



Emisní a absorpční spektra nanočástic kovů a jejich slitin

Diplomová práce

Bc. Svatava Polsterová

Vedoucí práce: doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc. Brno 2013

Bibliografický záznam

Autor:	Bc. Svatava Polsterová Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Ústav chemie	
Název práce:	Emisní a absorpční spektra nanočástic kovů a jejich slitin	
Studijní program:	Chemie	
Studijní obor:	Fyzikální chemie	
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc.	
Akademický rok:	2012/2013	
Počet stran:	47	
Klíčová slova:	Plasmonový efekt; Fotoluminiscence; Nanotečky; Nanočástice Zetapotenciál; DLS; Absorpce; Emise; Koloidní suspenze	

Bibliographic Entry

Author:	Bc. Svatava Polsterová Faculty of Science, Masaryk University Department of Chemistry			
Title of Thesis:	Emission and absorption spectras of the metal and alloy nanoparticles			
Degree Programme:	Chemistry			
Field of Study:	Physical Chemistry			
Supervisor:	doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc.			
Academic Year:	2012/2013			
Number of Pages:	47			
Keywords:	Plasmon effect; Photoluminiscence; Nanodots; Nanopar- ticles; Zetapotential; DLS; Absorption; Emmision; Collodial suspension			

Abstrakt

V této diplomové práci se věnujeme měření excitace a emise a charakterizaci nanomateriálu ve vodném prostředí. Velká pozornost je dána lokalizované povrchové plasmonové resonanci. Vlnová délka excitačního či emisního maxima závisí na velikosti, tvaru a materiálu částice. Částice byly zkoumány absorpční, fluorescenční spektroskopií, měřením dynamického rozptylu světla a elektroforeticky rozptýleného světla.

Abstract

In this thesis we study excitation a emission spectra and characterization of nanomaterials in the aqueous solutions. Main attention is given to localised surface plasmon resonance. The waveleight of excitation maximum depends on the size, shape and material of particles. Particles were investigated by means of absorption and fluorescence spectroscopy, measuring of dynamic light scattering and electroforetic light scattering.



Masarykova univerzita v Brně



Přírodovědecká fakulta

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	1	Bc. Svatava Župková
Studijní program	:	PřF N-CH Chemie
Studijní obor	:	PřF FCHE Fyzikální chemie

Ředitel Ústavu chemie PřF MU Vám ve smyslu Studijního a zkušebního řádu MU určuje diplomovou práci s tématem:

Emisní a absopční spektra nanočástic kovů a jejich slitin

Zásady pro vypracování:

Cílem práce je studium vodných a ogranických suspenzí a roztoků nanočástic kovů (zejména Ag) a jejich slitin. Práce bude vycházet ze syntézy nanočástic, které budou zkoumány měřením emisních a absopčních spekter. Charakterizace vzorků bude provedena vhodnými fyzikálně-chemickými metodami. Pro stanovení velikosti nanočástic bude použita metoda DLS, která bude doplněna o měření zeta potenciálu. Výsledky budou porovnány s výstupy elektronové mikroskopie. Součástí práce bude i posouzení možného výskytu plasmonového efektu.

Literatura : P W Atkins W Peter Evzi

P.W.Atkins, W. Peter, Fyzikální chemie, 1998, Oxford univerzity http://cs.wikipedia.org/wiki/St%C5%99%C3%ADbro http://www.nanocon.cz/data/nanocon2009/sbornik/Lists/Papers/008.pdf

Vedoucí diplomové práce Datum zadání diplomové práce Datum odevzdání diplomové práce

: doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc.
: únor 2012
: duben 2013 (bude upřesněno)

doc. Mgr. Marek Nečas, Ph.D. zástupce ředitele Ústavu chemie pro věci pedagogické

V Brně dne 21.2.2012

Podpis studenta

di phona!

Zadání diplomové práce převzal dne:

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat skupině docentky Trnkové zejména Ivetě Pilařové, za měření absorpčních spekter, dále skupině skupině docenta Lubala, Mendelově univerzitě za poskytnutí vzorku a Jiřímu Buršíkovi za snímky z elektronového mikroskopu. Dále bych chtěla poděkovat za finanční podporu COST MP0903 (LD11046) a CEITEC MU (CZ.1.05/1.1.00/02.0068).

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracovala samostatně s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

Brno 17. května 2013

Bc. Svatava Polsterová

Obsah

Úvod				
Přehled použitého značení				
Kapito	la 1. Vlastnosti použitých nanočástic	1		
1.1	Optické vlastnosti	1		
	1.1.1 Plasmonový efekt	1		
	1.1.2 Fluorescence nanomateriálů	4		
Kapito	la 2. Analytické metody	6		
2.1	Molekulová Absorpční spektroskopie	6		
	2.1.1 Absorpce	7		
	2.1.2 Lambert-Beerův zákon	8		
	2.1.3 Franck-Condonův princip	8		
	2.1.4 Využití molekulové absorpční spektroskopie	8		
2.2	Fluorescenční spektroskopie	8		
	2.2.1 Fluorescence	8		
	2.2.2 Charakteristiky fluorescenční emise	9		
	2.2.3 Využití fluorescenční spektroskopie	10		
2.3	DLS	11		
	2.3.1 Statický rozptyl světla	11		
	2.3.2 Dynamický rozptyl světla (DLS)	12		
	2.3.3 Brownův pohyb	13		
	2.3.4 Hydrodynamický obal	14		
	2.3.5 Časově korelační křivka	14		
	2.3.6 Vliv tvaru a velikosti částic	15		
	2.3.7 Použití DLS	15		
2.4	Zetapotenciál	15		
	2.4.1 Měření zetapotenciálu	16		
	2.4.2 Povrchový potenciál částice	17		
	2.4.3 Modely elektrické dvojvrstvy	17		
	2.4.4 Elektroforetická pohyblivost	18		
	2.4.5 Stabilita roztoku	19		
	2.4.6 Vliv pH na zetapotenciál	19		

	2.4.7 Využití Zetapotenciálu	20
Kapito	la 3. Experimentální část	21
3.1	Stříbrné částice	21
3.2	Zlaté částice	24
	3.2.1 Zlaté částice vzorek 1	24
	3.2.2 Zlaté částice vzorek 2	26
	3.2.3 Zlaté částice vzorek 3	28
3.3	Kvantové tečky	30
	3.3.1 Kvantové tečky vzorek 1	30
	3.3.2 Kvantové tečky vzorek 2	33
	3.3.3 Kvantové tečky vzorek 3	35
	3.3.4 Kvantové tečky vzorek 4	36
	3.3.5 Kvantové tečky vzorek 5	40
Diskuz	Diskuze	
Závěr		45

Úvod

V posledních desetiletích vzrůstá použití kovových nanočástic a kvantových teček. Nanočástice se staly nedílnou součástí každodenního života. Při redukci velikosti se mění vlastnosti látky například vyšší tvrdost, optoelektronické vlastnosti, zvětšuje se poměr povrchu vůci objemu a zvyšuje se chemická aktivita. Jedny z nejzajímavějších jsou optické vlastnosti. Kovové částice a nanotečky jsou často používány jako optické senzory v průmyslu, zdravotnictví, či v chemii. Senzory z těchto materiálů jsou citlivé už pro jednotky či desítky molekul. Zlaté a stříbrné částice se často používají jako antimikrobiální složka v nejrůznějších materiálech.

Tato práce se zabývá hlavně porozuměním optickým jevům hlavně lokalizované povrchové plasmonové resonanci a fluorescenci částic. Pozorování těchto jevů se neobejde bez charakterizace velikosti a stability nanočástic v závislosti na pH.

Přehled použitého značení

NPs	Nanočástice
AgNPs	Stříbrné nanočástice
AuNPs	Zlaté nanočástice
Zetasizer	Zetasizer Nano ZS
PCS	Photon correlation spectroscopy
QELS	Quasi-elastic light scattering
DLS	Dynamic Light Scatering (Dynamický rozptyl světla)
ELS	Electrophoretic Light Scattering
ζ	Zetapotenciál
IEP	Isoelektrický bod
SPR	Povrchová plasmonová rezonance
LSPR	Lokalizovana povrchová plasmonová resonance

Kapitola 1

Vlastnosti použitých nanočástic

1.1 Optické vlastnosti

Jedním z nejjednodušších nedestruktivních způsobů, jak zkoumat hmotu, je nechat ji interagovat s elektromagnetickým zářením. Hmota o velikosti, se kterou se obvykle dostáváme do kontaktu (bulk) je mnohonásobně větší než vlnová délka dopadajícího elektromagnetického záření. Při zmenšování částic se mění poměr částice ku vlnové délce. V pozorovaných koloidních roztocích se velikost nanočástic pohybuje do 100 nm (vlnová délka viditelného záření je od 400 do 750 nm). V takovém případě může docházet k jiným dějů například různé oscilace, tunelové jevy, absorpce a luminiscence.

Tato část je zaměřena na plasmonovou rezonanci na nanočásticích, fluorescenci kovů, jejich slitin a nanoteček.

1.1.1 Plasmonový efekt

Lokalizovaná povrchová plasmonová rezonance (LSPR = Localised surface plasmon resonance) je optický jev způsobený společnou excitací elektronů ve vodivém pásu. K oscilaci elektronů dochází ve viditelné až blízké infračervené oblasti. Vlnová délka plasmonu závisí na tvaru i velikosti částic a prostředí, ve kterém se částice nachází.

U zlatých, stříbrných a měděných nanočástic dochází, na rozdíl od bulku, k výrazné resonanční absorpci a rozptylu světla ve viditelné oblasti spektra. Elektrony v elektromagnetickém poli nerelaxují jako u bulku, ale výrazně oscilují.

Plasmonový efekt vychází z interakce mezi elektromagnetickým zářením a vodivým materiálem. Podle Drudeho modelu jsou volné elektrony ve vodivostním pásu brány jako elektronový plyn s hustotou zhruba $10^{23} cm^{-3}$. Plasmonová frekvence ω_p , pro bulk a tenké filmy, je dána vztahem 1.1, kde σ_p je vodivost, ε_0 dielektrická konstanta a τ je relaxační čas (tj. střední volný čas mezi srážkami elektronů s ionty), n elektronová hustota, e je náboj elektronu, m je hmotnost volných elektronů a ε_0 je permitivita vakua.[2]

$$\omega_p^2 = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \tau} = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \tag{1.1}$$

Dielektrická konstanta kovu rozhoduje o interakci se svetlem. Dielektrická konstanta $\varepsilon(\omega)$ je popsána jako funkce plasmonové frekvence, jak je vidět v rovnici 1.2.



Obr. 1.1: Na obrázku jsou zobrazené a) povrchová plasmonová resonance SPR na tenké vrstvě a b) lokalizovaný povrchový plasmon LSPR objevující se na nanočásticích. Obrázek je z [1].

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{1.2}$$

Když je frekvence dopadajícího světla menší než plasmonová frekvence, dielektrická konstanta je záporná a dochází k odrazu světla. Pokud je frekvence záření stejná jako plasmonová frekvence, dochází k oscilaci elektronů. Pokud je frekvence dopadajícího světla vetší než plasmonová frekvence, světlo se šíří dál materiálem.

Pro popis lokalizované povrchové plasmonové resonance (LSPR) na kulové částici se nejčastěji používá Mieova teorie. Tato teorie je použitelná hlavně pro částice menší než je vlnová délka dopadajícího záření, dobře funguje do velikosti 100 nm. Intenzitu absorpce definuje relativní průřez částice, který je popsán podle Mieovy teorie v rovnici 1.3.



Obr. 1.2: Kladná a záporná polarizace atomu je jak vidíme na obrázku způsobena excitacemi uvnitř pásů d a sp. Obrázek je použitý z [3].

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 N_A a^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln(10)} \left[\frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + \chi \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2} \right]$$
(1.3)

kde

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \tag{1.4}$$

V rovnici je N_A povrchová hustota, ε_m je dielektrická konstanta media kolem částice, ε_i a ε_r imaginární a reálná složka dielektrické konstanty, a je poloměr částice, λ je vlnová délka dopadajícího světla a faktor χ popisuje tvar (pro kulovou částici se χ rovná 2, pro nanodrátek může mít i hodnotu 20).[2][1]

U SPR (surface plasmon resonance) se plasmonová vlna šíří po povrchu desítky až stovky mikrometrů u LSPR plasmon osciluje kolem částice, jak vidíme na obr 1.1.[1] U LSPR umožňuje zakřivení povrchu částice efektivní obnovování síly k pohybu elektronů a vytvoření oscilace. Pokud je částice mnohem menší než vlnová délka dopadajícího světla, harmonická oscilace je téměř konstantní v celém objemu. Důsledkem tohoto jevu je možnost vyvolat oscilaci přímým ozářením.[3]

Změny frekvencí LSPR u látek o stejném složení jsou zapříčiněny tlumením energie vyvolaném jinou velikostí, jiným tvarem částice (obrázek 1.3) nebo interakcí mezi částicemi.[3]

Plasmonová frekvence je definovaná vzdáleností mezi nabitými plasmonovými stavy (obrázek 1.2), které jsou závislé na velikosti částice. Čím větší rozkmit plazmonu, tím menší je obnovitelnost hybné síly elektronů. To znamená vetší ztráty energie a nižší rezonanční frekvenci.

Lokalizovaný plasmon může být zhášen absorpcí světla (buď samotnou částicí nebo jejím okolím).

Dalším rozměrem charakterizující plasmonový peak je spektrální šířka Γ plasmonu je dána časem, který částice stráví mezi dvěma fázemi T.



Obr. 1.3: Na obrázku je zobrazena závislost změn LSPR na tvaru při stejném největším rozměru

$$\Gamma = \frac{2\hbar}{T} \tag{1.5}$$

Plasmonový jev v sobě nese informaci o složení nanočástice, struktuře a tvaru částice i interakci mezi částicemi. Umožňuje nám studovat stabilitu částic, průběh reakcí, depozici částic, rozpouštění látek, dějů, které vedou ke změnám ve struktuře, velikosti, a tím pádem i optickým změnám.[3]

1.1.2 Fluorescence nanomateriálů

Nanočástice představují model konečné potenciálové jámy. Fluorescence částic záleží na složení a velikosti NPs.

Luminiscence vodivých materiálů

Luminiscence vodivých nanomateriálů je mnohem hůře popsaná než polovodičů. U ušlechtilých kovových materiálů jde podle [4] u fluorescenčního děje o přechod mezi sp vodivostním pásem a d valenčním pásem (ušlechtilé kovy). Při zmenšování velikosti se vodivostní pás rozpadá na diskrétní hladiny a částice se chová jako molekula jak je vidět na obrázku 1.4. U zlatých a měděných materiálů v bulku slouží orbitaly s a p jako kontinuální vodivostní pás. Je zde vyloučený přechod v rámci vodivostního pásu. K luminiscenci dochází rekombinací elektronů s Fermiho energií a dírou v d-valenčním pásu.

Tento efekt se uplatňuje kromě tenkých kovových filmů na kovových částicích do velikosti pár jednotek nanometrů.

4



Obr. 1.4: Schéma rozložení direktivních hladin několika atomové zlaté částice. Přechody jsou možné mezi pásy d a sp a uvnitř pásu sp. Ve viditelné oblasti spektra je vidět pouze přechod nejvzdálenějších hladin, v infracerveném jsou vidět zbývající přechody. Schéma je převzato z [4].

Luminiscence polovodivých materiálů

Jako všechny látky i polovodiče mají valenční pás a vodivostní pás. Mezi valenčním pásem a vodivostním pásem mají polovodiče malý zakázaný pás. Šířku zakázaného pásu popisuje Bohrův excitonový poloměr a_0 . V případě, že velikost částice je stejná nebo menší než Bohruv exciton dochází k přímé závislosti energie zakázaného pásu na velikosti částice.[5]

U zmenšováni velikosti se pásy, stejně jako u kovů, rozpadají na diskrétní hladiny a částice se navenek chová jako molekula. Valenční pás je analogií k HOMO a vodivostní pás je analogií k LUMO. Narozdíl od vodivých materiálu tu jde o přechod mezi s a p orbitalů.[6]

Kapitola 2

Analytické metody

Byly použity metody založené na interakci světla s hmotou, a to metody založené na absorpci a případné emisi světla a metody založené na rozptylu světla.

Metody založené na adsorpci byly absorpční a fluorescenční spektroskopie. Metody založené na rozptylu světla byly fotonově korelační spektroskopie PCS (pro měření dynamicky rozptýleného světla) a měření elektroforeticky rozptýleného světla ESL pro určení zetapotenciálu.

Měření bylo doplněno o snímky z elektronového mikroskopu.

2.1 Molekulová Absorpční spektroskopie

Jedná se o metodu založenou na interakci molekul a elektromagnetického záření s vlnovou délkou pohybující se od blízké ultrafialové do viditelné oblasti spektra.

V absorpční spektroskopii se měří rozdíl intenzit paprsku prošlého vzorkem a referenčního paprsku (obrazek 2.1). Světlo se může ztrácet při dopadu na molekulu dvěma způsoby absorpcí nebo rozptylem světla (rovnice 2.1). V rovnici je β_s koeficient rozptylu, β_a koeficient absorpce, z je vzdálenost, kterou urazí světlo ve vzorku, I(0) je intenzita dopadajícího světla a I(z) je intenzita prošlého světla.[7]

$$I(z) = I(0)exp[-(\beta_s + \beta_a)z]$$
(2.1)

V nasledující části je probrána absorpce, rozptyl je probrán v části 2.3.1.



Obr. 2.1: Schema instrumentace molekulové absorpční spektroskopie.



Obr. 2.2: Schéma energetických hladin. Je vidět vliv relativní polohy energetických hladin na tvar absorpčního spektra. Obrázek je přebraný ze stránek [9].

2.1.1 Absorpce

Jedná se o děj, kdy částice pohlcuje světlo a přechází do excitovaného stavu.

Změna energie molekuly po interakci s elektromagnetickou vlnou bývá doprovázena změnou vibrační, rotační, translační energie nebo energie elektronového stavu. V oblasti ultrafialového až konce viditelného spektra je energie světla dostatečně velká na to, aby docházelo k elektronovým přechodům jak vibračním a rotačním tak přechodům elektronů mezi hladinami.

Absorpce nastává, když je energie (vlnová délka) fotonu rovna rozdílu energií mezi elektronovými hladinami, což popisuje rovnice 2.2.

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = E_1 - E_2 \tag{2.2}$$

K excitaci elektronu fotonem dochází v čase 10^{-15} s.[8]

Výběrová pravidla

Absorpce světla může být uskutečněna pouze za splnění 2 výběrových pravidel.[10]

- Prvním z pravidel je spinově zakázaný přechod. Během excitace není možné měnit multiplicitu stavu. Systém musí zůstat v singletovém nebo tripletovém stavu. Vzhledem k slabé interakci vlnových funkcí, spin-orbitalového couplingu, dochází vždy v malé míře i k zakázaným singlet-tripletovým přechodům. K tomuto ději často dochází u těžkých kovů. Kvůli zakázanému přechodu může docházet k zhášení fluorescence.
- Druhým pravidlem je symetricky zakázaný přechod. K přechodu nedochází u plně symetrických látek, protože se navzájem vyruší molekulové vibrace.

2.1.2 Lambert-Beerův zákon

Tento zákon popisuje závislost absorbance na intenzitě prošlého světla.

$$A_{\lambda} = \log \frac{I_{\lambda}^{0}}{I_{\lambda}} = \varepsilon(\lambda) lc$$
(2.3)

Kde A je absorbance, I_{λ}^{0} je intenzita dopadajícího světla, I_{λ} je intenzita prošlého světla, ε je molární absorpční koeficient, l je šířka kyvety a c je koncentrace vzorku.

2.1.3 Franck-Condonův princip

Frank-Condonův princip je založen na rozdílné rychlosti excitace elektronu $(10^{-15} \text{ s a vibračního pohybu } (10^{-10} - 10^{-12} \text{ s})$. Za normálních podmínek jsou elektrony v základním stavu, to znamená v nejnižším vibračním stavu. Při excitaci dochází ke změně mnoha vibračních stavů v závislosti na tvaru a relativní poloze energetické křivky (viz obrázek 2.2).[10]

2.1.4 Využití molekulové absorpční spektroskopie

UV-VIS absorpční spektroskopie se využívá pro analýzu přechodných kovů, vysoce konjugovaných látek, biologických makromolekul a dalších.

2.2 Fluorescenční spektroskopie

2.2.1 Fluorescence

Luminiscence je emisí světla. V našem případě pracujeme v oblasti ultrafialového, viditelného až blízkého infračerveného světla. Fluorescence patří, spolu s fosforescencí, mezi fotoluminiscenci.[8][11]

Fluorescence se skládá z absorpce světla, tepelného nezářivého přechodu mezi vibračními a rotačními hladinami a nakonec samotné fluorescence.



Obr. 2.3: Schéma luminiscenčního spektrometru. Byl pou6it přístroj Thermo Scientific Lumina Fluorescence Spectrometer.

Kvantový popis

V excitovaném singletovém stavu je excitovaný elektron. Tento elektron je v elektronovém páru s elektronem v základním stavu s opačným spinem. Čas, který elektron zůstane v excitovaném stavu je u fluorescence řádově $10^{-8} - 10^{-9}$ s = 1 - 10 ns.[11][8]

K charakterizaci se stejně jako u absorpce používá k ilustraci Jablonskeho diagram, který je vidět na obrázku 2.4.

2.2.2 Charakteristiky fluorescenční emise

U některých látek fluorescence, stejně jako absorpce, poukazuje na přítomnost posunů mezi vibračními hladinami molekuly. Díky Franck-Condonovu principu bývá emisní a excitační (absorpční) spektrum velmi podobné.

Stokesův posun

Energie náležející emisnímu maximu spektra je vždy menší než absorpční maximum. Stokesův posun charakterizuje rozdíl těchto energií. Tento posun je způsoben tepelným přechodem mezi vibračními hladinami a tudíž ztrátou energie.



Obr. 2.4: Perrin-Jablonkeho diagram. Převzato z [8].



Obr. 2.5: Charakteristiky fluorescenční emise. Na obrázku a) Stokesův posun (rozdíl emisního a excitačního maxima) b) Kashovo pravidlo (závislost intenzit emise na excitačním maximu). c) Zrcadlový obraz excitačního a fluorescenčního spektra.

Kashovo pravidlo

Při změne excitační vlnové délky se emisní maximum nemění Mění se pouze intenzita maxima. Tomuto ději se říká Kashovo pravidlo a je způsobený zkutečností, že k fluorescenci dochází teprve po relaxaci elektronu na nejnižší vibrační hladinu excitovaného stavu .[11]

Pravidlo zrcadlového obrazu

Na rozdíl od předchozích dvou vlastností spekter toto pravidlo není natolik univerzální. Emisní spektrum vypadá jako zrcadlový obraz excitačního spektra.

Pokud je tvar excitačního a emisního spektra jiný může to například odpovídat jiné struktuře látky.

2.2.3 Využití fluorescenční spektroskopie

Tato analytická metoda se nejčastěji používá pro detekci organických látek v chemii, biochemii, medicíně a dalších odvětvích. Dále se používá k detekci různých luminiscenčně aktivních komplexů a nanočástic. Spolu s UV-VIS absorpční spektroskopií se využívá často jako detektor separačních metod.

2.3 DLS

Dynamic Light Scattering (DLS) v překladu dynamický rozptyl světla.

Jedná se o absolutní, nedestruktivní a neinvazivní metodu.

Používá se na změření hydrodynamické velikosti. Prakticky jde o popis Rayleighova rozptylu, který se tvoří díky rotačním a translačním stupňů volnosti částice. Využívá velmi malé změny frekvence rozptýleného a dopadajícího světla.[12]

2.3.1 Statický rozptyl světla

Rozptyl světla se stejně jako absorpce uskutečňuje na částicích, které jsou menší než vlnová délka dopadajícího záření. Aby se rozptyl světla uskutečnil musí mít částice jinou dielektrickou konstantu než okolí a světlo musí interagovat s elektronovými vazbami. Materiál musí být heterogenní (lokální výkyvy hustoty nebo částice v rozpouštědle). Výsledně rozptýlené světlo má jinou amplitudu. Rozptyl se sleduje v oblasti viditelného světla 400 - 750 nm, kde dochází u většiny částic k nejnižší absorpci světla.[13][12]

Rozptyl se podle energie rozděluje na pružný a nepružný. U pružného rozptylu se energie záření nemění. U nepružného (Ramanova) rozptylu se při dopadu světla na částici část energie ztrácí v částici a sníží se frekvence odcházejícího záření. Tento jev popisuje Comptonova rovnice:2.4.[14]

$$\Delta \lambda = \lambda_s - \lambda_i = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \tag{2.4}$$

Největší intenzitu rozptylu lze naměřit při úhlu detekce $\theta = 0$.

Aby odražené světlo co nejméně interferovalo měly by být molekuly od sebe alespoň ve vzdálenosti vlnové délky dopadajícího světla.[14]

Rayleighův rozptyl

Intenzita rozptýleného světla I_s je závislá na komplexu refrakčních indexů částice a rozpouštědla. U Rayleighova rozptylu je velikost částice výrazně menší než vlnová délka záření λ a platí rovnice 2.5, kde I_o je intenzita dopadajícího záření, α je polarizovatelnost částice a r je velikost částice. Světlo se rozptyluje rovnoměrně do všech směrů. U tohoto jevu se částice chová jako oscilační dipól. [12][13][15]



Obr. 2.6: Schéma dynamického rozptylu světla se spětným rozptylem. Byl použit přístroj Malvern Zetasizer Nano ZS.



Obr. 2.7: Přístroj Zetasizer Nano ZS a titrátor MPT-2. Zetasizer používá červený laser s vlnovou délkou 633 nm.

$$I_s = \frac{I_0 8\pi^4 \alpha^2}{r^2 \lambda^4} \left(1 + \cos^2 \theta\right) \tag{2.5}$$

Mieův rozptyl

Tento rozptyl nastává u sférických, homogenních, isotropních a nemagnetických částice, které mají velikost od 0.1λ do 100λ dopadajícího světla.[13][7]

U Mieova rozptylu dochází k interakci odraženého světla z různých částí částice. To zapříčinuje různou intenzitu rozptýleného světla. V úhlovém rozdělením platí, čím větší částice, tím větší "dopředný" rozptyl a menší zpětný rozptyl (obrázek 2.8)[7]

$$I_s \propto \frac{I_0}{\lambda}$$
 (2.6)

2.3.2 Dynamický rozptyl světla (DLS)

DLS neboli quazi-elastický rozptyl QELS se měří pomocí fotonově korelační spektroskopie (PCS). Monochromatické světlo z laseru dopadne na částici pohybující se Brownovým pohybem a díky Dopplerovu posunu (rovnice 2.7) se odrazí s jinou vlnovou délkou.[17] Dopadající elektromagnetické zářením umožňuje elektronům vibrovat, a stát se oscilujícím dipólem, který emituje záření. Frekvence ω rozptýleného světla se zvětšuje či zmenšuje podle směru a rychlosti *v* částice vůči detektoru. Informace o systému se získává z autokorelace (porovnávání podobnosti signálů v časové prodlevě).[18] Frekvenci odraženého světla popisuje rovnice 2.8, kde D je difuzní koeficiet a Q je vektor rozptylu (rovnice 2.9).[19]

$$\Delta \omega = \omega \frac{\Delta v}{v} \tag{2.7}$$



Obr. 2.8: Ilustrace rozptylu světla na částici v závislosti na velikosti částice.[16]

$$\omega \propto \frac{DQ^2}{(\omega - \omega_0)^2 (DQ^2)^2}$$
(2.8)

$$Q = \frac{4\pi\sin\theta/2}{\lambda} \tag{2.9}$$

2.3.3 Brownův pohyb

Jde o tepelný pohyb molekul. Jedná se o náhodný pohyb v kapalině nebo plynu způsobený vzájemnými nárazy částic (termické translační a rotační přechody). U Brownova pohybu mění molekula polohu v prostoru podle častých a nepravidelných srážek. Odborně se tento pohyb nazývá náhodná procházka.[12][13][20]

Průběh Brownova pohybu popisuje rovnice 2.10, kde σ je funkcí hustoty, která je přímo úměrná difuzi D.

$$f(t,x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t \sigma^2}} exp\left(\frac{x^2}{2t\sigma^2}\right)$$
(2.10)

,kde

$$\sigma = 2D \tag{2.11}$$

Brownův pohyb je závislý na hustotě částic a na poměru hmotností.



Obr. 2.9: a) zobrazuje fluktulaci částice v čase měřené v intervalu Δt , kde $\langle x \rangle$ je průměrná hodnota. b) zobrazuje korelační funkci. c) hydrodynamický průměr částice.

2.3.4 Hydrodynamický obal

U mnohých měření bylo pozorováno, že hodnota naměřená během PCS byla často větší než reálná velikost. Dále bylo zjištěno, že se tato velikost mění s měnícími se podmínkami v roztoku. Tato hodnota se nazývá hydrodynamický průměr "a", popisuje ji rovnice 2.12.[19] Tato velikost může být až o 20 % větší než reálný průměr částice. Hydro dynamický obal se zvětšuje když klesá vodivost roztoku (při 1 mS/cm je hydrodynamický průměr shodný s reálnou velikostí)- Tato skutečnost naznačuje, že částice se při Brownově pohybu v suspenzi nehýbe sama. Hydrodynamický průměr dále ovlivňuje tloušťka vrstvy rozpouštědla v elektrické dvojvrstvě, která může být ovlivněna iontovou silou rozpouštědla. [13]

$$a = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \tag{2.12}$$

2.3.5 Časově korelační křivka

Pro pozorování změn rozptýleného světla (polarizační změny, frekvenční posuny) se používá časově závislá korelační funkce. Signál je porovnán sám se sebou po časové prodlevě. Pokud je prodleva velká, fluktulující signál ztrácí souvislost s porovnávanou hodnotou. Při zkrácením prodlevy, se mezi srovnávanými časy, částice nestačí a korelační funkce je velká, s prodlužující se prodlevou se funkce zmenšuje až do nuly (obrázek 2.9 b)). Normalizovaná korelační funkce prvního řádu se značí $g^{(1)}(\tau)$ lze vypočítat z rovnice 2.13, kde P(x) je faktor rozptylu, D_T a D_R jsou translační a rotační difuzní koeficienty, které jsou pro sférické a stočené částice nerozeznatelné. Furierovou transformací se získá frekvence částic, ze které se získá hydrodynamická velikost. Při velké koncentraci částic hrají větší roli mezimolekulární síly a korelační funkce přestává vypovídat o částicích v roztoku. Problém s měřením korelační funkce nastává i v případech agregace, koalescence nebo srážení NPs v rostoku.[12][18]

$$g^{(1)}(\tau) = \sum P(x) exp[(-D_T Q^2 - n(n+1)D_R)\tau]$$
(2.13)

2.3.6 Vliv tvaru a velikosti částic

Pro měřitelné roztoky částic platí, že vzdálenost mezi částicemi by měla být zhruba 20 - 30 krát větší než rozměr měřených částic. U větších částic bývá problém najít vhodnou koncentraci, protože při malém zředění, kde se částice navzájem téměř neovlivňují je fluktulace rozptýleného světla minimální.

Metoda DLS je primárně nastavena na sférické útvary. Nesférické útvary mají dva difuzní koeficienty, jeden kolmý a jeden paralelní na částici. Částice je pak definována průměrným translačním difůzním koeficientem (Stokes-Einsteinova rovnice 2.14, kde A je 1/a pro sférickou částici). Druhým aspektem popisujícím rotaci systému je rotační difůzní koeficient (rovnice 2.15, kde B je 1/a pro sferickou částici, v [13] jsou uvedeny koeficienty A a B pro NPs s jiným tvarem).[13]

$$D_T^0 = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0} A \tag{2.14}$$

$$D_R^0 = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0} B \tag{2.15}$$

2.3.7 Použití DLS

DLS se používá k studiu suspenzí a roztoků koloidů, biologického, makromolekulového nebo polymerního materiálu.

2.4 Zetapotenciál

Pro charakterizaci nanočástic je nejdůležitější určit morfologii povrchu částic a povrchový náboj.

Chování částic je přímo spojeno s povrchem částic a rozhraním mezi částicí a prostředím. Tento jev je způsoben tím, že na rozdíl od bulku mají NPs velký poměr povrchu ku objemu částice.

Pro charakterizaci povrchu se hojně používá zetapotenciál, který popisuje povrchový náboj částice. Možným způsobem, jak určit povrchový potenciál, je vložit na roztok elektrické napětí a měřit rychlost pohybu částic. Tato rychlost je úměrná vloženému elektrickému napětí a elektrickému potenciálu mezi pohybující se částicí a kapalinou. [13]

Zetapotenciál je ovlivněn mnoha faktory: Povrchovým potenciálem (není možné ho změřit), koncentrací a valencí iontů v systému, dielektrickou konstantou a viskozitou látky.

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \tag{2.16}$$

Zetapotenciál popisuje Henriho rovnice 2.16, kde je μ_e elektroforetická pohyblivost, ζ je zetapotenciál, $f(\kappa a)$ je Henriho funkce a η viskozita. Henriho funkce se v ideálním případě skládá z Debye-Hückelového parametru a poloměru částice.

2.4.1 Měření zetapotenciálu

Experiment je uskutečněn v kapiláře mezi dvěma elektrodami. Při vložení elektrického pole proudí částice k elektrodě s opačným pólem vůči náboji částice (zrychlení částic $< 10^{-5}$ s než třecí síla vyrovná sílu pole). Pro měření rychlosti částice se buď může použít změření času, který částice potřebuje k uražení určité délky nebo Elektroforeticky rozptýleného světla. Síla elektrického pole se spočítá z vodivosti roztoku, elektrického proudu a pruřezu cely.[13]

Firma Malvern vylepšila měření zetapotenciálu o metodu M3-PALS. Metoda M3 se skládá z rychlého a pomalého obracení pole. M3 má výhody snížení záření z blízkého povrchu, jednodušší seřízení cely a větší přesnost. Při technice rychlého obrácení pole (FFR = Fast Field Reversal) se měří mezní rychlost částic způsobená pouze elektroforézou. Eliminuje se zde elektroosmóza, která je charakteristická pro tok kapaliny. Po měření FFR se většinou přistupuje k pomalému obracení pole (SFR = Slow Field Reversal), kdy dochází k obrácení pole každou sekundu. Díky této metodě se snižuje polarizace elektrod a přitom se zachovává stabilizovaný tok. SFR dává lepší rozlišení než FFR, ale obsahuje v sobě i elektroosmózu. Zkratka PALS znamená fázovou analýzu rozptýleného světla (Phase Analysis Light Scattering). Tato metoda využívá efektu elektroforeticky rozptýleného světla, které je zmíněno v části 2.4.4.[21]

I přes použití výpočetní techniky má také tato metoda problém v přesnosti měření. Tato metoda je založena na měření jednotlivých částic s malou statistickou přesnosti. K tomu, aby bylo statistické rozložení co nejlepší je potřeba velké zředění.[13]



Obr. 2.10: Obrázek cel používaných pro zetasizer. V levo jednorázová složená kapilární cela, na pravo opakovatelně použitelná Deep cela.



Obr. 2.11: Schema a závislost potenciálu na vzdálenosti nabité částice dielektrické dvojvrstvy Goudy-Chapman-Sternova modelu.

2.4.2 Povrchový potenciál částice

Povrchový potenciál je přímo spjata s rozhraním a je spojena s povrchovými silami. Dosahuje do mnohem větší vzdálenosti než jsou molekulární rozměry. Čím větší plocha vůči objemu tím je větší povrchový potenciál. Tato skutečnost vede buď k disperzi (neukotvená tenká plocha) nebo k agregaci (malé částice). Vysoká povrchová energie zvyšuje i chemickou reaktivitu. Povrchové síly mohou vést ke změnám struktury a uspořádání a ke změně vlastností NPs. Při nadbytku volné energie termodynamická nestabilnost zapříčiní disperzi systému.[22]

2.4.3 Modely elektrické dvojvrstvy

Existuje více modelů elektrické dvojvrstvy. Nejjednodušší a také nejstarší je model Helmholtzův. V tomto modelu jsou na částici pevně naadsorbované ionty s opačným nábojem vůči částici, potenciál se zde mění skokově. O něco starším modelem je Goudy-Chapmanův. Ionty jsou rovnoměrně rozprostřeny kolem částice, v tomto modelu potenciál klesá z Galvaniho postupně k nule. Dalšími modely vychází právě z těchto modelů

Goudy-Chapman-Sternův model

Sternův nebo také GCS model je kombinací Helmholtzova a Goudy-Chapmanova modelu. Dvojvrstva se skládá ze dvou částí. Nejblíže částici je kompaktní Sternova vrstva. Tato vrstva se skládá z pevně adsorbovaných iontů s opačným nábojem vůči částici, která je společná s Helmholtzovým modelem. Na této kompaktní vrstvě leží difúzní vrstva, kterou popisuje Goudy-Chapmanův model. Skluzná rovina (sliping nebo shear plane) označuje vzdálenost, do které se při pohybu částice ionty pohybují s částicí. Potenciál skluzné roviny se nazývá elektrokinetický potenciál nebo také zetapotenciál.



Obr. 2.12: GCSG model elektrické dvojvrstvy. V tomto modelu je vidět vrstvička nesolvatovaných iontů naadsorbovaná nejblíže k částici a poté následuje ekvivalent k modelu GCS.

Goudy-Chapman-Stern-Grahamův model

Tento model používá GCS-model do kterého je zahrnuta vrstva specifické adsorpce nesolvatovaných iontů. U tohoto modelu je Sternova vrstva rozdělená na vnitřní a vnější Helmholtzovu rovinu (IHP a OHP). Rovina nejblíže částici IHP vypovídá o specifické adsorpci nejčastěji rozpouštědla. OHP odpovídá nespecifické adsorpci solvatovaných iontů (viz obrázek 2.12).[23]

GCSG model v internetových zdrojích často splývá s pouze vylepšeným GCS modelem či s modelem BMD. Tloušťka Sternovy a difuzní vrstvy je popsána Debye-Hückelovým parametrem κ , který je reciproký k vzdálenosti a je popsán v rovnici 2.17, která platí u částic s hladkým povrchem v jednoduchých elektrolytech. Z rovnice zjišťujeme, že tloušťka vrstvy je závislá na permitivitě prostředí ε , náboji složek v roztoku, množství částic a teplotě roztoku, dále se zde vyskytuje elementární náboj a Boltzmanova konstanta. Tento parametr je reciproký k tloušťce elektrické dvojvrstvy.[13]

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum n_i^0 z_i^2}{\varepsilon k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.17}$$

Z rovnice vyplývá, že Debye-Hückelův parametr je závislý na počtu částic (tedy na koncentraci látky) a na polaritě rozpouštědla.

2.4.4 Elektroforetická pohyblivost

Pokud na nabitou částici působí elektrické pole bude se taková částice pohybovat ve směru závislém na elektrickém poli.Při tomto pohybu jsou pozorovány elektrokinetické jevy (elektroforeza, elektroosmóza, proudový potenciál a sedimentační potenciál).[13] Pro naše pozorování je nejdůležitější elektroforéza.

Elektroforetická pohyblivost μ_e je dána elektroforetickou rychlostí u na intenzitu elektrického pole E:

$$\mu_e = \frac{u}{E} \quad [\mu m c m V^{-1} s^{-1}] \tag{2.18}$$

K měření elektroforetické pohyblivosti se používá elektroforeticky rozptýleného světla ELS (Electrophoretic light scattering).

ELS používá, stejně jako PSC, Dopplerův posun společně s rozptylem světla. Koherentní světlo interferuje na pohybujících se částicích v elektrickém poli. Kvůli pohybu částice se díky Dopplerovému efektu změní frekvence rozptýleného světla vůči nerozptýlenému. Rychlost částice lze vypočítat z frekvenčního posunu.[13]

2.4.5 Stabilita roztoku

Stabilita koloidních roztoků je dána fyzikálními a chemickými vlastnostmi roztoku.

K posouzení stability roztoků NPs se nejčastěji používá hodnoty zetapotenciálů a velikostí částic v závislosti na druhu a morfologii částic.[19]

U koloidních roztoků se za stabilní považuje ten, který je schopný odolávat změnám při působení síly (gravitace, centrifugace, převážení přitažlivé síly nad odpudivou). Nestabilita se může projevovat minimalizací volné energie na rozhraní a nastává agregace, coagulace, coalescence, Oswaldovo zrání nebo sedimentace.[19]

Zetapotenciál patří mezi fyzikální vlastnosti roztoku a je úzce spojen s elektrostatickým odpuzováním částic. Na dvě částice působí přitažlivá van der Waalsova síla a repulzní síla je minimální. Jakmile se začnou dvojvrstvy částic překrývat prudce vzroste odpudivá elektrostatická síla mezi částicemi. Podle toho, která síla převáží částice aglomerují nebo dispergují. Pokud je součet energií kladný NPs aglomerují. Nevratná aglomerace systému je označována jako coagulace. Pokud je součet záporný částice dispergují a maximální repulzní energie se nazývá energetickou barierou. [13][19]

Pokud je zetapotenciál větší než energetická bariéra repulzní síla zajistí disperzi NPs v roztoku. V opačném případě převáží van der Waalsova síla koloidní roztok přestane být stabilní a částice se začnou shlukovat.

Vliv ζ lze, kvůli závislosti na mnoha parametrech, jen s obtížemi generalizovat, ale obecně platí, že ± 30 mV je hranicí stability suspenze.

2.4.6 Vliv pH na zetapotenciál

Agregace NPs v roztoku se většinou děje okolo hodnoty $\zeta = 0$ mV, tehdy by částice neměla být nabitá. V tomto bodě dochází k vyrovnání adsorpce H^+ a OH^- iontu, což je nazýváno izoelektrickým bodem (IEP). IEP lze zjistit buď konduktometricky nebo potenciometricky (IEP je pro každý materiál jiný). Pokud nastává specifická adsorpce hodnota IEP a nulového náboje částice není totožná (obrázek 2.13).[13]



Obr. 2.13: Graf závislosti zetapotenciálu na pH. V grafu b) je vidět nespecifická adsorpce iontů při různé koncentraci vzorku a na c) je vidět specifickou absorpci iontů při různé koncentraci vzorku.

2.4.7 Využití Zetapotenciálu

Zetapotenciál se hojně využívá v průmyslu i laboratoři k monitorování a nastavování vlastností NPs, u přípravy, výroby nebo destrukce suspenzí NPs. V průmyslu se využívá například k zajištění disperze NPs v barvě, dále se používá u detergentů, u zpracování odpadu, v textilním průmyslu a genetických studiích.[13]

Kapitola 3

Experimentální část

V experimentální části jsou zpracované výsledky stříbrných a zlatých nanočástic a kvantových tecek. Zlaté částice byly použity koupené ze SigmaAldrich.

3.1 Stříbrné částice

Vodné roztoky stříbrných částic byly připraveny redukcí alkalického roztoku *AgNO*₃ cukrem. Vznikl intenzivně hnědožlutý roztok.

Adsorpční spektra



Obr. 3.1: UV-VIS absorpční spektrum stříbrných částic.

Absorpční spektrum má maximum na 399 nm. Ve spektru je vidět zlom u 400 nm v absorpci. Šířka peaku je 200 nm.



Obr. 3.2: Diagram zetapotenciálu vzorku stříbra. Červená linie zobrazuje koncentrovaný vzorek, modrá zředěný vzorek.

Zetapotenciál

Maximum peaku neředěného vzorku je -32.3 mV. Maximum peaku zředěného vzorku je -17.3 mV.

Dynamic Light Scattering





V neředěném vzorku byly 2 velikosti o hydrodynamickém průměru: 96.47 nm (94.7 %) a 8.65 nm (4.1 %). Ve zředěném vzorku byly naměřeny velikosti hydrodynamického průměru 55.13 nm (93.01 %) a 5.43 nm (6.99 %).

Změny v závislosti na pH

Vzorek byl petkrát zředěn (10 ml) a titrován 0.25 molární kyselinou chlorovodíkovou a 0.1 molárním hydroxidem sodným z pH 10 do pH 2.



Obr. 3.4: Graf popisujicí změny ve stabilitě a velikosti částic v závislosti na změnách pH v tomto případě na okyselovaní kyselinou chlorovodíkovou. Modře je označena závislost zetapotenciálu na pH a červeně závislost velikosti částic na pH.

V grafu (obrázek 3.4) je vidět závislost velikosti a zetapotenciálu na pH. Do pH 8.5 zetapotenciál klesá na skoro -60 mV. V okolo tohoto bodu se barva roztoku zintenzivnila. Při pH 4 se roztok skokově odbarvuje. Od pH 5 nastává k agregaci částic a kolem pH 4 zetapotenciál mírně klesá z důvodu vysrážení stříbrných částic z roztoku. Průměrná velikost 42 nm se do pH 5 téměř nemění. Po překročení pH 4 velikost NPs prudce stoupá.

Elektronový mikroskop

Vzorky byly změřeny na transmisním elektronovém mikroskopu



Obr. 3.5: Snímek z elektronového transmisního mikroskopu.

Na snímku jsou vidět částice kulového až trojúhelníkového tvaru o velikosti kolem 50 nm.

3.2 Zlaté částice

3.2.1 Zlaté částice vzorek 1

Adsorpční spektra



Obr. 3.6: Absorpční spektrum 5 nm částic.

Maximum hlavního absorpčního peaku je 524 nm, zbylý peak je způsoben absorpcí citrátu.

Zetapotenciál





Zetapotenciál neředěného vzorku byl -27.1 mV. Po zředění zetapotenciál klesl na -19.9 mV. Vzorek je nestabilní a podle zetapotenciálu bude nadále agregovat, plasmonový efekt by se měl celkem rychle měnit.

Dynamic Light Scattering



Obr. 3.8: Distribuce velikosti ve vzorku 1 zlatých nanočástic. Červená linka je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný

Hydrodynamický průměr částice byl u neředěného vzorku 8.89 nm (76.9 %) a 352 nm (20.1 %). Po zředění byl hydrodynamická velikost 10.28 nm (59.7 %) a 362.3 nm (38.3 %).

Změny v závislosti na pH

Vzorek 11 ml (0.25 ml roztoku nanočástic) byl titrován 0.025 a 0.25 molární kyselinou chlorovodíkovou. Titrace běžela od pH 7 do pH 2.



Obr. 3.9: Graf popisuje změnu stability částic na pH při okyselování. Modře je označena závislost zetapotenciálu na pH a červeně závislost velikosti na pH.

Průměrná velikost částic je 75 nm. Při titraci vzorku dochází ze začátku k poklesu zetapotenciálu do pH 6 barva přechází z červené na oranžovorůzovou. Kolem pH 5 se roztok pozvolna začíná odbarvovat. Zetapotenciál se skokově snižuje při vysrážení NPs z roztoku. V blízkosti bodu, kdy je zetapotenciál blízký 0 (pH 2.67) se zvyšuje velikost částic.

3.2.2 Zlaté částice vzorek 2

Adsorpční spektra

Maximum absorpčního peaku je u 10 nm AuNPs 517 nm (obrázek 3.10).



Obr. 3.10: Absorpční spektrum vzorku 2 zlatých nanočástic.

Zetapotenciál





Zetapotenciál vzorku je -19.7 mV. Zředěný vzorek má průměrně zetapotenciál -33.5 mV (obrázek 3.11).



Obr. 3.12: Distribuce velikosti zlatých částic vzorku 2. Červená linka pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.

Dynamic Light Scattering

Neředěný roztok má vzorek 2 (obrázek 3.12) hydrodynamickou velikost 8.723 nm (79.6 %) a 49.37 nm (19.1 %). Zředěný roztok má velikost 24.60 nm (46.0 %) a 227.2 nm (44.9 %).

Změny v závislosti na pH



Obr. 3.13: Změna stability vzorku 2 zlatých NPs v roztoku v závislosti na pH. Modré body zobrazují závislost zetapotenciálu na pH a červené body znázorňují závislost velikosti NPs na pH.

Zředěný vzorek0.25~mlvzorku v10~ml byl titrován0.25, 0.025~molární kyselinou chlorovodíkovou a<math display="inline">0.1~molárním hydroxidem sodným.

Z grafu (obrázek 3.13) je patrné, že průměrná velikost nanočástic je 55 nm, to se skládá z 12.6 nm (46 %) a 113 nm (45 %). Zetapotenciál plynule roste z -35 mV do 5

mV. Vetší částice jsou stabilnější. U pH 4 se vzorek začíná odbarvovat. Napřed začínají agregovat a srážet se menší částice a kolem pH 4 se začínají ztrácet úplně. Jak se z roztoku dostanou menšá částice začínají se srážet větší. Kolem isoelektrického bodu (pH 3.36) došlo k mohutnému vysrážení částic.

3.2.3 Zlaté částice vzorek 3

Adsorpční spektra



Obr. 3.14: Absorpční spektrum 20 nm AuNPs.

Absorpční maximu spektra vzorku 3 zlatých částic je 523 nm.

Zeta Potential Distribution 300000 200000 Total Counts 100000 0 -200 -100 0 100 200 Zeta Potential (mV)



Obr. 3.15: Zetapotenciál zlatých nanočástic (vzorek 3). Červená linka je pro koncentrovaný roztok, modrá pro zředěný.

Nezředěný vzorek měl zetapotenciál -32.4 mV. Zředěný vzorek měl průměrný potenciál -37.8 mV (obrázek 3.15).

Zetapotenciál

Dynamic Light Scattering



Obr. 3.16: Distribuce velikosti zlatých nanočástic (vzorek 3). Červená linka pro koncentrovaný roztok, modrá pro zředěný.

Vzorek 3 zlatých částic (3.16). Neředěný roztok měl hydrodynamický průměr 35.48 nm (100.0 %). Zředěný roztok měl hydrodynamický průměr 42.38 nm (86.9 %).

Změny v závislosti na pH

Vzorek 0.25 ml (celkový objem 11 ml) byl titrován 0.025 a 0.25 molární kyselinou chlorovodíkovou až do pH 2.5.



Obr. 3.17: Změna stability vzorku 3 zlatých NPs v závislosti na pH. Modré body zobrazují zetapotenciál a cervené velikost.

Zetapotenciál roste z -40 do 8 mV. Velikost roste ze 40 nm do zhruba 120 nm. Isoeletkrický bod má pH 3.19.

3.3 Kvantové tečky

Kvantové tečky CdTe byly připraveny za pomoci mikrovlného záření. Velikost byla kontrolována pomocí času záření na roztok. Částice byly dále substituovány.

3.3.1 Kvantové tečky vzorek 1

Vzorek CdTe funkcionalizovaný glutathionem byl zbarven žlutozeleně.

Fluorescenční spektra



Obr. 3.18: Excitační a emisní spektrum vzorku 1. a) je koncentrovaný vzorek b) je zředěný vzorek.

Emisní a excitační spektra kvantových teček vzorku 1 (obrázek 3.18), a) je koncentrovaný vzorek, b) je zředěný vzorek. Excitační maximum koncentrovaného vzorku je 372 nm a emisní maximum je 517 nm. Excitační maximum zředěného vzorku je 318 nm a emisní spektrum je 514.9 nm.

Zetapotenciál

Zetapotenciál kvantových teček vzorku 1 (obrázek 3.19). Koncentrovaný vzorek má zetapotenciál -39.3 mV a zředěný -30.2 mV.



Obr. 3.19: Zetapotenciál pro vzorek 1. Červená je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.

Size



Obr. 3.20: Distribuce hydrodynamické velikosti pro vzorek 1. Červená je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.

Distribuce velikosti kvantových teček vzorku 1 (obrázek 3.20). Koncentrovaný vzorek má hydrodynamický poloměr 17.35 nm (93.4 %), zředěný 22.59 nm (86.9 %).

Změny v závislosti na pH

Vzorek 1 kvantových teček byl zředěn 1:2. Vzorek byl titrován 0.25 a 0.025 molární HCl a 0.1 molární NaOH. Od pH 7 do pH 2.5.



Obr. 3.21: Změna stability kvantových teček vzorku 1. Modré zobrazují zetapotenciál a červená velikost.

Zetapotenciál se pohyboval od -37 mV do 5 mV, isoelektrickým bodem prochází v pH 2.67. Velikost se mění od 100 nm do 700 nm. Výkyvy jsou způsobeny srážením částí z roztoku (obrázek 3.21). Barva se mění ze světle žluté přes zelenohnědou po bezbarvou.

3.3.2 Kvantové tečky vzorek 2

Vzorek CdTe funkcionalizovaný glutathionem byl zbarven zeleně.

Fluorescenční spektra



Obr. 3.22: Excitační a emisní spektrum vzorku 2. a) je koncentrovaný vzorek b) je zředěný vzorek.

Emisní a excitační spektra kvantových teček vzorku 2 (obrázek 3.22), a) je koncentrovaný vzorek, b) je zředěný vzorek. Excitační maximum koncentrovaného vzorku je 377 nm a emisní maximum je 522 nm. Excitační maximum zředěného vzorku je 313 nm a emisní spektrum je 519 nm.

Zetapotenciál

Zetapotenciál kvantových teček vzorku 2 (obrázek 3.23). Koncentrovaný vzorek má zetapotenciál -25.6 mV a zředěný -13.7 mV. Zředěný vzorek se stává při zředění nestabilním.

Size

Distribuce velikosti kvantových teček vzorku 2 (obrázek 3.24). Koncentrovaný vzorek má hydrodynamický poloměr 128 nm, zředěný 135 nm (46.8 %), 93.59 nm (30.8 %) a 1.59



Obr. 3.23: Zetapotenciál pro vzorek 2. Červená je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.



Obr. 3.24: Distribuce hydrodynamické velikosti pro vzorek 2. Červená je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.

nm (22.4 %). U vzorku už nastává problém s měřením kvůli velkému zředění.

Změny v závislosti na pH

Vzorek 2 kvantových teček byl zředěn 1:2. Vzorek byl titrován 0.25 a 0.025 molární HCl a 0.1 molární NaOH. Od pH 7 do pH 2.

Zetapotenciál se pohyboval od -48 mV do 3 mV, isoelektrickým bodem je v pH 2.21. Velikost se mění od 121 nm do 1400 nm. Do pH 4.5 velikost i barva zůstává konstantní. Při dalším okyselování roztoku se velikost částic prudce zvyšuje a roztok se odbarvuje (obrázek 3.25).



Obr. 3.25: Změna stability kvantových teček vzorku 2. Modré zobrazují zetapotenciál a červená velikost.

3.3.3 Kvantové tečky vzorek 3

Vzorek CdTe funkcionalizovaný merkaptopropionovou kyselinou byl zbarven červeně.

Fluorescenční spektra

Emisní a excitační spektra kvantových teček vzorku 3 (obrázek 3.26), a) je koncentrovaný vzorek, b) je zředěný vzorek. Excitační maxima koncentrovaného vzorku jsou 466 a 417 nm a emisní maximum je 619 nm. Excitační maximum zředěného vzorku je 370 nm a emisní spektrum je 615 nm.

Zetapotenciál

Zetapotenciál kvantových teček vzorku 3 (obrázek 3.27). Koncentrovaný vzorek má zetapotenciál -38.3 mV a zředěný -32.5 mV.

Size

Distribuce velikosti kvantových teček vzorku 3 (obrázek 3.28). Koncentrovaný vzorek má hydrodynamický poloměr 473.7 nm (59.2 %) a 11.47 nm (17.4 %) u zředěného vzorku je poloměr 333.0 nm (82.6 %) a 11.52 nm (17.4 %).

Změny v závislosti na pH

Vzorek 3 kvantových teček byl zředěn 1:2. Vzorek byl titrován 0.25 a 0.025 molární HCl a 0.1 molární NaOH. Od pH 7 do pH 2.

Zetapotenciál se pohyboval od -49.7 mV do 1.2 mV, isoelektrickým bodem prochází v pH 2.73. (obrázek 3.29).



Obr. 3.26: Excitační a emisní spektrum vzorku 3. a) je koncentrovaný vzorek b) je zředěný vzorek.



Obr. 3.27: Zetapotenciál pro vzorek 3. Červená je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.

3.3.4 Kvantové tečky vzorek 4

Vzorek CdTe funkcionalizovaný merkaptopropionovou kyselinou byl zbarven oranžově.



Obr. 3.28: Distribuce hydrodynamické velikosti pro vzorek 3. Červená je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.



Obr. 3.29: Změna zetapotenciálu kvantových teček vzorku 3 v závislosti na pH.

Fluorescenční spektra

Emisní a excitační spektra kvantových teček vzorku 4 (obrázek 3.30), a) je koncentrovaný vzorek, b) je zředěný vzorek. Excitační maxima koncentrovaného vzorku jsou 465 a 413 nm a emisní maximum je 618 nm. Excitační maximum zředěného vzorku je 323 nm a emisní maximum je 616 nm.

Zetapotenciál

Zetapotenciál kvantových teček vzorku 4 (obrázek 3.31). Koncentrovaný vzorek má zetapotenciál -18.2 mV a zředěný -26.7 mV.



Obr. 3.30: Excitační a emisní spektrum vzorku 4. a) je koncentrovaný vzorek b) je zředěný vzorek.



Obr. 3.31: Zetapotenciál pro vzorek 4. Červená je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.

Size

Distribuce velikosti kvantových teček vzorku 4 (obrázek 3.32). Koncentrovaný vzorek má hydrodynamický poloměr 2343, z tohoto výsledku předpokládáme, že se velikost



Obr. 3.32: Distribuce hydrodynamické velikosti pro vzorek 4. Červená je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.

koncentrovaného vzorku nepodařilo změřit. Zředěný vzorek má hydrodynamický poloměr 203.0 (96.4 %) a 12.83 (3.6 %).

Změny v závislosti na pH

Vzorek 4 kvantových teček byl zředěn 1:2. Vzorek byl titrován 0.25 a 0.025 molární HCl a 0.1 molární NaOH. Od pH 7 do pH 2.



Obr. 3.33: Změna stability kvantových teček vzorku 4. Modré zobrazují zetapotenciál a červená velikost.

Zetapotenciál se pohyboval od -42 mV do -13 mV, isoelektrickým bod nebyl naměřen. Velikost se mění od 30 nm do 2600 nm. Do pH 6 velikost i barva zůstává konstantní. Při dalším okyselování roztoku se velikost částic prudce zvyšuje a roztok se odbarvuje, při vysrážení částic klesá pH (obrázek 3.25).

3.3.5 Kvantové tečky vzorek 5

Vzorek CdTe funkcionalizovaný merkaptopropionovou kyselinou byl zbarven do oranžovožluta.

Fluorescenční spektra





Emisní a excitační spektra kvantových teček vzorku 5 (obrázek 3.34), a) je koncentrovaný vzorek, b) je zředěný vzorek. Excitační maxima koncentrovaného vzorku jsou 468 a 415 nm a emisní maximum je 585 nm. Excitační maximum zředěného vzorku je 315 nm a emisní spektrum je 579 nm.

Zetapotenciál

Zetapotenciál kvantových teček vzorku 5 (obrázek 3.35). Koncentrovaný vzorek má zetapotenciál -20.2 mV a zředěný -22.7 mV.



Obr. 3.35: Zetapotenciál pro vzorek 5. Červená je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.



Obr. 3.36: Distribuce hydrodynamické velikosti pro vzorek 5. Červená je pro koncentrovaný vzorek, modrá pro zředěný.

Size

Distribuce velikosti kvantových teček vzorku 5 (obrázek 3.36). Koncentrovaný vzorek má hydrodynamický poloměr 2.689 nm (75.1 %) a 100.9 nm (10.5 %) u zředěného vzorku je poloměr 2.765 nm (55.3 %) a 188.7 nm (9.9 %).

Změny v závislosti na pH

Vzorek 5 kvantových teček byl zředěn 1:2. Vzorek byl titrován 0.25 a 0.025 molární HCl a 0.1 molární NaOH. Od pH 7 do pH 3.

Zetapotenciál se pohyboval od -46.4 mV do 1.1 mV, isoelektrickým bodem prochází v pH 2.94. Velikost se pohybovala od 93.2 nm do 1600 nm. Velikost a zárověň zetapotenciál a barva se nemění do pH 5.5. Od pH 5.5 roztok přechází do hnědé barvy. Kolem pH 4 se roztok začíná odbarvovat. Kolem pH 3.5 se vysrážely částice z roztoku (obrázek 3.37).



Obr. 3.37: Změna zetapotenciálu a velikosti kvantových teček vzorku 5 v závislosti na pH.

Diskuze

Stříbrný vzorek, měl hydrodynamickou velikost 96.47 nm u zředěného roztoku to bylo 55.13 nm. Podle snímků z elektronového mikroskopu byla nejčastější velikost kolem 50 nm. Částice byly stabilní. Tvar částic byl trojúhelníkový až šestiúhelníkový. To znamená posunutí plasmonové resonance směrem k infračervené oblasti. Částice měly díky plasmonovému efektu sytě hnědožlutou barvu. Absorpční spektrum lokalizované povrchové plasmonové resonance mělo maximum 400 nm, zlom zde byl nejspíše způsoben interakcí částic a cukru nebo morfologií částic. Při okyselování se intenzita peaku zmenšuje a peak se posouvá směrem k infračervené oblasti kvůli zvětšování velikosti částic.

Vzorek 1, zlatých NPs, měl hydrodynamickou velikost kolem 16 nm po zředění byla naměřena ještě přítomnost částic 149.8 nm, to mohlo být způsobeno zředěním vzorku a faktem, že přístroj zetasizer měří lépe při větších koncentracích malé částice a při menších koncentracích větší částice. Tyto velké NPs mohly vzniknout agregací vzorku. Dále bylo zjištěno, že podle zetapotenciálu je lepší měřit vzorek ve zředěném stavu, kdy je mnohem menší pravděpodobnost, že se bude měnit. Barva vzorku byla vínová. Maximum absorpčního peaku bylo 524 nm.

Vzorek 2, AuNPs, měl hydrodynamickou velikost kolem 8 a 50 nm. Při zředění dochází k příliš slabému ovlivňování částic navzájem a nelze se na výsledek příliš spolehnout. Podle zetapotenciálu se částice po zředění stabilizovaly. Vzorek je nestabilní a již při malém okyselením vzrůstá velikost NPs.

Vzorek 3, AuNPs, měl hydrodynamickou velikost kolem 40 nm, vzorek také zetapotenciál nad -30 mV, což znamená, že vzorek je relativně stabilní. Velikost se začíná měnit od pH 4.

U zlatých částic se prakticky nemění vlnová délka, ale mění se intenzita absorpčního peaku vůči baseline. Se zvyšující se velikostí se zvětšuje intenzita absorpce, tento fakt odpovídá Mieově teorii. V závislosti na koncentraci vzorku se měnil i IEP. Při zvětšování velikosti IEP rostl.

Emisní maxima se u vzorků kvantových teček nemění. U všech vzorků se v závislosti na koncentraci mění tvar a maxima excitačních spekter. Tento jev může být způsoben vzájemným ovlivňováním částic. Koncentrovanější roztok preferuje nižší energii k excitaci elektronu. Široká excitační spektra a úzká emisní spektra jsou způsobena výrazným rozdělením valenčního pásu a Kashovým pravidlem. Vodivostní pás je rozdělený na direktivní hladiny jen mírně. Tento jev je předpokládán i u kovových clusterů.

Vzorek 1, kvantových teček, měl poloměr kolem 20 nm a je stabilní. Vzorek se rychle sráží z roztoku už při pH 6.

Koncentrovaný vzorek 2, kvantových teček, měl poloměr 128 nm. Při zředění se vzorek stává nestabilním a jeho korelační křivka se zmenšuje a stává se méně vypovídající o velikosti. Velikost vzorku se mění už při pH 5.

Vzorek 3, kvantových teček, obsahoval 2 velikosti 450 nm a 11 nm. Při měření změny stability v závislosti na pH se nepovedlo změřit velikost. Korelační křivka měla příliš malou hodnotu a nevypovídala o velikosti kvantových teček.

Vzorek 4, kvantových teček, obsahoval také 2 velikosti, ale začaly být měřitelné až po zředění. Vzorek se začal měnit při pH 6. Nepodařil se změřit IEP, protože kvůli srážení velkého množství částic neustále klesal potenciál.

Vzorek 5. kvantových teček, obsahoval 2 velikosti. Majoritní velikost byla 2.7 nm. Vzorek byl stabilní do pH 5.5.

Vzorky s glutathionem (1 a 2) měly nízkou luminiscenční aktivitu a pouze 1 excitační maximum v koncentrovaném stavu. Vzorky s merkaptopropionovou kyselinou (3, 4, 5) byly výrazně luminiscenčně aktivnější, ale byly méně stabilní. Excitační spektrum takto upravených částic obsahovalo 2 peaky.

Závěr

Tato práce se zabývá optickou aktivitou kovových nanočástic. Přesněji absorpcí nanočástic. Pro porozumění absorpci nanočástic je nutné znát jejich stabilitu, velikost, tvar a interakci s okolím. Kovové částice mohou světlo absorbovat a za určitých okolností (dostatečně malé velikosti) jej mohou i emitovat. Ve vzorcích, se kterými pracuji, se ve viditelné a ultrafialové oblasti objevují jen absorpční spektra. Toto je způsobeno velikostí nanočástic. Na rozdíl od kvantových teček, které jsou význačné svými fluorescenčními vlastnostmi, kovové nanočástice musí být velice malé (nanoclustery mají desítky až stovky atomu).

Měření kovových nanočástic bylo doplněno o měření kvantových teček. Kvantové tečky se, v oblasti luminiscence, chovají podobně jako kvantové nanoclustery.

Byly charakterizovány stříbrné, zlaté nanočástice a kvantové tečky. Byla proměřena absorpční a fluorescenční spektra, dynamicky rozptýlené světlo a elektroforeticky rozptýlené světlo. Na základě těchto měření bylo zjištěno, že hlavním vliv na posun excitačních a emisních maxim má materiál obalující částici. Výsledky z této práce pomohly lepšímu porozumění optickým vlastnostem nanočástic a byly dále použity v následném nakládání s charakterizovanými nanočásticemi.

Seznam použité literatury

- Katherine A. Willets and Richard P. Van Duyne. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *The Annual Review of Physical Chemistry*, 58: 267–297, 2007.
- [2] Ki Young Kim, editor. *Plasmonics Principles and Applications*. InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0797-2.
- [3] Stefan A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007. ISBN 0387331506.
- [4] Jie Zheng, Chen Zhou, Mengxiao Yu, and Jinbin Liu. Different sized luminescent gold nanoparticles. *Nanoscale*, 4(14):4073–4083, 2012.
- [5] Adolphe Alexander, Advisor Suzanne, and Amador Kane. Physics of Quantum Dots Abstract :. pages 1–37.
- [6] Klaus D. Sattler, editor. *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots.* CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4200-7545-8.
- [7] I Kenyon. *The light fantastic: a modern introduction to classical and quantum optics*. Oxford University Press, 2008. ISBN 978–0–19–856646–5.
- [8] Bernard Valeur. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2001. ISBN 3-527-60024-8.
- [9] Michael Seery. The Photochemistry Portal: Principles, Applications and Experimentation in Modern Photochemistry, 2011. URL http://photochemistryportal. net/home/.
- [10] Mark Fox. *Quantum Optics : An Introduction*. OUP Oxford, 2006. ISBN 9780198566731.
- [11] Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. K1uwer Academic, 2. edition, 1999. ISBN 0-306-46093.9.
- [12] BJ Berne and R Pecora. *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics.* 2000. ISBN 978-0486411552.
- [13] Renliang Xu. *Particle characterization: light scattering methods*. Kluwer Academic Publishers, 2001. ISBN 0306471248.

- [14] Georges R. Fournier Miroslaw Jonasz. Light Scattering by Particles in Water. Elseiver, 2007. ISBN 978-0-12-388751-1.
- [15] Dr. Bidisa Das. Physical chemistry, 2004. URL http://www.ias.ac.in/initiat/ sci_ed/resources/chemistry/physical.html.
- [16] Scattering and Absorption, 2012. URL http://www.geog.ucsb.edu/~joel/ g266_s10/lecture_notes/chapt04/oh10_4_2/oh10_4_2.html.
- [17] Marta Sartor. Dynamic light scattering. URL http://physics.ucsd.edu/ neurophysics/courses/physics_173_273/dynamic_light_scattering_03. pdf.
- [18] Glasgow Theses Service. A dynamic light scattering study of small organic molecule and ionic salt solutions through cooling crystallisation Masters in Research Thesis. 2012.
- [19] T Cosgrove. Colloid science: principles, methods and applications. John Wiley & Sons, Ltd, School of Chemistry, University of Bristol, Bristol, UK, 2. edition, 2010. ISBN 9781444320190.
- [20] Serdar Kucuk, editor. Serial and Parallel Robot Manipulators Kinematics, Dynamics, Control and Optimization. InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0437-7.
- [21] Zetasizer Nano Příručka pro uživatele, 3. edition, 2007. Manual.
- [22] E. D. Shchukun, A. V. Peterson, A. E. Amelina, and S. A. Zelenkov. *Colloid and Surface Chemistry*. Elsevier Science B. V., Amsterdam London New York-Oxford-Paris Shannon Tokyo, 1. edition, 2001. ISBN 0-444-50045-6.
- [23] David C. Grahame. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 41(3):441–501, 1947.