsiradusios dėl nanodalelių sklaidos matavimo sistemoje.

R6G dažui buvo ištirtas agregatų formavimasis be nanodalelių bei jų sugertis ir fluorescencija, kai yra suformuojama stora plėvelė iš tirpalo lašo. Sugerties ir fluorescencijos spektrai bei fluorescencijos kinetikos pateikti 4.11. paveiksle. Iš spektrų matome panašius rezultatus, kaip ir Uranin bei Fluorescein dažams: plonos plėvelės (4.11. pav., juoda linija) optinis tankis apie 15 kartų mažesnis nei suformuotos iš lašo (4.11. pav., raudona linija), tačiau jos fluorescencija yra intensyvesnė. Taip pat matome, kad stipriai pakinta storos plėvelės spektras – fluorescencijos juosta pasislenka į ilgabangę spektro pusę apie 60 nm ir labai išplatėja. Kinetikose taip pat matome daug greitesnį fluorescencijos gesimą iš lašo suformuotai plėvelei. Šie rezultatai rodo agregatų formavimąsi storoje dažo plėvelėje ir silpną fluorescenciją, dėl greito nespindulinio gesimo.



**4.11. pav. R6G dažo plėvelių sugerties ir fluorescencijos spektrai (kairė) bei fluorescencijos kinetikos ties emisijos juostų maksimumais (dešinė): juoda linija – plona plėvelė, suformuota sukimo-dengimo iš tirpalo metodu, raudona linija – stora plėvelė, suformuota iš tirpalo lašo.**

**Bandiniai buvo žadinami su  $\lambda_{\text{ex}} = 470$  nm**

Remiantis kitų autorių pateiktais duomenimis, R6G plonomis plėvelėmis monomerai emituoja ties 550-555 nm, dimerai – ties 548 nm ir nuo 600 nm, o aukštesnės eilės agregatai pasižymi silpna emisija ties 650 nm [62,64]. Iš R6G plėvelės fluorescencijos (4.10. pav., juoda linija) matome, kad daugiausiai fluorescuoja monomerai ir dimerai: stebima intensyvi emisija ties 555 nm ir silpna juosta ties 600 nm. R6G bandiniai su nanodalelėmis pasižymi fluorescencija ties 550, 610 ir 700 nm – emituoja dimerai ir aukštesnės eilės agregatai.

Taigi ištyrus keturias medžiagas su nanodalelių sluoksniais, daug ryškesni sugerties ir fluorescencijos pokyčiai buvo pastebėti Uranin, Fluorescein ir R6G dažams nei RZ11 polimerui. Tai galėjo nulemti tiek cheminės medžiagų savybės, tiek optinės savybės. Visi aptarti dažai pasižymėjo sugertimi, kuri persikloja su nanodalelių plazmonų rezonanso juosta arba yra

paslinkta į ilgabangę pusę šios juostos atžvilgiu, o polimero sugertis buvo trumpabangėje pusėje ir silpnai persiklojo su plazmonų rezonansu. Visgi fluorescencijos sustiprinimas buvo pasiektas visoms medžiagoms su atitinkamais nanodalelių sluoksniais.

Visų dažų su 5 ir 10 nm Ag sluoksnio nanodalelėmis sugerties spektrai stipriai pakinta: pasikeičia tiek plazmonų rezonanso, tiek dažo sugerties juostos. Dažo sugerties skerspjūvis su nanodalelėmis pakinta, nes plazmoninis sustiprinimas priklauso nuo bangos ilgio, tačiau remiantis kitų autorių tyrimų rezultatais, yra žinoma, kad šis efektas negali sukelti sugerties juostų poslinkio [65]. Manoma, kad didžiausią įtaką daro ir dažo sugerties juostų poslinkį į ilgabangę pusę sukelia tai, jog metalo paviršius perturbuoja molekulių elektroninę struktūrą – dėl adsorbcijos ant nanodalelių yra modifikuojamas dažo vidinis poliarizuojamumas. Juostų intensyvumų pokyčiai gali būti sukelti ne tik plazmoninių sąveikų, bet ir dažo molekulių tarpusavio sąveikų [65].

Fluorescencijos tyrimai parodė, kad visų naudotų dažų molekulės ant plono Ag arba Ag nanodalelių sluoksnio suformuoja agregatus. Dažų galimybė agreguotis ant koloidinių metalo nanodalelių yra paremta elektrostatine trauka tarp joninių molekulių vienetų ir įkrautų koloidų. Tokia sąveika gali būti panaudojama neigiamo krūvio neorganinių medžiagų charakterizavimui, kuris yra paremtas dažų agregacija [66–68]. Fluorescencijos gesimo kinetikos kalbant apie kiekvieną dažą atskirai, visiems bandiniams skiriasi, nes kiekvienas molekulių darinys relaksuoja nepriklausomai su specifine gesimo sparta dėl daugelio gesimo kanalų [62,69].

Taip pat iš atliktų matavimų pastebime, kad stipriausia sąveika registruojama, kai lazerio spinduliuote sužadinama ne tik fluoroforų emisija, bet šviečiama ir į plazmonų rezonanso juostą. Tokiu atveju vyksta lokalaus lauko sustiprinimas, kuris nulemia fluorescencijos išaugimą [3]. Taigi galime daryti išvadą, kad sugerties ir fluorescencijos pokyčiams bei sustiprinimui pasiekti, svarbiausia yra nanodalelių dydis, fluoroforų sugerties ir fluorescencijos spektrų persiklojimas su nanodalelių plazmonų rezonanso juosta bei lazerio žadinimo bangos ilgis. Optimali plazmonų rezonanso maksimumo padėtis sustiprinimo efektui yra tarp fluoroforo sugerties ir fluorescencijos juostų maksimumų [3, 18].

## Pagrindiniai rezultatai ir išvados

- Atlikus sugerties tyrimus nustatyta, kad stipriausia sąveika tarp organinių medžiagų ir nanodalelių sluoksnio vyksta, kai medžiagos sugertis persikloja su plazmonų rezonanso juosta arba yra paslinkta į ilgabangę pusę šios juostos atžvilgiu. Tada stebimas organinių medžiagų sugerties sustiprinimas ir poslinkis į raudonąją spektro pusę, nes yra modifikuojamas molekulių vidinis poliarizuojamumas, kurį sukelia adsorbcija ant metalo nanodalelių.
- Kai sugerties sustiprinimo sąlygos neišpildomos, padengus organinės medžiagos sluoksnį ant nanodalelių, plazmonų rezonanso sugerties juosta pasislenka į ilgabangę spektro pusę ir jos intensyvumas išauga dėl daleles supančios aplinkos dielektrinės skvarbos padidėjimo.
- Atlikus fluorescencijos tyrimus nustatyta, kad padengus Uranin, Fluorescein ir Rhodamine 6G plėvelę ant plono sidabro sluoksnio bei ant nanodalelių sluoksnių, vyksta šių dažų agregacija dėl elektrostatinių sąveikų.
- Susiformavę Uranin, Fluorescein ar Rhodamine 6G agregatai beveik nefluorescuoja, tačiau 50-150 nm skersmens nanodalelių sluoksniai daug kartų sustiprina jų emisiją. Tada fluorescencijos kinetikos gęsta greičiau nei medžiagoms be nanodalelių. Šie rezultatai atitinka fluorescencijos sustiprinimą dėl plazmoninio efekto (sąveikaujant nanodalelėms su fluoroforais), kuris yra sukeltas sustiprintų laukų aplink metalo nanodaleles ir išaugusių spindulinio gesimo spartų.
- Stipriausia sąveika stebima, kai sužadunami ne tik fluoroforai, bet ir plazmonų rezonanso juosta. Šiuo atveju lokalaus lauko sustiprinimas nulemia ir fluorescencijos išaugimą. Taigi galime daryti išvadą, kad sugerties ir fluorescencijos pokyčiams bei sustiprinimui pasiekti, svarbiausia yra nanodalelių dydis, fluoroforų sugerties ir fluorescencijos spektrų persiklojimas su nanodalelių plazmonų rezonanso juosta bei lazerio žadinimo bangos ilgis.

## Literatūros sąrašas

- [1] X. Wang, F. He, X. Zhu, F. Tang, L. Li, Hybrid silver nanoparticle/conjugated polyelectrolyte nanocomposites exhibiting controllable metal-enhanced fluorescence., *Sci. Rep.* **4**, 4406 (2014).
- [2] A.V. Sorokin, A.A. Zabolotskii, N.V. Pereverzev, S.L. Ye, Y.V. Malyukin, A.I. Plekhanov, Plasmon Controlled Exciton Fluorescence of Molecular Aggregates, *J. Phys. Chem. C.* **118**, 7599–7605 (2014).
- [3] T. Ming, H. Chen, R. Jiang, Q. Li, J. Wang, Plasmon-controlled fluorescence: Beyond the intensity enhancement, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 191–202 (2012).
- [4] K. Aslan, M. Wu, J.R. Lakowicz, C.D. Geddes, Fluorescent core-shell Ag@SiO<sub>2</sub> nanocomposites for metal-enhanced fluorescence and single nanoparticle sensing platforms, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1524–1525 (2007).
- [5] W. Wu, L. Liu, Z. Dai, J. Liu, S. Yang, L. Zhou, et al., Low-Cost, Disposable, Flexible and Highly Reproducible Screen Printed SERS Substrates for the Detection of Various Chemicals, *Sci. Rep.* **5**, 10208 (2015).
- [6] C.W. Hsu, B. Zhen, W. Qiu, O. Shapira, B.G. DeLacy, J.D. Joannopoulos, et al., Transparent displays enabled by resonant nanoparticle scattering., *Nat. Commun.* **5**, 3152 (2014).
- [7] H. Tan, R. Santbergen, A.H.M. Smets, M. Zeman, Plasmonic light trapping in thin-film silicon solar cells with improved self-assembled silver nanoparticles., *Nano Lett.* **12**, 4070–6 (2012).
- [8] Y. Shi, X. Wang, W. Liu, T. Yang, R. Xu, F. Yang, Multilayer silver nanoparticles for light trapping in thin film solar cells, *J. Appl. Phys.* **113**, 176101 (2013).
- [9] K. Nakayama, K. Tanabe, H.A. Atwater, Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 121904 (2008).
- [10] S.D. Standridge, G.C. Schatz, J.T. Hupp, S.D. Standridge, G.C. Schatz, J.T. Hupp, Toward Plasmonic Solar Cells: Protection of Silver Nanoparticles via Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub>, *Langmuir* **25(5)**, 2596-2600 (2009).
- [11] W. Shi, Z. Ma, Amperometric glucose biosensor based on a triangular silver nanoprisms/chitosan composite film as immobilization matrix., *Biosens. Bioelectron.* **26**, 1098–1103 (2010).
- [12] M.D. Malinsky, K.L. Kelly, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1471–1482 (2001).
- [13] J.R.G. Navarro, M.H. V Werts, Resonant light scattering spectroscopy of gold, silver and gold-silver alloy nanoparticles and optical detection in microfluidic channels., *Analyst.* **138**, 583–92 (2013).
- [14] B. Abel, S. Coskun, M. Mohammed, R. Williams, H.E. Unalan, K. Aslan, Metal-Enhanced Fluorescence from Silver Nanowires with High Aspect Ratio on Glass Slides for Biosensing Applications, *J. Phys. Chem. C* **119(1)**, 675-684 (2015).
- [15] S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji, Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy, *RSC Adv.* **4**, 3974-3983 (2014).
- [16] S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji, Immobilized silver nanoparticles enhance contact killing and show highest efficacy: elucidation of the mechanism of bactericidal action of



silver, *Nanoscale*. **5**, 7328-7340 (2013).

- [17] P. Pallavicini, A. Taglietti, G. Dacarro, Y.A. Diaz-Fernandez, M. Galli, P. Grisoli, M. Patrini, G.S. De Magistris, R. Zanoni, Self-assembled monolayers of silver nanoparticles firmly grafted on glass surfaces: Low Ag<sup>+</sup> release for an efficient antibacterial activity, *J. Colloid Interface Sci.* **350**, 110-116 (2010).
- [18] Y. Chen, K. Munechika, D.S. Ginger, Dependence of fluorescence intensity on the spectral overlap between fluorophores and plasmon resonant single silver nanoparticles, *Nano Lett.* **7**(3), 690-696 (2007).
- [19] N.S. Basheer, B.R. Kumar, A. Kurian, S.D. George, Thermal lens probing of distant dependent fluorescence quenching of Rhodamine 6G by silver nanoparticles, *J. Lumin.* **137**, 225-229 (2013).
- [20] F. Tam, G.P. Goodrich, B.R. Johnson, N.J. Halas, Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence, *Nano Lett.* **7**, 496-501 (2007).
- [21] S. Irvani, H. Korbekandi, S.V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods, *Ras. Pharm. Sci.* **9**(6), 385-406 (2014).
- [22] M. Frankevičius, A. Gustainytė, R. Kondrotas, R. Juškėnas, M. Marcos, J.L. Serrano, R. Vaisnoras, V. Gulbinas, PPI-SA and PAMAM-SA dendrimers assisted synthesis of silver nanoparticles: structure, optical properties and stability, *J. Nanoparticle Res.* **16**, 2343 (2014).
- [23] X. Liu, D. Li, X. Sun, Z. Li, H. Song, H. Jiang, Tunable Dipole Surface Plasmon Resonances of Silver Nanoparticles by Cladding Dielectric Layers, *Sci. Rep.* **5**, 12555 (2015).
- [24] H. Atwater, A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nat. Mater.* **9**, 205-213 (2010).
- [25] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials* (William Andrew publishing, New York, 2004).
- [26] E. Moulin, J. Sukmanowski, P. Luo, R. Carius, F.X. Royer, H. Stiebig, Improved light absorption in thin-film silicon solar cells by integration of silver nanoparticles, *J. Non. Cryst. Solids.* **354**, 2488-2491 (2008).
- [27] F. Beck, A. Polman, K. Catchpole, Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons, *J. Appl. Phys.* **105**, 114310 (2009).
- [28] S. Pillai, K. Catchpole, Surface plasmon enhanced silicon solar cells, *J. Appl. Phys.* **101**, 093105 (2007).
- [29] M.I. Stockman, Nanoplasmonics: past, present, and glimpse, *Nano Lett.* **11**, 4309-4313 (2011).
- [30] J. Zhao, L. Jensen, J. Sung, S. Zou, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, Interaction of plasmon and molecular resonances for rhodamine 6G adsorbed on silver nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7647-7656 (2007).
- [31] D.V. Guzatov, S.V. Vaschenko, V.V. Stankevich, A.Y. Lunevich, Y.F. Glukhov, S.V. Gaponenko, Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: Theory, modeling, and experiment, *J. Phys. Chem. C.* **116**, 10723-10733 (2012).
- [32] J.R. Lakowicz, K. Ray, M. Chowdhury, H. Szmecinski, Y. Fu, J. Zhang, K. Nowaczyk, Plasmon-controlled fluorescence: a new paradigm in fluorescence spectroscopy, *Analyst.* **133**, 1308-1346 (2008).
- [33] J.N. Silva, J. Saade, P.M.A. Farias, E.H.L. Falcão, Colloidal Synthesis of Silver

- Nanoprisms in Aqueous Medium: Influence of Chemical Compounds in UV/Vis Absorption Spectra, *Advances in Nanoparticles* **2**, 217–222 (2013).
- [34] T. Tsuji, T. Mizuki, S. Ozono, M. Tsuji, Laser-induced silver nanocrystal formation in polyvinylpyrrolidone solutions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **206**, 134-139 (2009).
- [35] Z.S. Pillai, P.V. Kamat, What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method?, *J. Phys. Chem. B.* **108**, 945-951 (2004).
- [36] M.U. Rashid, K.H. Bhuiyan, M.E. Quayum, Synthesis of Silver Nano Particles (Ag-NPs) and their uses for Quantitative Analysis of Vitamin C Tablets, *Dhaka Univ. J. Pharm. Sci.* **12**, 29-33 (2013).
- [37] J.P. Abid, W. Wark, P.F. Brevet, H.H. Girault, Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation, *Chem. Commun.*, 792-793 (2002).
- [38] R. Jin, Y.C. Cao, E. Hao, G.S. Me, G.C. Schatz, C.A. Mirkin, Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation, *Nature* **425**, 487-490 (2004).
- [39] S. Eustis, G. Krylova, A. Eremenko, N. Smirnova, A.W. Schill, M. El-Sayed, Growth and fragmentation of silver nanoparticles in their synthesis with a fs laser and CW light by photo-sensitization with benzophenone, *Photochem. Photobiol. Sci.* **4**, 154-159 (2005).
- [40] C.H. Bae, S.H. Nam, S.M. Park, Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution, *Appl. Surf. Sci.* **197-198**, 628-634 (2002).
- [41] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size, *Appl. Surf. Sci.* **202**, 80-85 (2002).
- [42] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant, *J. Phys. Chem. B* **105**(22), 5114-5120 (2001).
- [43] L.C. Courrol, F.R. de Oliveira Silva, L. Gomes, A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **305**, 54-57 (2007).
- [44] T. Tsuji, T. Kakita, M. Tsuji, Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water, *Appl. Surf. Sci.* **206**, 314-320 (2003).
- [45] T. Tsuji, D.H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 5224-5230 (2008).
- [46] J.Y. Song, B.S. Kim, Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts, *Bioprocess Biosyst. Eng.* **32**, 79-84 (2009).
- [47] J. Lin, H. Lan, W. Zheng, Y. Qu, F. Lai, Silver Nanoparticles Films Deposited on Aao Templates By Thermal Evaporation for Surface-Enhanced Raman Scattering of R6G, *NANO* **7**(6), 1250048 (2012).
- [48] C.D. Geddes, *Metal-enhanced fluorescence* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2013).
- [49] M. Thomas, J.J. Greffet, R. Carminati, J.R. Arias-Gonzalez, Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3863 (2004).
- [50] J.Z. Zhang, *Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials* (World Scientific Publishing, Singapore, 2014).
- [51] N.V. Tkachenko, *Optical Spectroscopy*, (Elsevier, Amsterdam, 2006).
- [52] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, Maryland, 2006).
- [53] Vidmantas Gulbinas, *Šviesos sukelti molekuliniai vyksmai ir jų lazerinė spektroskopija* (Leidykla TEV, Vilnius, 2008).

- [54] Y. Battie, N. Destouches, Optical properties of silver nanoparticles thermally grown in a mesostructured hybrid silica film, *Opt. Mater.* **1**, 404-409 (2011).
- [55] C.F. Guo, T. Sun, F. Cao, Q. Liu, Z. Ren, Metallic nanostructures for light trapping in energy-harvesting devices, *Light Sci. Appl.* **3**, 116 (2014).
- [56] A.S. Grijalva, R.H. Urbina, J.F.R. Silva, M.Á. Borja, F.F.C. Barraza, A.P. Amarillas, Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol, *Phys. E* **27**, 104-112 (2005).
- [57] D.E. Markov, P.W.M. Blom, Migration-assisted energy transfer at conjugated polymer/metal interfaces, *Phys. Rev. B* **27**, 161401(R) (2005).
- [58] J. Yang, F. Zhang, Y. Chen, S. Qian, P. Hu, W. Li, Core-shell Ag@SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> mesoporous nanocarriers for metal-enhanced fluorescence, *Chem. Commun.* **47**, 11618-11620 (2011).
- [59] J.M.B. Hedges, S.H. Greenspan, J.A. Kean, M.A. Mccarron, M.L. Mendonca, K.L. Wustholz, Plasmon-enhanced fluorescence of dyes on silica-coated silver nanoparticles: A single-nanoparticle spectroscopy study, *Chem. Phys. Lett.* **635**, 328-333 (2015).
- [60] D. Cheng, Q.H. Xu, Separation distance dependent fluorescence enhancement of fluorescein isothiocyanate by silver nanoparticles., *Chem. Commun. (Camb)*, 248-250 (2007).
- [61] J.B. Khurgin, G. Sun, R.A. Soref, Practical limits of absorption enhancement near metal nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 1-4 (2009).
- [62] M. Chapman, M. Mullen, E. Novoa-Ortega, M. Alhasani, J.F. Elman, W.B. Euler, Structural Evolution of Ultrathin Films of Rhodamine 6G on Glass, *J. Phys. Chem. C.* **120**, 8289-8297 (2016).
- [63] M. Fedoseeva, R. Letrun, E. Vauthey, Excited-state dynamics of rhodamine 6G in aqueous solution and at the dodecane/water interface, *J. Phys. Chem. B.* **118**, 5184-5193 (2014).
- [64] R. Sasai, N. Iyi, T. Fujita, F. Lo, V. Marti, Luminescence Properties of Rhodamine 6G Intercalated in Surfactant/Clay Hybrid Thin Solid Films, *Langmuir* **20**, 4715-4719 (2004).
- [65] B.L. Darby, B. Auguie, M. Meyer, A.E. Pantoja, E.C. Le Ru, Modified optical absorption of molecules on metallic nanoparticles at sub-monolayer coverage, *Nat. Photonics.* **10**, 40-45 (2015).
- [66] M. Lofaj, I. Valent, J. Bujdak, Mechanism of rhodamine 6G molecular aggregation in montmorillonite colloid, *Cent. Eur. J. Chem.* **11**, 1606-1619 (2013).
- [67] A. Vujačić, V. Vasić, M. Dramićanin, S.P. Sovilj, N. Bibić, J. Hranisavljevic, et al., Kinetics of J-Aggregate Formation on the Surface of Au Nanoparticle Colloids, *J. Phys. Chem. C.* **116**, 4655-4661 (2012).
- [68] B.B. Laban, V. Vodnik, A. Vujačić, S.P. Sovilj, A.B. Jokić, V. Vasić, Spectroscopic and fluorescence properties of silver-dye composite nanoparticles, *Russ. J. Phys. Chem. A.* **87**, 2219-2224 (2013).
- [69] B. Laban, V. Vodnik, M. Dramićanin, M. Novaković, N. Bibić, S.P. Sovilj, et al., Mechanism and Kinetics of J-Aggregation of Thiocyanine Dye in the Presence of Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* **118**, 23393-23401 (2014).

## Santrauka

Simona Streckaitė

### Sidabro nanodalelių formavimas ir jų įtaka organinių medžiagų optinėms savybėms

Metalų nanodalelės ir nanostruktūrizuotos metalų plėvelės sužadintos elektromagnetine spinduliuote pasižymi kolektyvinėmis laidumo juostos elektronų osciliacijomis – lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu, kuris suteikia šioms medžiagoms įdomių ir įvairiai pritaikomų optinių savybių. Norint optimaliai panaudoti metalų nanostruktūras, pasitelkiant unikalius jų sukeltus efektus, svarbu suprasti nanodalelių ir fluoroforų sąveikos spektrinių savybių priklausomybę nuo individualių jų savybių.

**Šio darbo tikslas:** suformuoti sidabro nanodaleles ir ištirti jų įtaką stipriai fluorescuojančių organinių dažų Uranin, Fluorescein, Rhodamine 6G (R6G) bei silpnai fluorescuojančio konjuguoto polimero RZ11 optinėms savybėms.

Sidabro nanodalelės buvo formuojamos dviem būdais: naudojant cheminę sintezę bei terminio garinimo ir atkaitinimo metodą. Tyrimai buvo atliekami naudojant stacionariąją bei laikinės skyros sugerties ir fluorescencijos spektroskopiją.

Atlikus sugerties tyrimus nustatyta, kad stipriausia sąveika tarp organinių medžiagų ir nanodalelių sluoksnio vyksta, kai medžiagos sugertis persikloja su plazmonų rezonanso juosta arba yra paslinkta į ilgabangę pusę šios juostos atžvilgiu. Tada stebimas organinių medžiagų sugerties sustiprinimas ir poslinkis į raudonąją spektro pusę, nes yra modifikuojamas molekulių vidinis poliarizuojamumas, kurį sukelia adsorbcija ant metalo nanodalelių. Kai sugerties sustiprinimo sąlygos neišpildomos, padengus organinės medžiagos sluoksnį ant nanodalelių, plazmonų rezonanso sugerties juosta pasislenka į ilgabangę spektro pusę ir jos intensyvumas išauga dėl daleles supančios aplinkos dielektrinės skvarbos padidėjimo.

Atlikus fluorescencijos tyrimus nustatyta, kad padengus Uranin, Fluorescein ir R6G plėvelę ant plono sidabro sluoksnio bei ant nanodalelių sluoksnių, vyksta šių dažų agregacija dėl elektrostatinių sąveikų. Susiformavę Uranin, Fluorescein ar R6G agregatai beveik nefluorescuoja, tačiau 50-150 nm skersmens nanodalelių sluoksniai daug kartų sustiprina jų emisiją. Tada fluorescencijos kinetikos gęsta greičiau nei medžiagoms be nanodalelių. Šie rezultatai atitinka fluorescencijos sustiprinimą dėl plazmoninio efekto (sąveikaujant nanodalelėms su fluoroforais), kuris yra sukeltas sustiprintų laukų aplink metalo nanodaleles ir išaugusių spindulinio gesimo spartų.

Stipriausia sąveika stebima, kai sužadunami ne tik fluoroforai, bet ir plazmonų rezonanso juosta. Šiuo atveju lokalaus lauko sustiprinimas nulemia ir fluorescencijos išaugimą. Taigi galime daryti išvadą, kad sugerties ir fluorescencijos pokyčiams bei sustiprinimui pasiekti, svarbiausia yra nanodalelių dydis, fluoroforų sugerties ir fluorescencijos spektrų persiklojimas su nanodalelių plazmonų rezonanso juosta bei lazerio žadinimo bangos ilgis.

## Summary

Simona Streckaitė

### Formation of Silver Nanoparticles and Their Influence on Optical Properties of Organic Materials

Metal nanoparticles and nanostructured metal films excited by electromagnetic radiation exhibit collective oscillations of their conduction electrons, known as localized surface plasmon resonance (LSPR), that give these materials a number of useful optical properties. For optimized applications of these metal nanostructures and their unique features, it is important to understand the dependence of spectral properties of metal-fluorophore complex on their individual optical behaviour.

**In this work**, silver nanoparticles were formed and their influence on optical properties of highly fluorescent organic dyes Uranin, Fluorescein, Rhodamine 6G (R6G) and weakly fluorescent conjugated polymer RZ11 was investigated.

Spherical AgNPs were formed by using two methods: chemical synthesis and thermal evaporation and annealing. AgNPs and organic materials were studied by using steady-state and time-resolved absorption and fluorescence spectroscopy.

Steady-state absorption spectra showed strongest interaction between fluorophores and AgNPs occurring, when absorption spectrum of organic material overlaps with plasmon resonance band or when it is redshifted compared to plasmon resonance. In this case enhanced and redshifted absorption of fluorophores is observed due to intrinsic polarizability modifications when molecules are adsorbed on metal nanoparticles. If these enhancement conditions are not accomplished, plasmon resonance band redshifts and its intensity increases because of increased dielectric constant of the surrounding environment when organic material is covered.

Fluorescence studies revealed aggregation process occurring for Uranin, Fluorescein and R6G when film of the particular dye is covered on thin layer of silver or on nanoparticles. This aggregation seems to be caused by electrostatic interactions. Formed aggregates possess very weak fluorescence, however layers of 50-150 nm diameter nanoparticles strongly enhance their emission. Fluorescence decay kinetics for these samples possess faster decay times than for the samples without nanoparticles. These results indicate fluorescence enhancement effect due to enhanced and confined local electromagnetic fields near the surface of metal nanoparticles and increased radiative decay times.

Strongest interaction is observed when excitation light matches absorption of fluorophore as well as plasmon resonance band. In this situation, local field enhancement causes increased fluorescence intensity. From these results we can conclude, that for achieving absorption and fluorescence changes or enhancement, absorption and fluorescence spectra of fluorophore and plasmon resonance overlap must be ensured and size of the nanoparticles and wavelength of the excitation light is of great importance too.

## Priedas

### Mokslinių pasiekimų sąrašas (2015-2016 m.)

#### Conferences and Schools, where Master's research was presented:

##### Proceedings:

1. **S. Streckaitė**, D. Peckus, R. Augulis, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius and V. Gulbinas, *Synthesis of Metal Nanoparticles and Their Influence on Fluorescence of Organic Materials*, 11th International Conference *Interaction of Radiation with Solids 2015*, September 23-25, 2015, Minsk, Belarus, 175-177 p. ([http://elib.bsu.by/bitstream/123456789/120235/1/Simona\\_Streckaite.pdf](http://elib.bsu.by/bitstream/123456789/120235/1/Simona_Streckaite.pdf))

##### Conferences-Schools:

1. **S. Streckaitė**, D. Peckus, R. Augulis, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius and V. Gulbinas, *Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Influence on Fluorescence of Organic Compounds*, 17th International Conference-School *Advanced Materials and Technologies 2015*, August 27-31, 2015, Palanga, Lithuania, 62 p. (poster presentation)

##### Conferences:

1. **S. Streckaitė**, D. Peckus, R. Augulis, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius and V. Gulbinas, *Influence of Silver Nanoparticles on Optical Properties of Organic Dyes*, *New Year's Physics Conference LTφ2015*, January 2-3, 2015, Vilnius, Lithuania, 66 p. (poster presentation)

2. **S. Streckaitė**, D. Peckus, R. Augulis, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius and V. Gulbinas, *Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Influence on Optical Properties of Organic Dyes*, International Students Conference *Open Readings 2015*, March 24-27, 2015, Vilnius, Lithuania, 108 p. (poster presentation)

3. **S. Streckaitė**, D. Peckus, R. Augulis, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius and V. Gulbinas, *Synthesis of Metal Nanoparticles and Their Influence on Optical Properties of Organic Dyes*, 7th International Conference *Sviridov Readings 2015*, April 7-11, 2015, Minsk, Belarus, 54 p. (poster presentation)

4. **S. Streckaitė**, D. Peckus, R. Augulis, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius and V. Gulbinas, *Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Influence on Fluorescence of Organic Materials*, *41th National Physics Conference of Lithuania*, June 17-19, 2015, Vilnius, Lithuania, 217 p. (poster presentation)

5. **S. Streckaitė**, D. Peckus, R. Augulis, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius and V. Gulbinas, *Influence of Silver Nanoparticles on Fluorescence of Organic Materials*, International Conference *Light in Nanoscience and Nanotechnology 2015*, October 19-22, 2015, Hisar, Bulgaria, 94 p. (poster presentation, best poster award)

6. **S. Streckaitė**, M. Franckevičius, D. Peckus, V. Gulbinas, *Formation of Silver Nanoparticles and Their Influence on Optical Properties of Organic Materials*, International Students Conference *Open Readings 2016*, March 15-18, 2016, Vilnius, Lithuania, 264 p. (poster presentation)

7. **S. Streckaitė**, M. Franckevičius, D. Peckus, V. Gulbinas, *Formation of Silver Nanoparticles and Their Influence on Fluorescence of Organic Materials*, International Conference *Chemistry & Chemical Technology 2016*, April 28-29, 2016, Vilnius, Lithuania, 156 p. (poster presentation)

##### Other publications:

1. **Simona Streckaite**, Renata Karpicz, Alytis Gruodis, Wim Dehaen, Sven Van Snick, Mindaugas Kirkus, Saulius Grigalevicius, Juozas V. Grazulevicius, Vidmantas Gulbinas, *Fluorescence quenching of indolo[3,2-b]carbazole compounds by conformational motions of attached substituents*, journal *Dyes and Pigments* (accepted for publication)



**Other conferences:**

1. International Conference *SPIE. PHOTONICS WEST*, February 13-18, 2016, San Francisco, United States of America (presentation and representation of Student chapter of Vilnius University at the meeting of all student chapters from all over the world, conference and workshop attendance)
2. **S. Streckaite**, R. Karpicz, A. Gruodis, S. Grigalevicius, V. Gulbinas, *Fluorescence Quenching of Indolo[3,2-B]Carbazole Compounds by Conformational Motions of Attached Substituents*, International Students Conference *Open Readings 2016*, March 15-18, 2016, Vilnius, Lithuania, 65 p. (oral presentation)
3. **S. Streckaite**, R. Karpicz, A. Gruodis, S. Grigalevicius, V. Gulbinas, *Fluorescence Quenching of Indolo[3,2-B]Carbazole Compounds by Conformational Motions of Attached Substituents*, International Conference *Chemistry & Chemical Technology 2016*, April 28-29, 2016, Vilnius, Lithuania, 161 p. (poster presentation)