

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Короп Аліна Олександрівна

УДК 546.57-022.513.2:544.77.051

ДИСЕРТАЦІЯ

Фотостимульований синтез та сенсорні властивості наночастинок срібла

102 – Хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Аліна КОРОП

Науковий керівник: Халавка Юрій Богданович, доктор хімічних наук, доцент

Чернівці – 2026

АНОТАЦІЯ

Корон А. О. Фотостимульований синтез та сенсорні властивості наночастинок срібла. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (галузь знань 10 – Природничі науки). – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича МОН України, Чернівці, 2026.

Дисертаційну роботу присвячено встановленню закономірностей фотостимульованого синтезу наночастинок (НЧ) срібла різної морфології у водних розчинах, з'ясуванню ролі енергії фотонів та окисно-відновних властивостей стабілізатора у встановленні кінцевої форми НЧ, а також експериментальному дослідженню і комп'ютерному моделюванню сенсорних властивостей одержаних наноструктур.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, окреслено її зв'язок із науковими програмами та планами кафедри хімії та експертизи харчової продукції, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Наведено відомості про публікації, апробацію результатів, особистий внесок здобувача, а також структуру й обсяг дисертації.

У **першому** розділі проаналізовано літературні дані щодо фізичних основ плазмонних властивостей НЧ срібла, методів їх синтезу та принципів сенсорного застосування. Розглянуто природу локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР), теорію Мі для сферичних металевих НЧ, умову виникнення резонансу, показники добротності та рефрактометричної чутливості. Показано, що серед «плазмонних» металів срібло вирізняється найвищою добротністю ЛППР у широкому спектральному діапазоні (300–1200 нм), а положення і ширина смуги резонансу визначаються не лише природою металу, а й розміром, формою НЧ та діелектричною проникністю середовища. Описано методи синтезу НЧ срібла й окремо розглянуто

фотостимульований синтез — пряме фотовідновлення та плазмонно-опосередкований ріст НЧ, а також три можливі фотофізичні механізми впливу збудження ЛППР на хімічні перетворення (фототермічний ефект, концентрування електромагнітного поля поблизу НЧ та генерація «гарячих» електрон-діркових пар). Проаналізовано механізми роботи НЧ срібла як сенсорів та встановлено, що анізотропні форми із загостреними вершинами і ребрами демонструють суттєво вищу чутливість, ніж сферичні НЧ. За результатами літературного огляду виокремлено низку невирішених питань, що визначили напрями подальшого дослідження.

У **другому** розділі описано реактиви, матеріали та експериментальні методи, використані в роботі. Наведено двостадійну методику фотостимульованого синтезу НЧ срібла, що передбачає одержання сферичних зародків борогідридним відновленням аргентум нітрату та їхнє подальше опромінення монохроматичним світлом у радіальному опромінювачі або штативі зі світлодіодами. Охарактеризовано комплекс методів дослідження: спектрофотометрію, атомно-силову мікроскопію (АСМ), сканувальну (СЕМ) і просвічувальну (ПЕМ) електронну мікроскопію, оптичну мікроскопію темного поля, циклічну вольтамперометрію та кондуктометрію, вимірювання електрокінетичного потенціалу, седиментаційної стійкості розчинів НЧ, а також рефрактометрію розчинів НЧ, диспергованих у середовищах з відмінним від води показником заломлення. Окремо описано розширення інструментарію MNPBEM додаванням декаедричної форми, що дає змогу розраховувати електромагнітні властивості таких НЧ без втрати точності порівняно з наближеними формами.

У **третьому** розділі наведено результати експериментальних досліджень фотостимульованого синтезу. Встановлено, що опромінення одного і того самого вихідного розчину зародків, стабілізованих натрій цитратом, синім світлом ($\lambda = 450\text{--}462$ нм) призводить до утворення декаедричних НЧ, а зеленим ($\lambda = 515$ нм), жовтим ($\lambda = 595$ нм) та червоним ($\lambda = 633$ нм) — до утворення призматичних НЧ. Морфологію і розміри утворених НЧ

підтверджено за допомогою спектроскопії, СЕМ та АСМ. Показано, що зміна довжини хвилі опромінення лише на 12 нм змінює середній діаметр декаєдрів з 34 нм до 50 нм за незмінних інших умов, що свідчить про вирішальну роль енергії фотонів у визначенні морфології НЧ. Одержані золі нанодекаєдрів виявили високу седиментаційну стійкість та від'ємний дзета-потенціал (до -190 мВ). Вперше досліджено фотостимульовану агрегацію НЧ, стабілізованих натрій бензоатом, яка відбувається замість морфологічної перебудови і є перспективним методом одержання кластерів металевих частинок і метамолекул. Порівняльним електрохімічним дослідженням цитрат-, бензоат- і саліцилат-йонів встановлено, що важливим параметром, який задає шлях синтезу, є окисно-відновний потенціал стабілізатора. Чим слабший відновник (цитрат), тим довше йони Аргентуму перебувають у розчині, маючи достатньо часу для того, щоб перебудуватися у термодинамічно стабільні форми. Проміжний відновник (бензоат) спричиняє агрегацію, а сильніший (саліцилат) повністю блокує перетворення. Виявлено та кількісно інтерпретовано тимчасовий гіпсохромний зсув ЛППР при розведенні золей (~50 нм для декаєдрів і ~100 нм для призм) як десорбцію адсорбованих йонів Аргентуму, що відповідає зростанню концентрації носіїв заряду на ~20 % і ~25 % відповідно. Цей зсув можна використовувати як спектроскопічний показник завершеності синтезу.

У **четвертому** розділі запропоновано термодинамічний підхід до пояснення утворення наночастинок срібла різної форми під час фотостимульованого синтезу. Застосовано модель, що залежить лише від енергії фотона, а не механізму передачі енергії, причому локальне нагрівання враховується через температурну залежність зміни вільної енергії Гіббса ΔG . Побудовано діаграму залежності ΔG від відновного потенціалу реагенту і показано, що кількість енергії, яку фотон вносить у систему, зсуває хімічний потенціал реагентів і визначає, у яку область термодинамічного простору потрапляє система (двовимірного (2D) чи тривимірного (3D) росту). Опромінення червоними та зеленими фотонами зсуває русійну силу в область

2D-росту, тому спостерігається утворення призм. Натомість опромінення синіми фотонами зсуває рушійну силу в область 3D-росту, тому утворюються декаедри. Запропонована модель є універсальною і не залежить від природи реагентів, що підтверджується перетворенням НЧ різної форми у призми під дією гідроген пероксиду.

У п'ятому розділі досліджено сенсорні властивості НЧ срібла. Вперше інтегровано модель декаедричної форми у програмний комплекс MNPBEM (MATLAB). Експериментально визначено рефрактометричну чутливість декаедричних НЧ: 245 нм/ОПЗ у системі вода–гліцерол та 247 нм/ОПЗ у системі вода–сахароза. Одержані значення чутливості та спектри екстинкції загалом узгоджуються зі значеннями, обчисленими методом граничних елементів. Відмінність експериментального значення чутливості від розрахункового може бути пояснена усередненням поглинання полідисперсного ансамблю НЧ порівняно з ідеальною моделлю окремої НЧ, а також екрануванням поверхні щільним подвійним електричним шаром. За розрахунками розподілу електромагнітного поля навколо НЧ встановлено природу плазмонних мод і показано, що максимальне підсилення поля прогнозується на вершинах і ребрах НЧ. Побудована карта залежності положення максимуму ЛППР від геометричних параметрів НЧ дає змогу прогнозувати спектральне положення резонансу в межах 440–700 нм і підбирати розміри НЧ під потрібну довжину хвилі. Чутливість монотонно зростає зі збільшенням розміру НЧ — від 150 до 550 нм/ОПЗ у водних розчинах. Показано, що більші НЧ з однаковим положенням резонансу мають майже на 60 % вищу чутливість, ніж менші частинки.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що:

– вперше запропоновано універсальну термодинамічну модель вибору форми НЧ срібла під час фотостимульованого синтезу, яка залежить лише від енергії фотона і не потребує визначення конкретного механізму передачі енергії від фотона до НЧ. Показано, що енергія фотонів видимого діапазону ($\approx 190\text{--}260$ кДж/моль) співмірна з енергією переходу від пласких (2D) до

об'ємних (3D) структур срібла та визначає кінцеву морфологію НЧ;

- вперше встановлено, що важливим параметром, який впливає на перебіг фотостимульованого перетворення сферичних зародків (морфологічна перебудова, плазмонно-індукована агрегація чи повне блокування), є окисно-відновний потенціал стабілізатора, що досліджено на прикладі структурно близьких цитрат-, бензоат- і саліцилат-йонів;

- виявлено і вперше кількісно інтерпретовано тимчасовий гіпсохромний зсув ЛППР внаслідок розведення золей декаедрів і призм як десорбцію адсорбованих йонів Аргентуму та запропоновано використовувати його як показник завершеності синтезу;

- встановлено кількісний зв'язок між довжиною хвилі опромінення та розміром декаедрів (зміна довжини хвилі опромінення на 12 нм змінює середній діаметр НЧ з 34 нм до 50 нм);

- вперше інтегровано декаедричну форму НЧ у програмний комплекс MNPBEM (для середовища MATLAB) та вперше побудовано двовимірні карти плазмонної чутливості нанодекаедрів срібла в координатах «довжина ребра–товщина» у водних розчинах та з урахуванням повітря.

Практичне значення отриманих результатів. Одержані результати дають змогу здійснювати планування та цілеспрямований синтез наночастинок срібла декаедричної та призматичної форм. Гіпсохромний зсув ЛППР при розведенні може слугувати спектроскопічною ознакою завершеності синтезу. Розширений новою геометричною формою інструментарій MNPBEM придатний для повного моделювання електромагнітних властивостей НЧ такої форми без втрати точності порівняно з наближеними формами. Побудовані карти чутливості можуть слугувати інструментом попереднього вибору геометричних параметрів НЧ срібла під час проєктування плазмонних сенсорів у видимому діапазоні.

Ключові слова: срібло, наночастинки, колоїд, розчин, оптичні властивості, фотостимульований синтез, локалізований поверхневий плазмонний резонанс, мікроскопія, фотон, ріст, натрій цитрат, плазмонна

чутливість, комп'ютерне моделювання, числові розрахунки.

ABSTRACT

Korop A. Photostimulated synthesis of silver nanoparticles and their sensing properties. – Qualification scientific work in the form of a manuscript.

The dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 – Chemistry (field of study 10 – Natural Sciences). – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2026.

The dissertation is devoted to establishing the regularities of photostimulated synthesis of silver nanoparticles (NPs) of various morphologies in aqueous solutions, clarifying the role of photon energy and the redox properties of the stabilizer in determining the final shape of the NPs, as well as to the experimental investigation and computer modelling of the sensing properties of the resulting nanostructures.

The **introduction** substantiates the relevance of the topic, outlines its connection with the scientific programmes and plans of the Department of Chemistry and Food Expertise, formulates the aim and objectives of the study, defines the object, subject, and methods of research, and reveals the scientific novelty and practical significance of the results obtained. Information is provided on publications, presentation of the results, the personal contribution of the author, and the structure and scope of the dissertation.

The **first chapter** analyses the literature data on the physical foundations of the plasmonic properties of silver NPs, methods of their synthesis, and the principles of their sensing applications. The nature of localized surface plasmon resonance (LSPR), Mie theory for spherical metallic NPs, the resonance condition, and the quality factor and refractometric sensitivity are considered. It is shown that, among the “plasmonic” metals, silver is distinguished by the highest LSPR quality factor over a broad spectral range (300–1200 nm), while the position and width of the

resonance band are determined not only by the nature of the metal but also by the size and shape of the NPs and the dielectric permittivity of the medium. Methods for the synthesis of silver NPs are described, and photostimulated synthesis is examined separately — direct photoreduction and plasmon-mediated growth of NPs together with three possible photophysical mechanisms by which LSPR excitation influences chemical transformations (the photothermal effect, concentration of the electromagnetic field near the NPs, and generation of “hot” electron–hole pairs). The mechanisms by which silver NPs operate as sensors are analysed, and it is established that anisotropic shapes with sharp tips and edges exhibit substantially higher sensitivity than spherical NPs. Based on the literature review, a number of unresolved questions were identified, which determined the directions of further research.

The **second chapter** describes the reagents, materials, and experimental methods used in the work. A two-stage procedure for the photostimulated synthesis of silver NPs is presented, comprising the preparation of spherical seeds by borohydride reduction of silver nitrate and their subsequent irradiation with monochromatic light in a radial irradiator or in a LED-equipped stand. A range of research methods is described: spectrophotometry, atomic force microscopy (AFM), scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy, dark-field optical microscopy, cyclic voltammetry and conductometry, measurement of the electrokinetic potential and of the sedimentation stability of NP solutions, as well as refractometry of NP solutions dispersed in media with a refractive index different from that of water. The extension of the MNPBEM toolbox by the addition of the decahedral shape is described separately, enabling the electromagnetic properties of such NPs to be calculated without loss of accuracy compared with approximate shapes.

The **third chapter** presents the results of the experimental studies of photostimulated synthesis. It is established that irradiation of the same initial seed solution, stabilized with sodium citrate, with blue light ($\lambda = 450\text{--}462\text{ nm}$) leads to the formation of decahedral NPs, whereas green ($\lambda = 515\text{ nm}$), yellow ($\lambda = 595\text{ nm}$),

and red ($\lambda = 633$ nm) light lead to the formation of prismatic NPs. The morphology and dimensions of the resulting NPs were confirmed by spectroscopy, SEM, and AFM. It is shown that a change in the irradiation wavelength of only 12 nm changes the mean diameter of the decahedra from 34 nm to 50 nm, all other conditions being unchanged, which demonstrates the decisive role of photon energy in determining the morphology of the NPs. The obtained nanodecahedron sols exhibited high sedimentation stability and a negative zeta potential (down to -190 mV). For the first time, the photostimulated aggregation of NPs stabilized with sodium benzoate was studied; this occurs instead of morphological rearrangement and is a promising method for obtaining clusters of metallic particles and metamolecules. A comparative electrochemical study of citrate, benzoate, and salicylate ions established that an important parameter setting the synthetic pathway is the redox potential of the stabilizer. The weaker the reducing agent (citrate), the longer the silver ions remain in solution, having sufficient time to rearrange into thermodynamically stable shapes. An intermediate reducing agent (benzoate) causes aggregation, whereas a stronger one (salicylate) blocks the transformation altogether. A temporary hypsochromic shift of the LSPR upon dilution of the sols (~ 50 nm for the decahedra and ~ 100 nm for the prisms) was detected and, for the first time, quantitatively interpreted as desorption of adsorbed silver ions, corresponding to an increase in the charge-carrier concentration of $\sim 20\%$ and $\sim 25\%$, respectively. This shift can be used as a spectroscopic indicator of the completeness of the synthesis.

The **fourth chapter** proposes a thermodynamic approach to explaining the formation of silver nanoparticles of different shapes during photostimulated synthesis. A model is applied that depends only on the photon energy and not on the mechanism of energy transfer, with local heating accounted for through the temperature dependence of the change in Gibbs free energy ΔG . A diagram of the dependence of ΔG on the reduction potential of the reagent is constructed, and it is shown that the amount of energy that the photon introduces into the system shifts the chemical potential of the reagents and determines into which region of

thermodynamic space the system is driven into (two-dimensional (2D) or three-dimensional (3D) growth). Irradiation with red and green photons shifts the driving force into the region of 2D growth, and therefore the formation of prisms is observed. Irradiation with blue photons shifts the driving force into the region of 3D growth, and therefore decahedra are formed. The proposed model is universal and does not depend on the nature of the reagents, as confirmed by the transformation of NPs of various shapes into prisms under the action of hydrogen peroxide.

The **fifth chapter** investigates the sensing properties of silver NPs. For the first time, the decahedral shape was integrated into the MNPBEM software package (MATLAB). The refractometric sensitivity of decahedral NPs was determined experimentally: 245 nm/RIU in the water–glycerol system and 247 nm/RIU in the water–sucrose system. The obtained sensitivity values and extinction spectra generally agree with those calculated by the boundary element method. The deviation of the experimental sensitivity can be explained by the averaging of the absorption over a polydisperse ensemble of NPs compared with the idealized single-particle model, as well as by screening of the surface by the dense electric double layer. From calculations of the electromagnetic field distribution around the NPs, the nature of the plasmon modes was established, and it was shown that the maximum field enhancement is predicted at the edges of the NPs. The constructed map of the LSPR peak position as a function of the geometric parameters of the NPs makes it possible to predict the spectral position of the resonance within 440–700 nm and to select the NP size for a required wavelength. The sensitivity increases monotonically with NP size, from 150 to 550 nm/RIU in aqueous solutions. It is shown that larger NPs with the same resonance position exhibit an almost 60 % higher sensitivity than smaller particles.

The scientific novelty of the results obtained consists in the following:

- for the first time, a universal thermodynamic model for the selection of silver NP shape during photostimulated synthesis is proposed, which depends only on the photon energy and does not require identifying the specific mechanism of energy transfer from the photon to the NP. It is shown that the energy of visible-

range photons ($\approx 190\text{--}260$ kJ/mol) is commensurate with the energy of the transition from planar (2D) to bulk (3D) silver structures and determines the final morphology of the NPs;

- for the first time, it is established that an important parameter influencing the course of the photostimulated transformation of spherical seeds (morphological rearrangement, plasmon-induced aggregation, or complete blocking) is the redox potential of the stabilizer, studied using the structurally similar citrate, benzoate, and salicylate ions as examples;

- a temporary hypsochromic shift of the LSPR upon dilution of decahedron and prism sols is detected and, for the first time, quantitatively interpreted as desorption of adsorbed silver ions, and its use as an indicator of the completeness of synthesis is proposed;

- a quantitative relationship between the irradiation wavelength and the size of the decahedra is established (a change in the irradiation wavelength of 12 nm changes the mean NP diameter from 34 nm to 50 nm);

- for the first time, the decahedral NP shape is integrated into the MNPBEM software package (for the MATLAB environment), and, for the first time, a two-dimensional refractometric sensitivity map of silver nanodecahedra is constructed in "edge length–thickness" coordinates.

Practical significance of the results obtained. The results obtained make it possible to plan and carry out the targeted synthesis of silver nanoparticles of decahedral and prismatic shapes. The hypsochromic shift of the LSPR upon dilution can serve as a spectroscopic sign of the completeness of synthesis. The MNPBEM toolbox, extended with a new geometric shape, is suitable for the complete modelling of the electromagnetic properties of NPs of this shape without loss of accuracy compared with approximate shapes. The constructed sensitivity maps can serve as a tool for the preliminary selection of the geometric parameters of silver NPs when designing plasmonic sensors in the visible range.

Keywords: silver, nanoparticles, colloid, solution, optical properties, photostimulated synthesis, localized surface plasmon resonance, microscopy,

photon, growth, sodium citrate, sensing, computer modelling, numerical calculations.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus:

1. Korop, A.; Vakulenko, T.; Khalavka, Y. An Application of The Thermodynamic Approach to Explain the Shape Selection During Light-Induced Growth of Silver Nanoparticles. *Phys.Chem.Sol.State* **2026**, 27 (1), 20–26. <https://doi.org/10.15330/pcss.27.1.20-26> (Scopus). (Внесок авторів: Короп А.: експериментальний синтез НЧ, обробка результатів, візуалізація результатів, написання оригінальної чернетки; Вакуленко Т.: математичний розрахунок геометричних параметрів НЧ, співавторство; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування статті).

Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus:

2. Ivanova-Tolpintseva, A. (Korop, A.); Tynkevych, O.; Diaconu, A.; Rotaru, A.; Khalavka, Y. Synthesis and light-induced aggregation of benzoate-stabilized silver nanoparticles. *Applied Nanoscience* **2019**, (9), 709–714. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0847-0> (Scopus, Q2 – <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100886227&tip=sid>). (Внесок авторів: Короп А.: синтез НЧ срібла, стабілізованих натрій цитратом, натрій бензоатом, натрій саліцилатом, дослідження їхніх оптичних властивостей, візуалізація результатів, написання оригінальної чернетки; Тинкевич О.: проведення ЦВА дослідження, обговорення результатів;

Діакону А.: СЕМ-аналіз НЧ срібла, обговорення результатів; Ротару А.: СЕМ-дослідження НЧ срібла, наукове керівництво; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, обговорення результатів, перевірка та редагування статті, пошук фінансування).

3. Korop, A.; Khalavka, Y. Dynamic Processes during the Light-Induced Synthesis of Silver Nanoparticles. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 12938, Sixteenth International Conference on Correlation Optics, 129382I (5 January 2024). <https://doi.org/10.1117/12.3016087> (Scopus). (Внесок авторів: Короп А.: проведення синтезів НЧ, дослідження їхніх оптичних властивостей, обговорення результатів, написання оригінальної чернетки, постерна доповідь; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, обговорення результатів, перевірка та редагування статті).

4. Korop, A.; Korop, M.; Vakulenko, T.; Khalavka, Y. An Extension of MNPBEM Toolbox for the Simulation of Decahedral Silver Nanoparticles' Electromagnetic Properties. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 13813, Seventeenth International Conference on Correlation Optics, 138132Y (10 November 2025). <https://doi.org/10.1117/12.3093135> (Scopus). (Внесок авторів: Короп А.: експериментальний синтез НЧ, написання тез, обговорення результатів, моделювання спектрів, побудова карти чутливості, написання оригінальної чернетки, постерна доповідь; Короп М.: розробка програмного пакету MNPBEM для моделювання електромагнітних властивостей декаедричних НЧ срібла; Вакуленко Т.: математичний розрахунок геометричних параметрів НЧ, співавторство; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Ivanova-Tolpintseva, A (Korop, A.); Khalavka, Y. Plasmon induced synthesis of silver nanoparticles. *International Research and Practice Conference*

“Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2017), 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine, P. 683. (Внесок авторів: Короп А.: експериментальний синтез НЧ, написання тез, обговорення результатів, написання оригінальної чернетки; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування тез).

6. Каланча В.; Іванова-Толпінцева А. (Короп А.); Войтович С.; Халавка Ю. Фотостимульований синтез наночастинок срібла. *X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017): тези доповідей, Вінниця, Україна, 2017. С. 84. (Внесок авторів: Каланча В.: синтез НЧ срібла, обговорення результатів; Короп А.: синтез НЧ срібла, обговорення результатів, написання тез; Войтович С.: Одержання мікрофотографій НЧ срібла за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування тез, пошук фінансування).*

7. Korop A.; Khalavka Y., Photostimulated synthesis of decahedral silver nanoparticles. *International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVIII), 11-16 October 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 38. (Внесок авторів: Короп А.: синтез НЧ срібла, обговорення результатів, написання тез; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування тез).*

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

8. Драпак, С. І., Іванова-Толпінцева, А. О. (Короп А. О.), Халавка, Ю. Б. Фотостимульований синтез наночастинок благородних металів. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. Чернівці, 2019. № 819. С. 57–82. (Внесок авторів: Драпак С.: аналіз літератури, написання оригінальної*

чернетки; Короп А.: обговорення та вибір джерел для огляду літератури, написання частини тексту про декаедричні НЧ срібла; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування тексту огляду).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	27
1.1 Наночастинки та наноплазмоніка	27
1.2 Теорія Мі для сферичних металевих НЧ.....	28
1.3 Умова ЛППР	30
1.4 Добротність ЛППР та плазмонна чутливість.....	33
1.5 Способи синтезу НЧ срібла	35
1.5.1 Фізичні та біологічні методи синтезу НЧ срібла.....	36
1.5.2 Хімічні методи синтезу НЧ срібла.....	36
1.6 Фотостимульований синтез	43
1.6.1 Пряме фотовідновлення срібла	43
1.6.2 Плазмонно-опосередкований синтез	44
1.6.3 Контроль розміру через довжину хвилі збудження ЛППР у НЧ срібла.....	48
1.6.4 Контроль форми НЧ: роль дефектної структури зародків та кінетики росту.....	51
1.7 Сенсорні властивості наночастинок срібла	58
1.7.1 Сенсори, які ґрунтуються на зсуві ЛППР через взаємодію з аналітом	60
1.7.2 Сенсори, що ґрунтуються на підсиленні локального електромагнітного поля поблизу НЧ.....	62
1.7.3 Хіральне плазмонне детектування.....	63
Висновки до розділу 1	65
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	68

2.1 Реактиви та матеріали дослідження.....	68
2.1.1 Фотостимульований синтез наночастинок срібла.....	68
2.1.2 Опис радіального опромінювача.....	71
2.2 Експериментальні методи дослідження	73
2.2.1 Вимірювання абсорбції	73
2.2.2 Атомно-силова мікроскопія (АСМ).....	73
2.2.3 Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ)	73
2.2.4 Оптична мікроскопія темного поля	74
2.2.5 Циклічна вольтамперометрія (ЦВА) та кондуктометричні вимірювання.....	74
2.2.6 Вимірювання електрокінетичного потенціалу методом електрофорезу	74
2.2.7 Дослідження седиментаційної стійкості	75
2.2.8 Рефрактометричні дослідження	76
2.3 Розширення інструментарію MNPBEM, моделювання оптичних та електричних властивостей та створення карт плазмонної чутливості декаедричних НЧ срібла	76
Висновки до розділу 2.....	81
РОЗДІЛ 3. ФОТОСТИМУЛЬОВАНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ТА ДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПІД ЧАС СИНТЕЗУ	83
3.1 Синтез та характеристика декаедричних та призматичних НЧ, стабілізованих натрій цитратом	83
3.2 Залежність розміру декаедричних НЧ срібла від довжини хвилі опромінення	89
3.3 Колоїдна стабільність синтезованих декаедрів срібла	90
3.4 Синтез наночастинок, стабілізованих натрій бензоатом, і їхня агрегація під впливом світла	93

3.5 Електрохімічне дослідження ролі стабілізатора у фотостимульованому синтезі	98
3.6 Динамічні процеси протягом фотостимульованого синтезу наночастинок срібла	101
Висновки до розділу 3	104
РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПІДХОДУ ДЛЯ ПОЯСНЕННЯ ВИБОРУ ФОРМИ ПІД ЧАС ФОТОСТИМУЛЬОВАНОГО СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА	106
4.1 Огляд механізмів росту наночастинок срібла.....	106
4.2 Рушійна сила та відновлення йонів Аргентуму цитратом.....	110
4.3 Перетворення форм НЧ під дією гідроген пероксиду	112
4.4 Роль енергії фотонів у виборі форми НЧ	113
Висновки до розділу 4.....	115
РОЗДІЛ 5. СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА	116
5.1 Теоретична оцінка чутливості декаедричних НЧ срібла	116
5.2 Моделювання електромагнітних властивостей НЧ срібла у MNPBEM	117
5.3 Карти плазмонної чутливості декаедричних НЧ срібла	119
5.4 Експериментальне дослідження сенсорних властивостей НЧ срібла .	124
Висновки до розділу 5	127
ВИСНОВКИ.....	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	132
ДОДАТКИ	151

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- BEM** — метод граничних елементів (Boundary Element Method)
- BSPP** — біс(п-сульфонатофеніл)фенілфосфін (Bis(p-sulfonatophenyl)phenylphosphine)
- FOM** — показник якості (Figure of Merit)
- FWHM** — повна ширина на півмаксимумі (Full Width at Half Maximum)
- K** — кельвін, одиниця температури
- LED** — світловипромінювальний діод (Light Emitting Diode)
- MEF** — металево-підсилена флуоресценція (Metal Enhanced Fluorescence)
- MNPBEM** — метод граничних елементів для металевих наночастинок (Metallic Nanoparticle Boundary Element Method)
- Q** — добротність (Quality Factor)
- RCF** — відносна відцентрова сила (Relative Centrifugal Force)
- RGB** — червоні, зелені, сині світловипромінювальні діоди (Red Green Blue)
- RIU** — одиниця показника заломлення (Refractive Index Units)
- SERS** — поверхнево-підсилене комбінаційне розсіяння (Surface-Enhanced Raman Scattering)
- АСМ** — атомно-силова мікроскопія
- ГЦК** — гранецентрована кубічна (ґратка)
- ДНК** — дезоксирибонуклеїнова кислота
- ЕГ** — етиленгліколь
- ІПС** — ізопропіловий спирт
- ІЧ** — інфрачервоний (діапазон)
- ЛППР** — локалізований поверхневий плазмонний резонанс
- НЧ** — наночастинки
- ОПЗ** — одиниця показника заломлення
- ПВП** — полівінілпіролідон
- ПГ** — пропіленгліколь
- ПЕМ** — просвічувальна електронна мікроскопія
- ПЕШ** — подвійний електричний шар

СВЕ — стандартний водневий електрод

СЕМ — сканувальна електронна мікроскопія

УФ — ультрафіолетовий (діапазон)

ЦВА — циклічна вольтамперометрія

ШІ — штучний інтелект

ВСТУП

Актуальність теми дослідження.

НЧ срібла належать до найбільш досліджуваних плазмонних наноматеріалів завдяки унікальному поєднанню оптичних, електричних і теплових властивостей. Визначальною серед них є здатність підтримувати локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР) у видимій області спектра: на певних довжинах хвиль поверхневі плаزمони вступають у резонанс із падаючим світлом і надзвичайно сильно його поглинають та розсіюють. Цей ефект настільки виражений, що частинка розміром близько 20 нм стає видимою у мікроскопії темного поля, а сам зв'язок між наноструктурою металу та характером його взаємодії зі світлом став основою окремої галузі — плазмоніки.

Положення смуги ЛППР визначається не лише розміром, а й формою частинки та діелектричними характеристиками її найближчого оточення. Саме ця чутливість до показника заломлення середовища робить НЧ перспективною основою оптичних сенсорів: адсорбція аналіту чи зміна локального середовища поблизу поверхні частинки спричиняє зсув смуги плазмонного резонансу, який реєструється спектрально або навіть візуально за зміною забарвлення колоїду. Чутливість такого відгуку безпосередньо залежить від форми частинки: призми, біпіраміди, декаедри, тетраедри забезпечують значно сильніше локальне підсилення поля й вищу чутливість до зміни показника заломлення, ніж сферичні частинки. Отже, контроль над формою НЧ срібла є не лише фундаментальною задачею, а й прямою передумовою створення високочутливих сенсорних платформ.

Ефективним інструментом такого контролю є фотостимульований синтез. Завдяки високому ступеню кристалічності зародків та можливості керувати положенням плазмонного резонансу шляхом опромінення, можна утворювати наперед задані форми НЧ з високим виходом. В основі методу лежить передавання енергії фотона реагентам через три механізми: локальне

нагрівання НЧ та навколишнього середовища; концентрування світла поблизу поверхні частинки, що призводить до зростання електромагнітного поля і збільшення потоку фотонів для молекул, розташованих поблизу НЧ; генерація електрон-діркових пар, які уможливають перенесення заряду між НЧ та оточуючими молекулами. Який із цих трьох фотохімічних ефектів є визначальним у фотостимульованому рості НЧ благородних металів, досі остаточно не з'ясовано.

Незважаючи на високий прикладний потенціал методу, багато його аспектів залишаються недостатньо вивченими. Зокрема, відкритими є питання: чому під час переходу опромінення із синьої області в зелену так різко змінюється форма утворених частинок; чому навіть за незначної різниці в енергії синього світла спостерігається утворення декаедрів різних розмірів; чи впливає інтервал часу між синтезом зародків і початком опромінення на кінцеві розміри нанодекаедрів; яку природу (термодинамічну чи кінетичну) має залежність форми та розміру НЧ; чому червоне світло активно стимулює ріст нанопризм, хоча майже не поглинається зародковими НЧ; чому різниця між енергією збуджуючої хвилі та плазмонним резонансом утворених частинок зростає з довжиною збуджуючої хвилі; чому ефект вибіркості форми обмежений саме видимим діапазоном, тоді як УФ- та ІЧ-опромінення не дають специфічних форм; у чому полягає унікальна роль цитрату і чи можна замінити його іншим відновником; чи можливо застосувати інші ліганди для утворення проміжних комплексів; чому процес зупиняється на певній стадії, а утворені частинки стійкі до подальшого опромінення світлом іншої довжини хвилі; чому подібні ефекти не проявляються для інших плазмонних металів – золота, міді, алюмінію. Ці та інші питання потребують великої кількості систематичних досліджень.

Тому актуальною є розробка нових, екологічно безпечних та економічно вигідних методів синтезу цих наноматеріалів. Дослідження у цих напрямках підтримуються низкою НДР кафедри хімії та експертизи харчової продукції.

Метою дисертаційного дослідження є встановлення закономірностей

процесів фотостимульованого синтезу НЧ срібла різної морфології та визначення їхніх сенсорних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **завдання**:

1. Дослідити фотостимульований синтез наночастинок срібла за опромінення розчинів зародків світлом різної довжини хвилі, встановити закономірності формування морфології.
2. Встановити роль окисно-відновних властивостей стабілізатора у встановленні шляху фотостимульованого перетворення зародків.
3. Запропонувати модель встановлення кінцевої форми НЧ під час фотостимульованого синтезу.
4. Дослідити сенсорні властивості одержаних декаедричних НЧ срібла та встановити залежність чутливості від геометричних параметрів.
5. Розробити розширення для моделювання електромагнітних властивостей декаедричних НЧ у програмному комплексі MNPBEM (MATLAB).

Об'єкт дослідження: синтез колоїдних розчинів наночастинок срібла фотостимульованим методом та дослідження їхніх оптичних і сенсорних властивостей.

Предмет дослідження: вплив різних довжин хвиль світла на процес утворення НЧ срібла, залежність плазмонної чутливості НЧ срібла від їхніх геометричних параметрів.

Методи дослідження: оптична спектроскопія, мікроскопія темного поля, атомно-силова мікроскопія (АСМ), циклічна вольтамперометрія (ЦВА), електронна мікроскопія (ПЕМ, СЕМ), кондуктометрія, електрофорез, центрифугування, рефрактометрія, комп'ютерне моделювання електромагнітних властивостей НЧ методом граничних елементів (MNPBEM).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема відповідає науковій тематиці кафедри хімії та експертизи харчової продукції у межах держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України «Пошук оптимальних умов синтезу квантових точок

нового покоління із нетоксичних елементів для світлоперетворюючих пристроїв» № державної реєстрації: 0116U001447, «Неорганічні матеріали для детекторів йонізуючого випромінювання та сенсорів нового покоління» № державної реєстрації: 0120U104711.

Робота виконувалася в межах науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України для молодих учених «Оптично активні багатошарові матеріали на основі напівпровідникових наночастинок типу AIBN/CVI та полімерів» № державної реєстрації: 0123U100858, «Пошук оптимальних умов синтезу квантових точок нового покоління із нетоксичних елементів для світлоперетворюючих пристроїв» № державної реєстрації: 0119U100728, «Екологічно безпечні квантові точки AgInS_2 та CuInS_2 як основа сенсорних систем для моніторингу шкідливих домішок у воді» № державної реєстрації: 0126U002507 та грантів Simons Foundation “Novel functional materials and biologically active compounds”, “Advanced functional materials for food and energy applications”, “Materials for food safety, energy production and water purification”.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що:

- вперше запропоновано універсальну термодинамічну модель вибору форми НЧ срібла під час фотостимульованого синтезу, яка залежить лише від енергії фотона і не потребує визначення конкретного механізму передачі енергії від фотона до НЧ. Показано, що енергія фотонів видимого діапазону ($\approx 190\text{--}260$ кДж/моль) співмірна з енергією переходу від плоских (2D) до об’ємних (3D) структур срібла та визначає кінцеву морфологію НЧ;

- вперше встановлено, що важливим параметром, який впливає на перебіг фотостимульованого перетворення сферичних зародків (морфологічна перебудова, плазмонно-індукована агрегація чи повне блокування), є окисно-відновний потенціал стабілізатора, що досліджено на прикладі структурно близьких цитрат-, бензоат- і саліцилат-йонів;

- виявлено і вперше кількісно інтерпретовано тимчасовий гіпсохромний зсув ЛППР при розведенні золь декаедрів і призм як десорбцію

адсорбованих йонів Аргентуму та запропоновано використовувати його як показник завершеності синтезу;

- встановлено кількісний зв'язок між довжиною хвилі опромінення та розміром декаедрів (зміна довжини хвилі опромінення на 12 нм змінює середній діаметр НЧ з 34 нм до 50 нм);

- вперше інтегровано декаедричну форму НЧ у програмний комплекс MNPBEM (для середовища MATLAB) та вперше побудовано двовимірні карти рефрактометричної чутливості нанодекаедрів срібла в координатах «довжина ребра–товщина» у водних розчинах та з урахуванням повітря.

Практичне значення отриманих результатів. Одержані результати дають змогу здійснювати планування та цілеспрямований синтез наночастинок срібла декаедричної та призматичної форм. Гіпсохромний зсув ЛППР за розведення може слугувати спектроскопічною ознакою завершеності синтезу. Розширений новою геометричною формою інструментарій MNPBEM придатний для повного моделювання електромагнітних властивостей НЧ такої форми без втрати точності порівняно з наближеними формами. Побудовані карти чутливості можуть слугувати інструментом попереднього вибору геометричних параметрів НЧ срібла під час проєктування плазмонних сенсорів у видимому діапазоні.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати, що представлені в дисертаційній роботі, отримані Короп Аліною Олександрівною. Здобувачкою особисто виконано пошук, аналіз та узагальнення літературних джерел щодо фотостимульованого синтезу та сенсорних властивостей НЧ срібла; здійснено фотостимульований синтез декаедричних та призматичних НЧ срібла, стабілізованих натрій цитратом, натрій бензоатом і натрій саліцилатом, досліджено їхні оптичні властивості, проведено оброблення та візуалізацію результатів. Здобувачкою особисто проведено експериментальне дослідження та моделювання сенсорних властивостей НЧ срібла, а також побудову карт чутливості декаедричних НЧ. Підготовку основного тексту дисертації здійснено здобувачкою особисто.

Обговорення й інтерпретацію результатів проведено спільно з науковим керівником.

Апробація матеріалів дисертації. Здобувачка взяла участь у п'яти конференціях: міжнародна дослідницька та практична конференція *«Нанотехнологія та наноматеріали»* (НАНО-2017) (м. Чернівці, 23–26 серпня 2017 року), X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених *«Хімічні проблеми сьогодення»* (ХПС-2017) (м. Вінниця, 27–29 березня 2017 року), XVIII Міжнародна *Фрейківська конференція з фізики та технології тонких плівок та наносистем* (ICPTTFN-XVIII) (м. Івано-Франківськ, 11–16 жовтня 2021 року), шістнадцята міжнародна конференція *«Кореляційна оптика 2023»*, (м. Чернівці, 18–23 вересня 2023 року), сімнадцята міжнародна конференція *«Кореляційна оптика 2025»*, (м. Чернівці, 8–12 вересня 2025 року).

Декларація про використання інструментів штучного інтелекту (ШІ). Під час підготовки рукопису авторка використовувала генеративний ШІ для додаткового пошуку джерел літератури, перевірки орфографічних і пунктуаційних помилок, перекладу анотації англійською мовою, допоміжної обробки рис. 3.19, рис. 5.1 та рис. 5.2, а також візуалізації особисто одержаних результатів розрахунків для рис. 5.3, рис. 5.4 та рис. 5.5. Усі використані літературні джерела перевірено за оригінальними публікаціями. Після застосування інструментів ШІ авторка перевірила та відредагувала одержаний матеріал і несе повну відповідальність за зміст дисертації.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційне дослідження складається з анотацій двома мовами, списку опублікованих праць автора, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (159 позицій) та двох додатків (список публікацій за темою дисертації та апробація матеріалів дисертації).

Загальний обсяг роботи — 154 сторінки, робота містить 44 рисунки.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

У цьому розділі проаналізовано літературні дані щодо фотостимульованого синтезу наночастинок срібла та їхнього використання в оптичних сенсорах. Основну увагу приділено взаємозв'язку між умовами синтезу (довжиною хвилі опромінення, складом реакційного середовища, рН, стабілізаторами, типом зародків) і морфологією наночастинок срібла, яка визначає положення локалізованого поверхневого плазмонного резонансу, локальне підсилення електромагнітного поля, хімічну стабільність і сенсорну чутливість.

1.1 Наночастинки та наноплазмоніка

Наночастинки (НЧ) демонструють розмір-залежні властивості, відсутні в об'ємному матеріалі, завдяки великій частці поверхневих атомів і квантово-розмірним ефектам [1]. Це зумовлює їх широке застосування у каталізі, сенсориці, біомедицині тощо.

Серед наноматеріалів особливе місце посідають металеві наночастинки завдяки вираженим оптичним властивостям, зумовленим локалізованим поверхневим плазмонним резонансом (ЛППР) – колективними коливаннями електронів провідності під дією зовнішнього електромагнітного поля [2–5]. Вигнута поверхня частинки створює ефективну повертаючу силу, що діє на електрони провідності, спричиняючи їхні вимушені коливання. Якщо частота падаючого світла збігається з власною частотою коливань електронів — виникає резонансне підсилення електромагнітного поля як усередині, так і в ближній зоні навколо частинки. На відміну від поширюваних плазмонних мод на протяжних межах метал–діелектрик, ЛППР збуджується прямим освітленням без додаткового фазового узгодження, що робить його зручною основою для оптичних застосувань колоїдних НЧ.

Для НЧ із розміром, значно меншим за довжину хвилі падаючого

випромінювання, ЛППР проявляється у вигляді інтенсивної смуги (піка) оптичної екстинкції (суми поглинання та розсіяння) у спектрі. Положення та ширина цієї смуги залежать від розміру, форми частинок та діелектричних властивостей навколишнього середовища. Для анізотропних форм у спектрі з'являються додаткові смуги екстинкції, які відповідають за коливання електронів уздовж різних осей (наприклад, для нанострижнів – поперечна та поздовжня моди) [6]. Серед металів ЛППР у видимій та ближній інфрачервоній (ІЧ) області мають Au, Ag, Cu, Li та Al [7–9], тоді як для більшості інших металів плазмонний резонанс зміщений в ультрафіолетову (УФ) область спектра. Срібло вирізняється здатністю підтримувати інтенсивний ЛППР у широкому діапазоні від 300 до 1200 нм завдяки можливості одержувати частинки різної морфології, що робить його одним із найважливіших матеріалів у плазмоніці [8–10].

Хоча НЧ золота широко застосовуються у плазмоніці, у цій роботі досліджено НЧ срібла, оскільки вони забезпечують потужніше локальне підсилення електромагнітного поля [11] та вищу плазмонну чутливість до змін навколишнього середовища [12], що є критично важливим для сенсорики. Крім того, срібло є економічно доступнішим за золото, а це вагомий фактор для масштабування виробництва сенсорних матеріалів і одноразових тест-систем. Певним недоліком НЧ срібла, порівняно із НЧ золота, є їхня схильність до сульфидування поверхні [13–15] та цитотоксичність, пов'язана із вивільненням Ag^+ [16], що звужує сферу їхніх біомедичних застосувань.

1.2 Теорія Мі для сферичних металевих НЧ

Аналітичний опис ЛППР сферичних металевих НЧ, запропонований Мі у 1908 році [17] як розв'язок рівнянь Максвелла з відповідними граничними умовами на межі частинка–середовище, є фундаментальною основою для кількісного опису плазмонних явищ.

Ключовим спрощенням для малих металевих НЧ є квазістатичне

наближення (межа Релея), що застосовується за виконання умови малого розміру:

$$x = \frac{2\pi R}{\lambda} \ll 1, \quad (1.1)$$

де R – радіус НЧ;

λ – довжина хвилі світла в середовищі.

За цієї умови фаза електричного поля практично не змінюється в межах об'єму частинки, і взаємодія світла з НЧ зводиться до електростатичної поляризації з утворенням індукованого дипольного моменту. У теорії Мі це відповідає домінуванню дипольного внеску мультипольного розкладу ($l = 1$), що відповідає електричній дипольній моді (рис. 1.1 (а)).

Зі збільшенням розміру НЧ фаза падаючої електромагнітної хвилі в її об'ємі перестає бути сталою, і стають суттєвими ефекти запізнення (retardation). Це призводить до збудження мод вищих порядків, зокрема квадрупольної ($l = 2$) (рис. 1.1 (б)). Поява квадрупольної плазмонної моди проявляється у спектрах екстинкції у вигляді додаткового резонансного максимуму або асиметричного плеча з боку коротших довжин хвиль відносно дипольного резонансу [18, 19]. Ця мода зазвичай характеризується меншою чутливістю до зміни діелектричних властивостей навколишнього середовища порівняно з дипольним ЛППР, оскільки її ближнє поле більш локалізоване біля поверхні частинки і швидше згасає з відстанню, ніж дипольне поле [20].

Із подальшим збільшенням розміру починають проявлятися ефекти динамічної деполіризації (неоднорідність поля всередині частинки зменшує ефективний дипольний момент) та радіаційного затухання (частина енергії плазмону витрачається на перевипромінювання), що зумовлює червоний зсув і розширення плазмонного піка [21, 22].

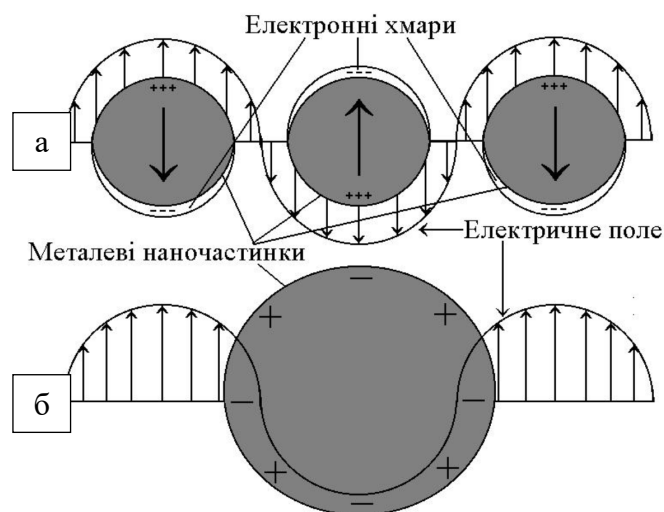


Рис. 1.1. Плазмонні моди у сферичних металевих НЧ залежно від співвідношення розміру частинки R та довжини хвилі світла λ : (а) квазістатичний режим $x = \frac{2\pi R}{\lambda} \ll 1$ ($R \leq 0,1\lambda$) — домінує дипольна мода; (б) із зростанням x ($R \geq 0,1\lambda$) з'являється внесок квадрупольної моди [23].

Точний аналітичний розв'язок задачі розсіяння Мі існує лише для частинок сферичної форми. Для наноструктур складнішої форми (нанокубів, декаєдрів, призм, біпірамід) застосовують числові методи, зокрема дискретне дипольне наближення (DDA) [24, 25], метод скінченних різниць у часовій області (FDTD) [26] та метод граничних елементів (BEM) [27, 28]. Саме цими методами було теоретично передбачено та підтверджено наявність кількох плазмонних мод у анізотропних НЧ срібла, зокрема дипольних та квадрупольних резонансів [29]. Практичним обмеженням цього підходу є набір форм частинок, доступних у стандартних реалізаціях відповідних програмних пакетів. Зокрема, у праці [30] зазначено, що форми декаедра та трикутної призми відсутні у стандартній комплектації DDSCAT, тому відповідні форми доводилося будувати та імпортувати окремо.

1.3 Умова ЛППР

Для визначення умови ЛППР розглянемо квазістатичне наближення теорії Мі. Нехай сферична металева НЧ радіуса R занурена в однорідне

діелектричне середовище з діелектричною проникністю ε_d і на неї падає плоска електромагнітна хвиля з довжиною хвилі у вакуумі λ_0 . Оптичні властивості металу описуються комплексною діелектричною функцією [10]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega), \quad (1.2)$$

де ε_r – дійсна частина, яка визначає спектральне положення ЛППР;

ε_i – уявна частина, яка відповідає за оптичні втрати (дисипацію енергії) та впливає на ширину й амплітуду резонансного піка.

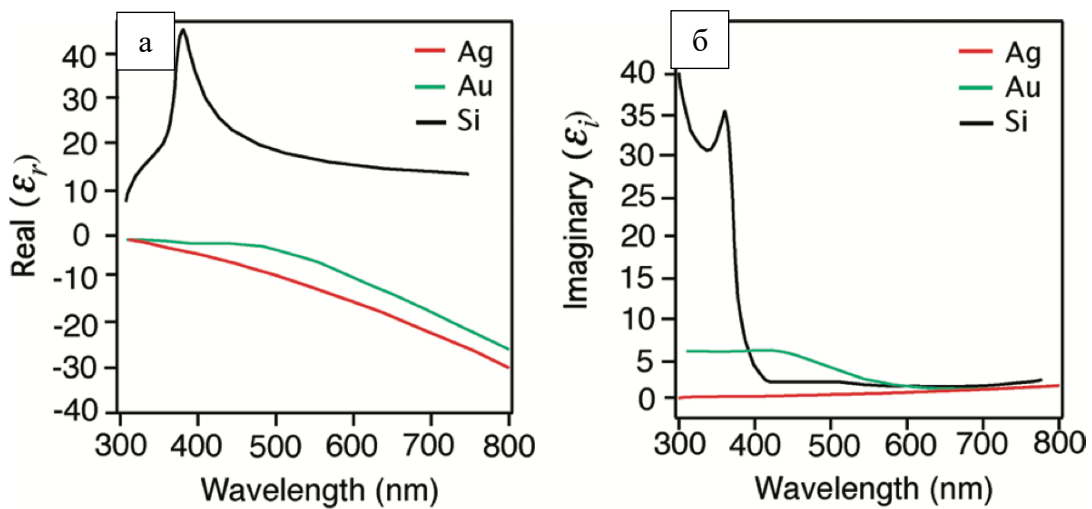


Рис. 1.2. Графік залежності дійсної (а) та уявної (б) частин діелектричної функції Ag, Au, Si у видимому та УФ-діапазонах [31].

На рис. 1.2 наведено спектральні залежності дійсної (ε_r) та уявної (ε_i) частин діелектричної функції для Ag, Au, Si у видимому та УФ-діапазонах. Для металів у цій області спектра $\varepsilon_r < 0$. Від'ємне значення дійсної частини означає, що електрони провідності коливаються у протифазі до зовнішнього електромагнітного поля і ефективно його екранують. Саме така колективна реакція вільних електронів є необхідною умовою існування ЛППР.

Внесок вільних електронів у комплексну діелектричну функцію металів описує модель Друде [10]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1.3)$$

де ε_∞ – внесок зв'язаних електронів та міжзонних переходів;

ω_p – плазмова частота, γ – константа затухання.

У квазістатичному наближенні взаємодію світла зі сферичною НЧ описують через індукований дипольний момент:

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_d \alpha(\omega) \mathbf{E}_0, \quad (1.4)$$

де ε_0 – діелектрична стала вакууму;

ε_d – діелектрична проникність навколишнього середовища;

$\mathbf{E}_0$ – вектор напруженості зовнішнього електричного поля;

$\alpha(\omega)$ – комплексна поляризованість частинки.

Комплексна поляризованість визначає інтенсивність поглинання і розсіювання світла наночастинкою. Її отримують із розв’язку рівняння Лапласа з відповідними граничними умовами на межі метал–діелектрик [10, 32]:

$$\alpha(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_d}{\varepsilon + 2\varepsilon_d}, \quad (1.5)$$

де ε – комплексна діелектрична функція металу.

Максимальна поляризованість (резонанс) спостерігається за мінімуму модуля знаменника $|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d|$. За таких умов НЧ легко поляризується зовнішнім полем, внаслідок чого її дипольний момент різко зростає.

У дипольному наближенні переріз екстинкції пропорційний уявній частині поляризованості $\sigma_{ext} = k_d \text{Im}\{\alpha(\omega)\}$, де $k_d = \frac{2\pi\sqrt{\varepsilon_d}}{\lambda_0}$ – хвильове число в діелектричному середовищі. Після підстановки виразу для поляризованості отримуємо рівняння для перерізу екстинкції металевої НЧ у дипольному наближенні [4, 10, 33]:

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_d^{3/2}}{\lambda_0} \left[\frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + 2\varepsilon_d)^2 + \varepsilon_i^2} \right], \quad (1.6)$$

Положення резонансу (максимум σ_{ext}) досягається за мінімуму знаменника, і якщо уявна частина ε_i мала, то ця умова зводиться до умови Фрьоліха:

$$\varepsilon_r \approx -2\varepsilon_d, \quad (1.7)$$

Амплітуда та ширина резонансу обернено пропорційні уявній частині ε_i . Умову Фрьоліха здатні виконати лише певні метали в конкретних

спектральних діапазонах [29, 34]. Для діелектриків та напівпровідників $\varepsilon_r > 0$ (рис. 1.2), і ЛППР не реалізується.

Залежність умови резонансу від діелектричних властивостей середовища має важливий практичний наслідок. Із формул (1.6) та (1.7) випливає сенсорна чутливість ЛППР: зі зміною діелектричної проникності середовища ε_d умова резонансу виконується на іншій довжині хвилі, що призводить до спектрального зсуву плазмонного піка. Оскільки діелектрична проникність середовища у видимому діапазоні хвиль пов'язана із показником заломлення середовища n як $\varepsilon_d \approx n^2$, зсув ЛППР можна безпосередньо використовувати для детектування змін показника заломлення. На цьому принципі ґрунтуються рефрактометричні сенсори на основі металевих НЧ: зміна складу середовища (наприклад, адсорбція молекул на поверхні НЧ або зміна концентрації аналіту в розчині) змінює локальний показник заломлення, що реєструється як зсув положення плазмонного піка в спектрі екстинкції.

1.4 Добротність ЛППР та плазмонна чутливість

Окрім спектрального положення ЛППР, для практичних застосувань важлива ефективність плазмонного збудження, яка визначається оптичними втратами в матеріалі. Її кількісно описують за допомогою добротності (коефіцієнта якості) Q у квазістатичному наближенні [9]:

$$Q = \frac{\omega(d\varepsilon_r/d\omega)}{2(\varepsilon_i)^2}, \quad (1.8)$$

Більше значення Q відповідає меншому затуханню та інтенсивнішому ЛППР. Як правило, для ефективних плазмонних застосувань значення Q має перевищувати 10. Коефіцієнти якості для низки металів наведено на рис. 1.3.

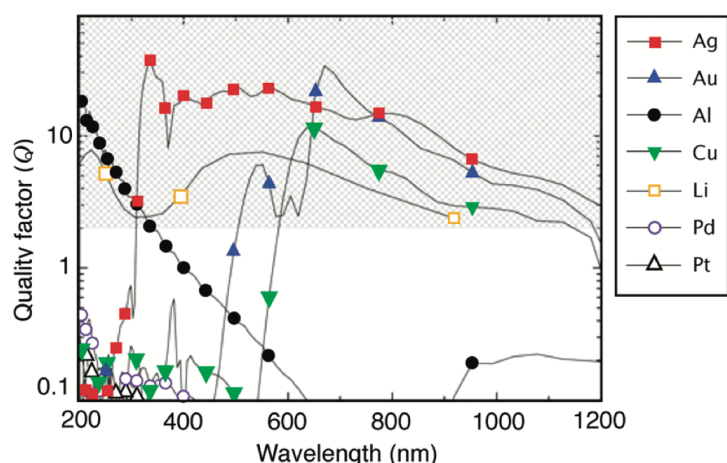


Рис. 1.3. Добротність (Q) локалізованого плазмонного резонансу для металів Ag, Au, Al, Cu, Li, Pd, Pt на межі метал–повітря. Затінена область позначає спектральний діапазон, що становить найбільший інтерес для плазмонних застосувань [35].

З рис. 1.3 видно, що Pd і Pt мають низьку добротність і непридатні для плазмонних застосувань, Al придатний переважно для застосувань в УФ-діапазоні. Ag має найвищу добротність серед розглянутих металів у діапазоні довжин хвиль 300–1200 нм. Висока добротність Ag пояснюється тим, що міжзонні переходи електронів у ньому відбуваються за значно вищих енергій (коротших довжин хвиль), ніж частота ЛППР. Для Au та Cu міжзонні переходи потрапляють у видимий діапазон, що обмежує ефективне збудження ЛППР в областях коротших за ~ 500 та ~ 600 нм, відповідно [34, 36]. Літій, попри високу Q в УФ-області, не використовується через високу хімічну активність.

Низькі оптичні втрати срібла (мале значення ε_i) проявляються не лише у високій добротності, але й у вузькому плазмонному піку, ширина якого визначає роздільну здатність плазмонних сенсорів. Кількісно сенсорну ефективність плазмонних матеріалів характеризує показник якості (англ. figure of merit, FOM) — відношення спектральної чутливості S до ширини плазмонного піка на піввисоті FWHM.

$$FOM = \frac{S}{FWHM}, \quad (1.9)$$

де FWHM вимірюється в нм, FOM є безрозмірним. Спектральна чутливість S характеризує зсув положення плазмонного піка ($\Delta\lambda$) зі зміною

показника заломлення середовища (Δn) і вимірюється в нм/ОПЗ (ОПЗ – одиниця показника заломлення):

$$S = \frac{\Delta \lambda}{\Delta n}, \quad (1.10)$$

Для НЧ срібла FOM суттєво вищий, ніж для золота, завдяки меншому значенню ε_i і, відповідно, вузькому плазмонному піку, що забезпечує кращу роздільну здатність під час детектування змін показника заломлення середовища [10, 37].

Крім матеріалу, FOM суттєво залежить від форми НЧ. Для сферичних НЧ срібла значення чутливості S становлять приблизно 160 нм/ОПЗ (FOM = 2,2), а для трикутних нанопризм срібла вона зростає до приблизно 350 нм/ОПЗ (FOM = 4,4) [38]. Аналогічна тенденція спостерігається і для золота: перехід від наносфер ($S = 60$ нм/ОПЗ) до біпірамід ($S = 352$ нм/ОПЗ) або нанозірок ($S = 665$ нм/ОПЗ) супроводжується багаторазовим зростанням чутливості [38].

Це зумовлено тим, що загострені вершини та ребра анізотропних НЧ створюють зони значного підсилення локального електричного поля, яке має глибшу протяжність в навколишньому середовищі і, відповідно, чутливіше реагує на зміни показника заломлення. Це саме підсилення поля є фізичною основою поверхнево-підсиленого комбінаційного розсіяння (SERS), що дає змогу детектувати аналіти аж до рівня окремих молекул. Таким чином, оптимізація морфології НЧ є не менш важливою для сенсорних застосувань, ніж вибір плазмонного матеріалу. Саме тому вирішальне значення мають методи синтезу, які забезпечують точний і відтворюваний контроль розміру, форми та поверхневого складу плазмонних НЧ.

1.5 Способи синтезу НЧ срібла

У літературі описано численні методи синтезу НЧ срібла, що дають змогу одержувати наноструктури різноманітної морфології – сфери, куби,

стрижні, дроти, призми, пластини, декаедри, біпіраміди, розгалужені та порожнисті частинки [8, 35, 39].

Оскільки оптичні властивості НЧ срібла визначаються їхніми розмірами та формою (див. підрозділ 1.4), вибір методу синтезу безпосередньо впливає на їхні функціональні характеристики.

Основні підходи синтезу НЧ срібла поділяють на фізичні, хімічні, біологічні («зелений» синтез) та фотохімічні. Кожен із них має переваги і обмеження, зумовлені вимогами до кінцевого продукту, умовами синтезу та екологічними аспектами [40, 41].

1.5.1 Фізичні та біологічні методи синтезу НЧ срібла

Фізичні методи синтезу (лазерна абляція, випаровування–конденсація, дуговий розряд) дають змогу одержувати НЧ срібла без застосування хімічних відновників і стабілізаторів. Це забезпечує високу чистоту продукту і мінімізує домішкові артефакти у дослідженнях фундаментальних оптичних властивостей. Водночас такі методи потребують спеціалізованого обладнання, значних енергетичних витрат і не дають точного контролю розміру та морфології НЧ [42, 43].

Біологічний («зелений») синтез з використанням екстрактів рослин, мікроорганізмів і біополімерів як відновників та стабілізаторів [44, 45] є екологічно привабливою альтернативою, але має нижчу відтворюваність через варіабельність складу біоекстрактів. У задачах, де потрібен точний контроль оптичних властивостей НЧ, обидва підходи поступаються хімічним методам синтезу, які детально розглядаються у наступному підрозділі.

1.5.2 Хімічні методи синтезу НЧ срібла

Хімічне відновлення йонів Аргентуму з розчинів його солей у водному або органічному середовищі є найпоширенішим підходом до синтезу НЧ

срібла із подальшою функціоналізацією поверхні [46]. Формування НЧ у розчині описують у межах механізму ЛаМера, який передбачає такі послідовні стадії: накопичення мономерів, раптову нуклеацію та подальший ріст частинок [47, 48]. Розділення стадій нуклеації і росту є важливою умовою одержання наночастинок із вузьким розподілом за розмірами.

Найпоширенішим прекурсором є аргентум нітрат (AgNO_3) завдяки його доступності та високій розчинності у воді. Рідше використовують амінокомплекси аргентуму (I) (реактив Толленса), аргентум перхлорат (AgClO_4) у водних системах та аргентум трифлуороацетат (CF_3COOAg) у поліольному синтезі [34, 45]. Вибір відновника визначає кінетику реакції та розмір НЧ. Сильні відновники (натрій борогідрид, гідразин) забезпечують швидку нуклеацію та утворення малих НЧ (5–20 нм), тоді як помірні (натрій цитрат, аскорбінова кислота) та слабкі (етиленгліколь, гліцерол) відновники сприяють повільнішому перебігу реакції та формуванню більших частинок [49–52]. Для стабілізації НЧ та запобігання агрегації використовують полімери – полівінілпіролідон (ПВП), полівініловий спирт (ПВС), поліетиленгліколь (ПЕГ) [53, 54] та тіюли (тіогліколева кислота, меркаптоетанол) [55], а також поверхнево-активні речовини, зокрема цетилтриметиламонійбромід (ЦТАБ) і додецилсульфат натрію (SDS) [56]. У деяких випадках ці речовини селективно адсорбуються на певних кристалографічних гранях, впливаючи на кінцеву морфологію. Інколи відновники виконують у синтезі додаткові функції: наприклад, цитрат-йони одночасно слугують стабілізатором у цитратному методі, етиленгліколь – розчинником у поліольному синтезі [57, 58].

Окрім вибору прекурсора, відновника та стабілізатора, на розмір і морфологію одержуваних НЧ суттєво впливають фізико-хімічні параметри процесу — температура, рН розчину та концентрації реагентів [46]. Температура визначає швидкість відновлення і, відповідно, співвідношення швидкостей нуклеації та росту, що впливає на розмір і морфологію продуктів [8]. Значення рН розчину впливає на відновну здатність реагентів (зокрема, цитрату) та форми існування йонів Аргентуму у розчині, позначаючись як на

кінетиці реакції, так і на кінцевій формі НЧ [59]. Концентрація прекурсора визначає ступінь пересичення розчину та швидкість нуклеації, а концентрація стабілізатора — ефективність захисту зародків і селективність адсорбції на певних кристалографічних гранях [48]. Ці параметри є спільними для всіх хімічних методів і становлять основний інструментарій контролю морфології у класичних синтезах. Водночас як буде показано у підрозділі 1.6, фотостимульований синтез додає до цього набору ще один незалежний параметр – довжину хвилі опромінення.

Класичними різновидами хімічного відновлення срібла у розчині є цитратний, борогідридний, поліольний та зародковий методи, які відрізняються кінетикою відновлення, ступенем контролю над розміром і формою НЧ та типом стабілізаторів.

Цитратний метод

Класичним прикладом хімічного відновлення солей металів є метод Туркевича, розроблений у 1951 році для одержання колоїдного золота шляхом кип'ятіння водного розчину тетрахлорауратної кислоти (HAuCl_4) у присутності натрій цитрату [60]. Адаптацію цього підходу для НЧ срібла здійснили Лі та Майзель у 1982 році шляхом термічного відновлення аргентум нітрату натрій цитратом [61].

Особливістю цитратного методу є подвійна роль цитрат-аніона, який одночасно виступає відновником і стабілізатором, тому його концентрація суттєво впливає як на швидкість відновлення йонів срібла, так і на процеси росту частинок. Окиснення цитрат-аніона за нагрівання супроводжується утворенням ацетондикарбонової та ітаконової кислот, які можуть адсорбуватися на поверхні НЧ і додатково контролювати їхній ріст.

На початкових стадіях утворюються кластери срібла розміром близько 1 нм, подальша еволюція яких визначається концентрацією цитрату. За достатньої концентрації стабілізатора агрегація кластерів пригнічується, і подальший ріст НЧ відбувається переважно за рахунок відновлення йонів срібла на їхній поверхні, що забезпечує формування стійких колоїдних

розчинів сферичних НЧ. За недостатньої концентрації цитрату кластери схильні до агрегації, що призводить до утворення НЧ значно більшого діаметра. Значення рН розчину також суттєво впливає: підвищення рН збільшує відновну здатність цитрату і сприяє утворенню анізотропних форм (зокрема нанопризм), тоді як за низьких значень рН ріст відбувається повільніше і переважають полідисперсні та полігональні морфології [58].

Класичний метод Лі–Майзеля зазвичай дає змогу отримати полідисперсні НЧ срібла розміром 30–100 нм із різними морфологіями [62], що є основним обмеженням цього підходу. Водночас важливою перевагою цитратного методу є можливість подальшої функціоналізації поверхні НЧ, оскільки цитрат-йони відносно слабо зв'язані з поверхнею срібла і легко заміщуються іншими лігандами [63]. Завдяки цьому НЧ, одержані цитратним методом, належать до найпоширеніших субстратів для хімічних сенсорів на основі ЛППР.

Борогідридний метод

Борогідридний метод синтезу було запропоновано Крейтоном та ін. у 1979 році для одержання НЧ срібла [64]. Метод ґрунтується на відновленні аргентум нітрату (AgNO_3) борогідридом натрію (NaBH_4), який є сильним відновником. У спрощеному вигляді процес описується рівнянням:



Висока відновна здатність NaBH_4 забезпечує швидке пересичення розчину атомами срібла, що спричиняє інтенсивну нуклеацію з утворенням великої кількості зародків за короткий час. Оскільки більша частина прекурсора витрачається на стадії нуклеації, на подальший ріст залишається відносно мало йонів Аргентуму, що зумовлює формування малих НЧ переважно в діапазоні 5–20 нм із вузьким розподілом за розмірами [51]. Синтез зазвичай проводять за низьких температур (на льодяній бані) із надлишком NaBH_4 відносно AgNO_3 , що додатково сповільнює ріст частинок. Борогідрид-йони, адсорбовані на поверхні НЧ, надають їм від'ємного поверхневого заряду і забезпечують електростатичну стабілізацію колоїдного розчину. Для

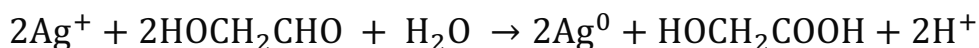
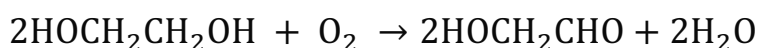
підвищення стійкості колоїдних систем додатково застосовують полімерні стабілізатори, зокрема цитрат натрію [51] або ПВП [53].

Основними перевагами методу є простота проведення, швидкість реакції та можливість отримання малих монодисперсних НЧ. Водночас метод має суттєві обмеження: NaBH_4 є нестабільним у водних розчинах і швидко гідролізується, що ускладнює відтворюваність синтезу; одержання НЧ більшого розміру (понад 20 нм) лише борогідридним відновленням є проблематичним [51]. Саме тому НЧ, одержані цим методом, застосовуються переважно як зародки для подальшого контрольованого росту у присутності слабших відновників (див. нижче, «Зародковий метод»).

Поліольний метод

Поліольний метод дає змогу отримати широкий спектр морфологій наноструктур срібла — сфери, усічені куби, біпіраміди, нанобруски, трикутні пластини, дроти тощо [8, 35]. Цей метод базується на відновленні солей срібла багатоатомними спиртами (поліолами), які одночасно виконують функції розчинника і відновника. Можливість одержання анізотропних наноструктур із загостреними вершинами є особливо цінною для SERS-сенсорів, оскільки такі структури забезпечують значне підсилення локального електричного поля [65].

Уперше систематичний синтез колоїдного срібла цим підходом описали Сільверт та ін. у 1996 році, використовуючи відновлення AgNO_3 етиленгліколем у присутності ПВП [66]. Механізм відновлення срібла полягає в тому, що за нагрівання на повітрі етиленгліколь окиснюється до гліколевого альдегіду, який і є відновником йонів Аргентуму [67]. У спрощеному вигляді процес можна описати такими рівняннями реакції:



Реакцію зазвичай проводять за підвищених температур (120–160 °C), а ПВП слугує стабілізатором, який переважно адсорбується на {100} гранях кристалів, залишаючи {111} грані відкритими для подальшого росту [53].

Саме ця селективна адсорбція ПВП є ключовим фактором контролю морфології. Додатково на тип нуклеації впливають слідові добавки: введення NaHS або NaCl забезпечує утворення нанокристалів Ag_2S або AgCl , які слугують центрами гетерогенної нуклеації і сприяють формуванню монокристалічних зародків, необхідних для росту нанокубів [35]. Таким чином, змінюючи концентрацію прекурсора, мольне співвідношення ПВП/ AgNO_3 та температуру реакції, можна спрямовано одержувати нанокуби, нанострижні, нанодроти та інші анізотропні наноструктури срібла [68].

Як альтернативу нітрату срібла використовують аргентум трифлуороацетат (CF_3COOAg), який у поліольному синтезі має певні переваги, зокрема нижчу температуру реакції, меншу чутливість до домішок розчинника [35]. Крім етиленгліколю, як відновники також застосовують діетиленгліколь, пропіленгліколь та гліцерол, що дає змогу додатково регулювати кінетику відновлення через зміну в'язкості та відновної здатності середовища [69].

Основними перевагами поліольного методу є можливість точного контролю форми та розміру наноструктур, висока відтворюваність і можливість масштабування синтезу. Водночас метод потребує підвищених температур, тривалішого часу реакції порівняно з борогідридним відновленням. Крім того, результати синтезу чутливі до домішок поліолу, що знижує відтворюваність методу [58].

Зародковий метод

Зародковий метод — це двоступеневий процес хімічного відновлення срібла, у якому просторово й часово розділено стадії нуклеації та росту. Такий підхід забезпечує один із найвищих рівнів контролю над фінальною формою та розміром НЧ порівняно з одностадійними методами синтезу [39]. На першому етапі синтезують малі сферичні НЧ-зародки (seeds) розміром 3–5 нм, як правило, шляхом борогідридного відновлення нітрату срібла. На другому етапі ці зародки додають у розчин росту, що містить прекурсор срібла, слабкий відновник (аскорбінову кислоту або цитрат натрію), а також

структуроспрямовуючі агенти, зокрема цетилтриметиламонійбромід (ЦТАБ). За таких умов відновлення йонів Аргентуму відбувається на поверхні вже існуючих зародків (епітаксійний ріст), а не шляхом утворення нових зародків, що дає змогу поступово збільшувати розмір НЧ зі збереженням вузького розподілу [39]. Крім того, кінцева морфологія НЧ визначається не лише хімічним складом розчину росту, а й внутрішньою кристалічною структурою зародків: монокристалічні зародки спрямовують ріст у куби та октаедри, одинарно-здвійниковані — у правильні біпіраміди, а п'ятикратно-здвійниковані — у декаедри та нанодроти [35].

Варіюючи мольне співвідношення прекурсора і зародків, природу стабілізатора та кількість циклів нарощування, можна одержувати нанострижні, нанопризми, нанопластинки та інші анізотропні наноструктури срібла з регульованим положенням ЛППР у широкому спектральному діапазоні [35].

Таким чином, кожен із розглянутих хімічних методів має нішу застосування: борогідридний метод — для отримання малих монодисперсних НЧ (5–20 нм), цитратний — для простого синтезу з подальшою зручною функціоналізацією поверхні, поліольний – для одержання широкого спектра морфологій анізотропних наноструктур, зародковий — для висококонтрольованого росту частинок завдяки розділенню стадій нуклеації та росту. Спільним обмеженням цих методів є те, що контроль морфології досягається переважно шляхом підбору хімічних параметрів процесу (концентрацій, температури, стабілізаторів), що не завжди забезпечує достатню селективність.

Альтернативний підхід до контролю морфології пропонує фотостимульований синтез НЧ срібла. На відміну від описаних вище хімічних методів, де реакція ініціюється хімічним відновником, у фотостимульованому синтезі ключову роль відіграє електромагнітне випромінювання певної довжини хвилі, яке може як безпосередньо ініціювати відновлення йонів Аргентуму, так і спрямовувати ріст та морфологічне перетворення вже

існуючих НЧ завдяки селективному збудженню ЛППР [70].

1.6 Фотостимульований синтез

Принциповою перевагою фотостимульованого підходу є можливість використовувати довжину хвилі опромінення як додатковий параметр контролю розміру та форми НЧ, що нехарактерно для більшості класичних хімічних синтезів. У літературі виділяють два основні типи фотостимульованого синтезу НЧ срібла: пряме фотовідновлення та плазмонно-опосередкований синтез. Хоча межа між ними не завжди чітка, їх розрізняють за механізмом перенесення електронів – у першому випадку світло безпосередньо ініціює відновлення, а в другому – керує ростом уже сформованих плазмонних зародків [70].

1.6.1 Пряме фотовідновлення срібла

У методах прямого фотовідновлення світло ініціює генерацію радикалів або збуджених станів молекул, які відновлюють йони Ag^+ до Ag^0 без обов'язкової участі плазмонних зародків.

Scaiano та ін. розробили підхід, що ґрунтується на УФ-фотолізі α –гідроксикетонів (зокрема Irgacure-2959), який генерує кетильні радикали – ефективні одноелектронні відновники йонів металів. Перевагою методу є просторовий і часовий контроль, притаманний фотохімічним реакціям, а також можливість отримання НЧ із практично незахищеною поверхнею, придатною для подальшої функціоналізації [71].

Нещодавно Gunawardana та ін. [72] запропонували одnoreакторний фотохімічний метод синтезу трикутних нанопризм срібла без попередньо синтезованих зародків та сильних відновників, використовуючи як єдине джерело світла УФ-С лампу (254 нм). Відновлення йонів Аргентуму цитратом ініціюється УФ-С випромінюванням, що спричиняє нуклеацію з утворенням

сферичних НЧ, які за подальшого опромінення трансформуються у трикутні нанопризми з довжиною ребра від 50 до 150 нм. Ця фотохімічна реакція не обмежена умовами плазмонного резонансу, а визначається концентрацією реагентів та часом опромінення, що дає змогу одержувати нанопризми з ЛППР у ближній ІЧ-області (понад 1200 нм).

Іншим прикладом прямого фотовідновлення срібла є фотостимульоване цитратне відновлення, запропоноване Yang та ін. [73]. У цьому однореакторному методі розчин аргентум нітрату та натрій цитрату опромінюються синіми світлодіодами ($\lambda = 460$ нм) без попередньо синтезованих зародків. Було встановлено, що на початковому етапі (перші 4 хв) поглинання світла комплексом Ag^+ –цитрат дає змогу подолати кінетичний бар'єр відновлення та утворити перші нанокластери срібла. Після формування достатньої кількості зародків домінуючим стає плазмонно-опосередкований ріст [73]. Таким чином, цей метод поєднує обидва механізми в одному процесі.

Отже, пряме фотовідновлення є особливо важливим для систем без участі зародків, однак у деяких випадках воно швидко переходить у плазмонно-опосередкований режим росту.

1.6.2 Плазмонно-опосередкований синтез

Плазмонно-опосередкований синтез є найбільш дослідженим різновидом фотостимульованого підходу для керованого росту наноструктур срібла. Його було описано у 2001 році групою Mirkin, яка вперше продемонструвала перетворення малих сферичних НЧ срібла (~ 8 нм) у трикутні нанопризми (довжина ребра ~ 100 нм, товщина ~ 16 нм) під дією флуоресцентного світла впродовж 70 годин. Конверсія сферичних НЧ у призматичні перевищувала 99 %, що було підтверджено спектроскопічно за повним зникненням смуги ЛППР сферичних частинок (за 400 нм) та появою нових смуг за 335 нм (слабка), 470 нм (середня) та 670 нм (сильна), характерних для нанопризм з довжиною ребра ~ 100 нм [74].

Як ключові компоненти для цієї системи розглядають: джерело йонів Ag^+ , цитрат натрію, плазмонні зародки та видиме світло. Реакція не відбувається у темряві, за опромінення ІЧ-світлом ($\lambda > 700$ нм) або за відсутності цитрату [70, 74].

Припускають, що збудження світлом ЛППР в металевих НЧ може впливати на перебіг хімічних реакцій через три основні фотофізичні механізми:

1. Фототермічний ефект – локальне нагрівання НЧ та прилеглого шару реакційного середовища внаслідок безвипромінювального гасіння плазмону за умови збігу або перекривання довжин хвилі падаючого світла та ЛППР у НЧ. Температура в мікрообласті навколо НЧ може суттєво перевищувати середню температуру розчину, чого неможливо досягти звичайним нагріванням. Це може призводити до прискорення дифузії реагентів, підвищення швидкості відновлення йонів Аргентуму та інтенсифікації поверхневої перебудови кристалічної ґратки. Проте поглинання одного фотона малою НЧ за низької інтенсивності опромінення ($\sim 0,2$ Вт) спричиняє підвищення температури лише на $\sim 0,007$ К [69].

Помітного нагрівання як самої НЧ, так і навколишнього середовища можна досягти лише за умови використання імпульсного лазерного випромінювання або безперервного лазера високої потужності. Зокрема, методом лазерної абляції можна як синтезувати НЧ срібла, так і змінювати їх форму вже після утворення [75]. Однак цей підхід не є прямим аналогом цитратного плазмонно-опосередкованого синтезу.

Додатковим підтвердженням того, що фототермічний механізм не є визначальним у плазмонно-опосередкованому синтезі нанопризм, є порівняння з системою Cu^{2+}/Au : фотовідновлення Cu^{2+} на поверхні НЧ золота демонструє нелінійну залежність фотоструму від інтенсивності лазера, характерну для фототермічного нагрівання, тоді як для системи Ag^+ /цитрат ця залежність є лінійною [76, 77].

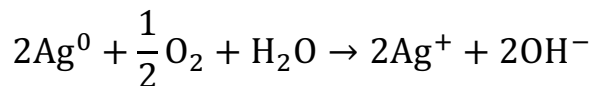
2. Концентрування світла поблизу поверхні НЧ, що призводить до

виникнення ділянок просторової локалізації електромагнітного поля з високою напруженістю («hot spots – гарячі точки»), у межах яких істотно зростає ефективна густина фотонного потоку. Прикладом таких гарячих точок можуть бути гострі кути, ребра НЧ або проміжки між близько розташованими НЧ. Молекули або йони, що перебувають у цих зонах, зазнають інтенсивнішої дії світла, тому їх фотоактивація, фотодисоціація або інші фотохімічні процеси можуть відбуватися значно ефективніше. Саме на цьому явищі ґрунтуються надчутливі спектроскопічні методи (SERS). Однак для збуджених молекул, розташованих поблизу металевої НЧ, можливе безвипромінювальне перенесення енергії на метал за механізмом Ферстера, що може конкурувати з фотохімічним перетворенням. Експериментальним підтвердженням цього механізму є дослідження, у якому показано, що присутність у розчині плазмонних НЧ кадмію підсилювала фотодисоціацію органометалічного прекурсора кадмію під час опромінення УФ-світлом [78]. Реакція фотовідновлення відбувалася селективно в тих ділянках НЧ, де поле мало бути найсильнішим. Це підтверджено за допомогою ПЕМ, де спостерігалось перетворення сферичних НЧ у видовжені структури, причому напрямок їх росту збігався з напрямом поляризації падаючого світла.

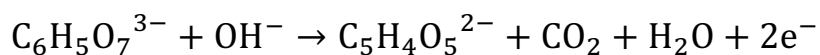
3. Генерація високоенергетичних гарячих електрон-діркових пар під час розпаду плазмона. Час життя таких носіїв заряду є дуже коротким (фемто- та пікосекунди), однак вони мають високу реакційну здатність і тому можуть встигати брати участь у міжфазному перенесенні заряду та ініціювати окисно-відновні реакції [70].

Показано, що саме останній механізм плазмонно-індукованого перенесення заряду є домінуючим у синтезі трикутних нанопризм для системи Ag^+ -цитрат, тоді як фототермічний внесок є другорядним [74]. Його було детально досліджено групами Mirkin [79] та Brus [52], які незалежно дійшли подібних висновків. Mirkin та ін. встановили, що перетворення сферичних НЧ у призми відбувається через серію редокс-циклів срібла: окисне розчинення малих НЧ постачає йони Аргентуму у розчин, а цитрат виконує роль

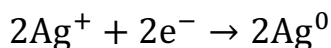
відновника за опромінення видимим світлом [79]. Brus та ін. запропонували, що фотоокиснення цитрату відбувається за участю гарячих дірок, утворених під час розпаду плазмону, що створює катодну фотонапругу на поверхні зародків і забезпечує відновлення Ag^+ [52]. Основні етапи процесу описуються такими рівняннями:



Дикалієва сіль дигідрату біс(п-сульфонатофеніл)фенілфосфіну (BSPP) виконує роль ліганду-комплексоутворювача та утворює координаційні комплекси з йонами Аргентуму BSPP-Ag^+ , підвищуючи розчинність Ag^+ . Це прискорює окисне розчинення малих НЧ киснем, розчиненим у воді, забезпечуючи стаке джерело йонів Аргентуму.



Збудження ЛППР у НЧ-зародках призводить до розпаду плазмону з утворенням гарячих електрон-діркових пар. Гарячі дірки фотоокиснюють адсорбований на поверхні НЧ цитрат за участі гідроксид-йонів, що утворилися, до 1,3-ацетондикарбоксилату та CO_2 . Крім того, два електрони інжектуються в НЧ срібла:



Методом ^1H ЯМР-спектроскопії було підтверджено, що 1,3-ацетондикарбоксилат є нестабільним і далі розкладається до ацетоацетату [80]. Надлишковий заряд, накопичений у НЧ, використовується для відновлення йонів Аргентуму з розчину та осадження Ag^0 на поверхню частинок.

Окисне розчинення менших НЧ забезпечує сталу концентрацію Ag^+ у розчині, а великі НЧ ростуть за рахунок плазмонно-опосередкованого відновлення Ag^+ [79]. Схему, що ілюструє плазмонно-опосередковане перетворення сферичних наночастинок срібла у трикутні нанопризми, наведено на рис. 1.4.

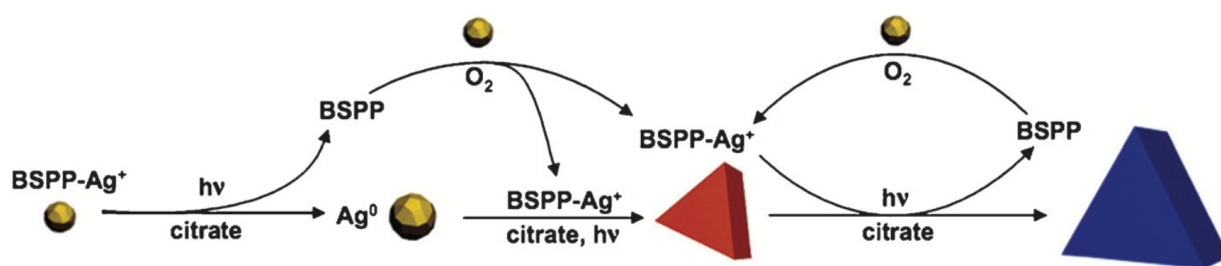


Рис. 1.4. Механізм утворення нанопризм срібла з наносфер. Маленькі НЧ срібла виростають у більші НЧ за допомогою плазмонно-опосередкованого відновлення Ag^+ у Ag^0 натрій цитратом під дією світла [79].

Важливо, що на відміну від плазмонно-підсиленого фотовідновлення Cd, де ріст відбувався анізотропно в напрямку поляризації світла [78], осадження Ag^0 у плазмонно-опосередкованому синтезі є ізотропним і не залежить від поляризації падаючого світла [77]. Це свідчить про те, що електрони від фотоокисненого цитрату мають достатній час життя для розподілу по всій поверхні НЧ, а призматична форма визначається не прямою дією поляризації світла, а насамперед кристалографічною структурою зародків (дефектів пакування і площин двійникування). Водночас окремі дослідження на іммобілізованих нанопризмах свідчать про можливий вплив поляризації на напрямок росту грані $\{111\}$, тому це питання залишається дискусійним [80].

Отже, у плазмонно-опосередкованому синтезі світло виконує не лише роль зовнішнього джерела енергії для перебігу реакції, а й є важливим керованим параметром, що впливає на швидкість росту наночастинок, морфологію продукту та напрям структурних перетворень. Водночас у реальних реакційних системах ці механізми часто реалізуються одночасно, що ускладнює однозначне встановлення домінуючого внеску кожного з них.

1.6.3 Контроль розміру через довжину хвилі збудження ЛППР у НЧ срібла

Унікальною особливістю плазмонно-опосередкованого синтезу є

можливість керувати розміром утворюваних нанопризм срібла за допомогою довжини хвилі збудження λ_{ext} . Для трикутних нанопризм це було вперше продемонстровано в умовах двопробеневого опромінення [81]: зі збільшенням довжини хвилі первинного променя λ_{ext} від 450 до 750 нм (за фіксованої довжини хвилі вторинного променя 340 нм) середня довжина ребра одержуваних призм зростала лінійно від 38 ± 7 до 120 ± 14 нм. Роль вторинного променя (340 нм) полягає у збудженні позаплощинної квадрупольної моди малих нанопризм, що пригнічує злиття малих нанопризм по ребрах у більші структури та забезпечує мономодальний розподіл за розмірами [81]. Схему механізму злиття нанопризм по ребрах і формування більших нанопризм срібла зображено на рис. 1.5.

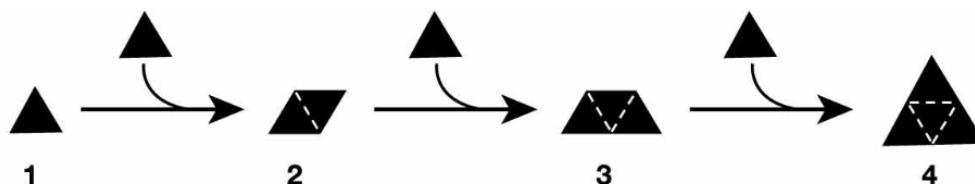


Рис. 1.5. Чотири малі призми (тип 1) поетапно зливаються, формуючи одну велику призму (тип 2): 1 – мономер, 2 – димер, 3 – тример, 4 – кінцевий продукт злиття. Малі нанопризми мають довжину ребра ~ 70 нм, а утворені з них великі нанопризми мають довжину ребра ~ 150 нм [81].

Тобто довша хвиля збудження призводить до формування більших частинок, а вторинний промінь запобігає утворенню бімодальної популяції. Ріст у цьому випадку є світлокерованим і триває до досягнення частинкою кінцевого розміру, визначеного умовами плазмонного збудження.

У більшості класичних методів синтезу додавання більшої кількості прекурсора збільшує середній розмір усіх частинок. Натомість у плазмонно-опосередкованому синтезі подальше додавання до колоїду срібних сферичних частинок після завершення реакції не призводить до збільшення вже сформованих нанопризм, а сприяє утворенню нових призм близького розміру, який також визначається довжиною хвилі збудження [81, 82].

У роботі Zheng та ін. споріднений ефект описано як самообмежувальний ефект довжини хвилі збудження [83, 70]. Під час фотостимульованого синтезу

у процесі збільшення розміру частинки максимум смуги поглинання спочатку зміщується в довгохвильову область і розширюється. Коли частинка стає занадто великою і її плазмонний резонанс виходить із оптимального перекривання з довжиною хвилі збудження, ефективність подальшого поглинання світла частинкою зменшується, а ріст сповільнюється. Згодом максимум плазмонного резонансу НЧ зміщується назад у короткохвильову область і звужується, доки не встановлюються кінцеві розмір і відносно вузький розподіл частинок. Автори пов'язують це самообмеження з резонансним характером росту та подальшими процесами усічення гострих кутів і повторного доростання частинки [83]. Водночас менші частинки, ЛППР яких ще краще перекривається з λ_{ext} , продовжують активно рости, що призводить до звуження розподілу за розмірами. Отже, кінцевий розмір НЧ визначається не запасом прекурсора, а резонансним узгодженням між частинкою та випроміненням.

Важливим параметром, що впливає на характер росту, є також потужність опромінення. Zheng та ін. показали, що зі зниженням густини потужності лазера (514,5 нм) з 14,4 до 6,4 Вт/см² мономодальний розподіл за розмірами змінюється на бімодальний [83]. Таким чином, не лише довжина хвилі збудження, а й інтенсивність світла впливає на швидкість реакції та, відповідно, на характер розподілу НЧ за розмірами [70].

В окремих випадках під час використання лише однієї довжини хвилі можливий бімодальний ріст, якщо випромінювання одночасно резонансно збуджує різні плазмонні моди частинок різного розміру [35]. Наприклад, використання лазера з довжиною хвилі 550 нм збуджує квадрупольну моду великих нанопризм (довжина ребра 150 нм) та дипольну моду менших нанопризм (довжина ребра 70 нм) [52].

Довжина хвилі збудження впливає не лише на розмір, а й на морфологію продуктів синтезу; механізми формування анізотропних наноструктур срібла розглянуто у підрозділі 1.6.4. Zheng та ін. встановили, що за довших довжин хвиль збудження (501–514,5 нм) переважно утворюються трикутні та

дископодібні нанопризми, тоді як за коротших (457,9–476,5 нм) — пірамідальні та пентагональні наноструктури [83].

Ту саму залежність відтворено за опромінення колоїду сферичних зародків світлом видимого діапазону — опромінення червоним і зеленим світлом призводило до утворення нанопризм із розміром ~76 нм, а синім — декаедричних структур із розміром ~64 нм, оцінених за положенням смуг поглинання методом наближення дискретних диполів (DDA). Водночас перетворення вихідних сферичних НЧ у декаедри було неповним — смуга за 420 нм залишалася домінуючою [30, 84].

1.6.4 Контроль форми НЧ: роль дефектної структури зародків та кінетики росту

Хоча плазмонно-опосередкований синтез було початково описано для трикутних нанопризм, подальші дослідження показали, що зміна умов реакції дає змогу одержувати НЧ різних морфологій: біпіраміди, декаедри, тетраедри, нанострижні та куби [70].

Збудження ЛППР насамперед визначає швидкість відновлення Ag^+ і, відповідно, швидкість росту частинок, тоді як кінцева форма НЧ визначається кристалографічною дефектною структурою зародків та кінетично сприятливими напрямками росту. Важливо, що саме фотозбудження не визначає форму безпосередньо: навіть коли довжина хвилі збудження значно відрізняється від поглинання зародків, формування малих призматичних частинок спостерігається ще до того, як частинки починають суттєво поглинати падаюче світло [85]. Саме тому загальні принципи термодинаміки та кінетики росту нанокристалів, які характерні для інших синтезів НЧ, залишаються справедливими і для фотостимульованого синтезу.

Роль кристалічної структури зародків та механізм утворення призматичної форми НЧ

Із загальної теорії росту нанокристалів випливає, що морфологія

частинки визначається співвідношенням поверхневих енергій різних кристалографічних граней і відносними швидкостями їх росту. Для металів із гранецентрованою кубічною ґраткою (ГЦК) (срібло, золото, платина) найщільніше упакованими і найбільш термодинамічно стабільними є грані $\{111\}$, тоді як грані $\{100\}$ і $\{110\}$ мають вищу поверхневу енергію. Селективна стабілізація певних граней лігандами або поверхнево-активними речовинами (ПАР) може змінювати відносні швидкості росту, що призводить до формування різних форм НЧ.

Різні типи двійникування зародків спрямовують ріст різних морфологій. Трикутні нанопризми та біпіраміди срібла пов'язують із ростом зародків, які містять планарні кристалографічні дефекти – площини двійникування, дефекти пакування або локальні області гексагонально щільноупакованої (hcp) структури. Кристалографічним підтвердженням наявності таких дефектів є заборонені рефлекси $1/3\{422\}$, виявлені методом електронної дифракції, як у призмах, так і у вихідних зародках [70]. Такі дефекти змінюють локальну енергію поверхні та створюють кристалографічно сприятливі ділянки для приєднання додаткових атомів срібла. Верхня і нижня площини призм обмежені переважно гранями $\{111\}$, тоді як внутрішня дефектна структура порушує симетрію зародка і створює кристалографічно нерівноцінні напрями росту. Внаслідок цього осадження атомів срібла відбувається з різною швидкістю в різних кристалографічних напрямках, що зумовлює анізотропний ріст у площині пластинки та формування призматичної форми НЧ [70].

Одна з найпоширеніших моделей пояснює формування саме трикутної, а не гексагональної форми через наявність так званих reentrant grooves – ввігнутих ребер, пов'язаних із двійниковими дефектами. Такі ділянки є енергетично вигіднішими для осадження атомів срібла, ніж опуклі краї, де координаційне число атомів нижче. У зародках з однією площиною двійникування ввігнуті та опуклі ребра чергуються, тому ріст відбувається швидше лише вздовж частини ребер, що порушує початкову гексагональну

симетрію пластинки і приводить до утворення трикутної нанопризми. Якщо ж зародок містить дві площини двійникування, кожне ребро має як ввігнуту, так і опуклу ділянку, ріст відбувається більш рівномірно, і зберігається гексагональна форма пластинки [86]. Альтернативна модель Kelly та Aherne пов'язує трикутну форму з позацентровим розташуванням hcp-шару, що створює ребра з різним співвідношенням граней $\{111\}$ та $\{100\}$: ребра з більшою площею $\{100\}$ ростуть швидше, формуючи трикутну морфологію [87].

Окремі призми навіть з одного синтезу можуть мати різну внутрішню дефектну структуру – різну кількість двійників та дефектів пакування. McEachran та ін. продемонстрували це, використавши призми як зародки для подальшого росту в умовах, що сприяють формуванню $\{100\}$ -фасетованих структур: призми з непарною кількістю двійникових площин давали біпіраміди, а з парною – куби [88].

Інший тип дефектної структури – п'ятикратно-здвійниковані зародки. Вони мають п'ятикратну вісь симетрії та кілька двійникових меж, кожен сектор повернутий на 72° відносно сусіднього. Це задає інший розподіл поверхневої енергії і напрямів росту і сприяє формуванню декаедричних НЧ та нанострижнів [89, 90]. Важливо, що зародки з потрібною дефектною структурою не обов'язково мають бути попередньо синтезовані – двійникові дефекти можуть формуватися *in situ* під час реакції, зокрема за високого рН, коли відновна здатність цитрату є достатньою для самонуклеації зародків [70, 91].

Personick та ін. показали, що тип двійникування зародків можна контролювати шляхом зміни λ_{ext} : короткохвильове опромінення (400 нм) сприяє швидшому росту та формуванню множинно-здвійникованих зародків, з яких утворюються декаедри та ікосаедри. Проміжне опромінення (450 нм) зумовлює формування кубів із незвичайною двійниковою структурою (паралельні або перехресні двійникові межі). Довгохвильове опромінення (500 нм) сприяє повільнішому, більш контрольованому росту планарно-

здвійникованих зародків та утворенню біпірамід [91]. За ще повільнішої кінетики відновлення з планарно-здвійникованих зародків переважно утворюються трикутні нанопризми [92].

Роль кінетики відновлення

Група Mirkin [92] встановила ключову залежність між швидкістю відновлення Ag^+ та кінцевою морфологією НЧ. За швидкого відновлення (високий рН, низьке співвідношення BSPP/Ag^+) переважне осадження срібла відбувається на грані $\{111\}$ планарно-здвійникованих зародків, що призводить до утворення $\{100\}$ -фасетованих правильних трикутних біпірамід. І навпаки, за повільного відновлення (низький рН, високе BSPP/Ag^+) осадження переважно відбувається в ділянках найвищої поверхневої енергії – ребрах, вершинах і в місцях виходу двійникових дефектів (на грані $\{100\}$ планарно-здвійникованих зародків), що сприяє латеральному росту й утворенню $\{111\}$ -фасетованих трикутних нанопризм з високим аспектним відношенням [70, 92].

Роль BSPP як буфера концентрації Ag^+ підтверджується контрольним експериментом без BSPP: на початку реакції висока концентрація вільного Ag^+ забезпечує швидке відновлення та формування біпірамід, але в міру споживання Ag^+ швидкість реакції зменшується, шлях росту змінюється, і кінцевим продуктом стають $\{111\}$ -фасетовані усічені бітетраедри [92].

Та сама закономірність пояснює утворення нанострижнів з п'ятикратно-здвійникованих зародків: за використання довгохвильового опромінення (600–750 нм) кінетика відновлення є достатньо повільною для переважного осадження срібла на торцях стрижнів, де оголені двійникові дефекти та висока кривизна поверхні. Зі збільшенням довжини хвилі збудження зародки поглинають менше світла, реакція сповільнюється, і аспектне відношення стрижнів зростає [90]. Отже, кінетика відновлення йонів Аргентуму є ключовим параметром, що перемикає ріст між компактними $\{100\}$ -фасетованими формами та анізотропними морфологіями з переважним ростом у ділянках дефектів.

Механізм росту декаедрів і нанострижнів

Декаедри є п'ятикратно здвійникованими НЧ, що складаються з п'яти тетраедричних фрагментів. Їх фотостимульований синтез відбувається за специфічних умов: короткохвильове опромінення (синє світло, $\lambda_{\text{ext}} = 380\text{--}510$ нм) та низька температура [89, 93, 94]. Перший високопродуктивний фотохімічний метод отримання декаедрів розробили Pietrobon та Kitaev, які використали аргінін як фотохімічний промотор [89]. Аргінін пригнічував ріст планарних пластинок, унаслідок чого декаедри ставали домінуючим продуктом реакції. Згодом Yang та ін. [73] продемонстрували можливість однореакторного синтезу декаедрів без використання зародків під дією синіх світлодіодів. За 90 хв реакції вихід декаедрів становив понад 85 % частинок із середньою довжиною ребра $43,5 \pm 5,2$ нм. Результати ПЕМ-досліджень підтвердили, що ріст декаедрів відбувався шляхом поступового збільшення множинно-здвійникованих зародків, що узгоджується із результатами фотостимульованого синтезу із застосуванням зародків [73, 93].

Вплив температури та різних довжин хвиль на морфологію продуктів синтезу було систематично досліджено Lee та ін. [94]. Дослідження було проведено в інтервалі температур $15\text{--}80$ °C з використанням натрієвої лампи ($\lambda_{\text{ext}} = 589$ нм) і синіх світловипромінюючих діодів (LED) ($\lambda_{\text{ext}} = 450$ нм). Встановлено, що за низьких температур (близько 2 °C) та опромінення синіми LED основним продуктом є декаедри, тоді як підвищення температури сприяє утворенню нанопризм. Подібні закономірності виявили і Wang та ін., які дослідили еволюцію морфології НЧ за опромінення світлом з $\lambda_{\text{ext}} = 478\text{--}590$ нм у діапазоні температур $5\text{--}40$ °C. Автори показали, що збільшення як λ_{ext} , так і температури призводить до формування суміші декаедрів і нанопризм, тоді як за $\lambda_{\text{ext}} = 590$ нм результатом синтезу є виключно нанопризми, незалежно від температури [95]. Крім того, Lee та ін. встановили, що монодисперсний розчин декаедрів за використання зелених LED ($\lambda_{\text{ext}} = 520$ нм) може бути отриманий лише за 0 °C [94].

Отже, короткохвильове опромінення у поєднанні з низькою

температурою є ключовою умовою стабілізації множинно-здвійникованих структур і селективного формування декаедрів.

Одержані декаедри можуть бути використані як зародки для синтезу анізотропних структур, зокрема нанострижнів. Pietrobon та ін. продемонстрували, що монодисперсні декаедри придатні для термічного дорощування у фасетовані пентагональні нанострижні шляхом відновлення AgNO_3 цитратом за 95°C . За цих умов ріст відбувається переважно вздовж п'ятикратної осі симетрії декаедра, тому ширина стрижнів визначається розміром вихідних декаедрів, а довжина – кількістю доданого Ag^+ . Такий підхід дає змогу одержувати нанострижні з контрольованим аспектним відношенням у межах від 1,2 до 40 і плазмонними резонансами, що перекривають видимий і ближній ІЧ-діапазони спектра [96].

Додаткові чинники формування морфології НЧ

Окрім довжини хвилі, типу зародків і кінетики відновлення, на кінцеву форму НЧ впливають також хімічні параметри середовища, а також можливість перебудови дефектної структури вже сформованих НЧ.

Двійникова структура срібних НЧ може не лише формуватися під час синтезу, а й цілеспрямовано перебудовуватися під дією світла та зміни хімічних умов. Argento, Personick та ін. [97] нещодавно продемонстрували можливість послідовної плазмонно-опосередкованої реконфігурації двійникової структури НЧ срібла. Зокрема, опромінення планарно-здвійникованих трикутних нанопризм світлом із довжиною хвилі 400 нм без зміни хімічного складу розчину спричиняло їх окисне розчинення та одночасну нуклеацію мультидвійникованих ікосаедрів, для яких розчинені призми слугували жертвним джерелом Ag^+ .

Подальше окисне травлення ікосаедрів нітратною кислотою за опромінення світлом із довжиною хвилі 550 нм призводило до утворення наносфер, а наступне додавання цитрату, NaOH та BSPP з опроміненням світлом із тією ж довжиною хвилі забезпечувало зворотне перетворення у планарно-здвійниковані нанопризми.

Ці результати свідчать про те, що послідовна зміна довжини хвилі опромінення та хімічних параметрів дає змогу керовано перемикає внутрішню кристалічну структуру НЧ між планарним і множинним двійникуванням, що відкриває можливості для рециклізації наноматеріалів срібла та створення каталізаторів із керованою реакційною здатністю.

Зміни реакційного середовища, зокрема рН розчину, впливають на розподіл частинок за морфологією: Хуе та Mirkin встановили, що підвищення рН до 11,2 забезпечує мономодальний ріст нанопризм навіть за однопроменевого опромінення, без потреби у вторинному промені [98]. Імовірно, це пов'язано зі зростанням відновної здатності цитрату та посиленням електростатичного відштовхування між частинками у лужному середовищі.

Суттєву роль у формуванні кінцевої морфології відіграє також окисне травлення. Розчинений у реакційному середовищі кисень у присутності Cl^- селективно розчиняє здвійниковані зародки, оскільки двійникові дефекти є енергетично менш стабільними. Внаслідок цього рівновага зсувається в бік збереження монокристалічних зародків, з яких надалі формуються нанокуби. Натомість видалення кисню з реакційного середовища, наприклад, продувкою аргоном, дає змогу зберегти п'ятикратно здвійниковані зародки, які в подальшому ростуть у нанодроти та декаедри [35].

Отже, навіть за фіксованих оптичних умов, форма і розмір кінцевих НЧ суттєво залежить від хімічного середовища, яке впливає як на кінетику відновлення, так і на стабільність дефектних зародків.

Таким чином, фотостимульований синтез НЧ срібла є не лише альтернативним способом одержання НЧ, а й інструментом керування їхньою морфологією через взаємодію світла з плазмонними модами. Найважливішими параметрами, які визначають кінцеву форму, є довжина хвилі опромінення, дефектна структура зародків, рН, температура та комплексоутворення Ag^+ з лігандами. Саме ці фактори дають змогу отримати НЧ срібла з контрольованою морфологією, що визначає їхні оптичні

характеристики й, відповідно, потенціал у сенсорних застосуваннях.

1.7 Сенсорні властивості наночастинок срібла

Залежність положення максимуму ЛППР металевих НЧ від їхнього складу, розміру, форми та навколишнього середовища робить їх перспективними для застосування в оптичних сенсорах та системах візуалізації. Серед плазмонних металів найширше застосовуються золото та срібло, проте, як показано в підрозділі 1.4, сферичні НЧ срібла демонструють широкий робочий діапазон і найвищу добротність ЛППР та, відповідно, високий FOM, що забезпечує виняткову чутливість сенсорів на основі срібла до змін діелектричного середовища. Важливим також є те, що поблизу поверхні НЧ спостерігається локальне підсилення електромагнітного поля, яке різко посилює слабкі раманівські сигнали, дозволяючи детектувати окремі молекули [99, 100]. Ці плазмонні властивості НЧ є основою сенсорів, які дозволяють ультрочутливе визначення різноманітних аналітів — від неорганічних молекул та малих органічних молекул до біомакромолекул. Залежно від типу зв'язку між металевою НЧ та молекулою аналіту розрізняють дві класичні групи сенсорів.

До першої групи належать сенсори, принцип дії яких ґрунтується на зсуві частоти ЛППР унаслідок взаємодії між НЧ та аналітом. У межах цієї групи розрізняють два види сенсорів: агрегаційні та рефрактометричні. В агрегаційних сенсорах зсув ЛППР відбувається за рахунок плазмонної взаємодії близько розташованих НЧ, а в рефрактометричних – через зміну показника заломлення середовища. Друга основна група сенсорів ґрунтується на сильному підсиленні електромагнітного поля поблизу НЧ та застосовується у поверхнево-підсиленому комбінаційному (раманівському) розсіянні (SERS) і металево-підсиленій флуоресценції (MEF). Окреме місце посідають хіроптичні сенсори, у яких плазмонні хіральні НЧ демонструють сигнали кругового дихроїзму в положенні ЛППР, які можна налаштовувати від

видимого до ближнього ІЧ-діапазону [101, 102]. Схематичне зображення різних типів оптичного детектування з використанням плазмонних НЧ наведено на рис. 1.6.

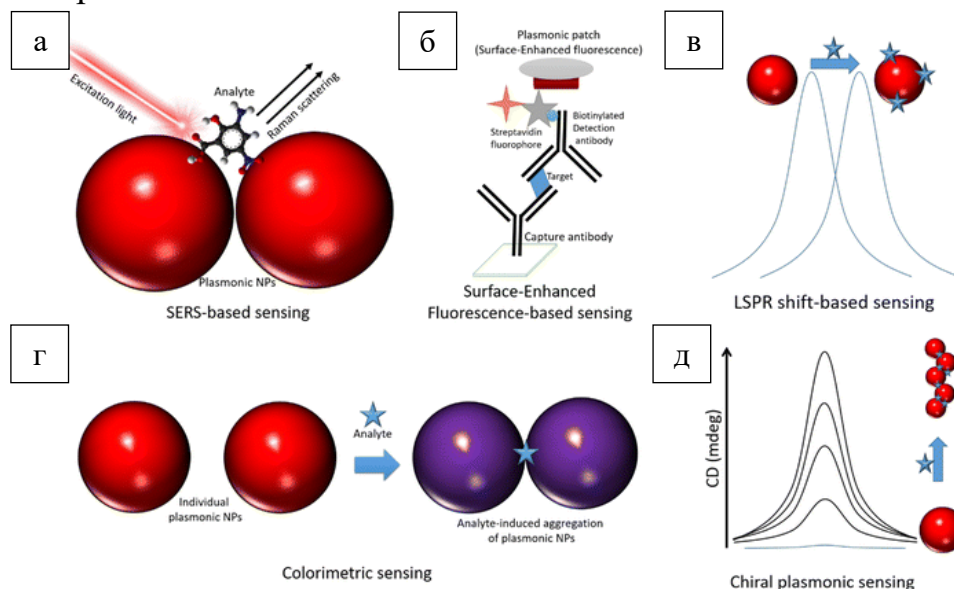


Рис. 1.6. Схема різних оптичних сенсорів на основі плазмонних НЧ. (а)

Поверхнево-підсилене раманівське розсіяння, у якому плазмонні НЧ підсилюють раманівський сигнал аналіту на кілька порядків. (б) Поверхнево-підсилена флуоресценція, у якій плазмонні НЧ підсилюють флуоресценцію флуорофорів, прикріплених до їхньої поверхні. (в) Зсув ЛППР – ґрунтується на спричиненому аналітом зсуві спектра екстинкції плазмонних НЧ через зміну показника заломлення або плазмонну взаємодію між частинками. (г) Колориметричне детектування – ґрунтується на спричиненій аналітом зміні кольору колоїдного розчину плазмонних НЧ через агрегацію. (д) Хіроптичне детектування – ґрунтується на появі або підсиленні сигналу кругового дихроїзму (CD) плазмонних НЧ за їхньої взаємодії з хіральними молекулами [103].

Для експериментальної реєстрації положення ЛППР та його зсувів застосовують різні спектроскопічні методи – спектроскопію повного внутрішнього відбиття, ближньопольову, фототермічну та темнопольову оптичну мікроскопію. Серед них темнопольова мікроскопія є одним із найпоширеніших методів дослідження одиничних плазмонних НЧ, оскільки в одному далекопольному вимірюванні поєднується спектральна і просторова

інформація. Конденсор темного поля блокує пряме пропущене світло і реєструється лише випромінювання, розсіяне на НЧ. Як наслідок, на темному фоні окремі металеві НЧ спостерігаються як яскраві кольорові точки, спектральний відтінок яких безпосередньо відповідає положенню їхнього ЛППР. За допомогою цього можна моніторити зсув ЛППР у реальному часі та візуалізувати окремі НЧ [10]. У дослідженнях темнопольового моніторингу зв'язування на одиничних НЧ срібла було продемонстровано чутливість порядку зептомолів (10^{-21} моль), що ілюструє високу сенсорну чутливість НЧ срібла [99]. Приклад темнопольового зображення декаедричних НЧ срібла наведено на рис. 1.7.

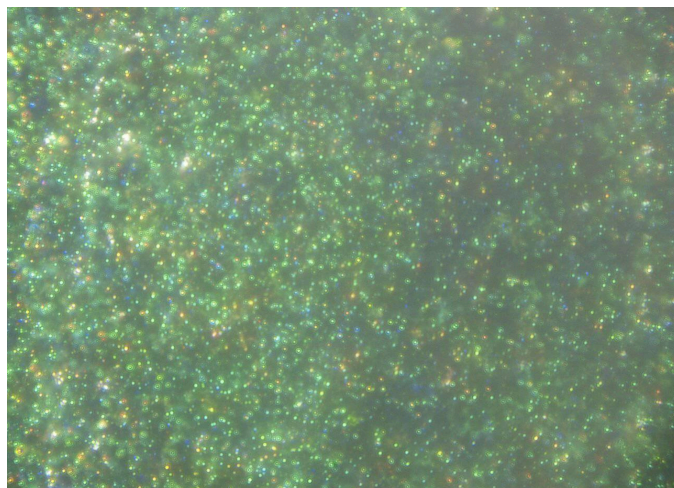


Рис. 1.7. Темнопольове зображення експериментально отриманих у цій роботі декаедричних НЧ срібла.

1.7.1 Сенсори, які ґрунтуються на зсуві ЛППР через взаємодію з аналітом

Фізичною основою детектування за допомогою металевих НЧ є умова Фрьюліха (резонансна частота дипольної моди ЛППР сферичної НЧ із діаметром, значно меншим за довжину хвилі, задана формулою 1.7). Проте ця умова виведена для нескінченного однорідного середовища, а в реальних умовах на положення ЛППР металевої НЧ впливає лише та частина середовища, що потрапляє в межі згасаючого ближнього поля частинки. Отже,

шар завтовшки в кілька десятків нанометрів біля поверхні НЧ повністю визначає положення ЛППР, і тому навіть моношар адсорбованих молекул здатен зсунути частоту ЛППР на величину, яку можна виміряти спектрально [10]. Величина зсуву ЛППР залежить від концентрації молекул, які взаємодіють з поверхнею НЧ [104]. Такі сенсори застосовуються для імуноаналізів, оптоволоконних датчиків та безміткових сенсорних методів (label-free) [105].

Рефрактометричні сенсори

Серед сенсорів першої групи найбільш дослідженими є рефрактометричні системи на основі іммобілізованих анізотропних НЧ. Їхня чутливість визначається як морфологією НЧ, так і способом іммобілізації. Для практичного використання НЧ зазвичай закріплюють на твердій підкладці – склі, кварці або полімерній плівці [38, 106]. Перевагою такого підходу є можливість багаторазового використання сенсора та інтеграції з оптоволоконними системами.

Анізотропні НЧ срібла (нанопризми, біпіраміди, нанострижні) мають суттєво вищу рефрактометричну чутливість порівняно зі сферичними (див. підрозділ 1.4), що зумовлено загостреними вершинами та ребрами, які створюють інтенсивне локальне поле, що має глибшу протяжність у навколишньому середовищі [11, 38]. Основним обмеженням цього типу сенсорів є залежність відгуку від однорідності морфології: полідисперсність розширює плазмонну смугу і знижує роздільну здатність. Декаедричні НЧ срібла поєднують помірну анізотропію з високою симетрією та колоїдною стабільністю, що робить їх перспективними, проте малодослідженими кандидатами: систематичних даних щодо їхньої чутливості у літературі практично немає, що зумовлює інтерес для досліджень рефрактометричної чутливості НЧ цієї форми. Важливо, що фотостимульований синтез дає змогу одержувати саме такі анізотропні морфології з високим ступенем контролю (див. підрозділ 1.6), що безпосередньо пов'язує умови отримання НЧ із сенсорними характеристиками кінцевого матеріалу.

Агрегаційні сенсори

Великою перевагою агрегаційних сенсорів є низька вартість та швидкий результат. Завдяки вищому коефіцієнту екстинкції, ніж в органічних барвниках, які зазвичай використовуються, плазмонні НЧ є перспективними для високочутливого колориметричного детектування. Воно ґрунтується на селективній агрегації НЧ або зміні діелектричної проникності навколишнього середовища під час зв'язування з цільовою молекулою та зміні кольору колоїдного розчину, що видно неозброєним оком [104]. Оптимальними для цих застосувань є сферичні або квазісферичні НЧ із вузьким розподілом за розміром, оскільки вони забезпечують відтворюваний колориметричний відгук. Недоліками є складність кількісного аналізу та ризик неспецифічної агрегації, що дає хибнопозитивний сигнал. Проте функціоналізація поверхні НЧ розпізнавальними елементами дозволяє досягти селективної агрегації лише за наявності аналіту [107].

Першими опублікованими дослідженнями використання агрегаційних сенсорів було вивчення взаємодії молекул ДНК з НЧ золота, у яких повідомлялося про зворотну агрегацію вкритих олігонуклеотидами НЧ золота під час додавання комплементарної ДНК [107, 108]. При цьому спостерігалася зміна кольору колоїдного розчину з червоного на синій або фіолетовий. Ці роботи заклали основу не лише для детектування ДНК, але й для детектування інших біомолекул із використанням плазмонних НЧ. Цей метод активно застосовується для визначення йонів металів, біомолекул та білків [109, 110].

1.7.2 Сенсори, що ґрунтуються на підсиленні локального електромагнітного поля поблизу НЧ

Принципово інший механізм покладено в основу другого типу сенсорів – поверхнево-підсиленого раманівського розсіяння SERS, де підсилення раманівського сигналу молекул аналіту досягається завдяки локальному електромагнітному полю поблизу металевої НЧ. Коефіцієнт підсилення SERS

пропорційний четвертому степеню відношення локального поля до поля падаючої хвилі [9], що робить цей метод надзвичайно чутливим – аж до детектування окремих молекул [111]. Перевагою методу є його неінвазивність, що не потребує специфічного зв'язування аналітів з плазмонними НЧ. Коефіцієнти підсилення SERS сильно залежать від хімічного складу плазмонних НЧ, відстані між поверхнею НЧ та молекулою аналіту, довжини хвилі збудження, положення ЛППР та резонансу аналіту з опромінюючою хвилею [112]. Ефективними SERS-субстратами є агреговані НЧ та наноструктури з великою кількістю гарячих точок — зон із підсиленням полем, що виникають на гострих кутах, ребрах та в проміжках між близько розташованими НЧ [95, 113]. Дослідження SERS можна проводити різними способами — у фазі розчину, на твердій підкладці, у мікрофлюїдному каналі потоку та всередині тканини, залежно від типу аналіту та плазмонної підкладки [104, 114]. Основним обмеженням цього методу є відтворюваність сигналу, яка залежить від точного і однорідного розташування гарячих точок у субстраті.

Спорідненим до SERS механізмом є металево-підсилена флуоресценція (MEF), яка, на відміну від SERS, потребує оптимальної відстані 5–10 нм між флуорофором та поверхнею НЧ для уникнення безвипромінювального гасіння [115]. Посилення флуоресценції сильно залежить від перекривання спектра поглинання флуорофору та спектра екстинкції НЧ, розміру НЧ та відстані між флуорофором та поверхнею НЧ. Гострі вершини НЧ тут відіграють меншу роль, ніж контроль форми оболонки. MEF допомагає покращити чутливість біосенсорів, використовуючи флуорофори як мітки зв'язування. Зазвичай MEF використовується у спектроскопії окремих молекул, біовізуалізації, зондування гібридизації ДНК тощо [116, 117].

1.7.3 Хіральне плазмонне детектування

На відміну від попередніх типів, у хірально-оптичних сенсорах

визначальною є не чутливість ЛППР, а здатність НЧ давати сигнал кругового дихроїзму, тому ключову роль відіграє хіральність НЧ або її ансамблю. Хіральність неорганічних НЧ виникає внаслідок їхньої морфології, що не має дзеркальної та інверсійної симетрії [118–122]. Завдяки плазмонному підсиленню такі частинки демонструють значно вищі коефіцієнти дисиметрії (g-фактор) порівняно з органічними молекулами [120]. Хіральність плазмонних НЧ досягається або шляхом надання їм спіральної (закрученої) морфології, або через хіральної самоорганізацію ансамблю з використанням шаблонів [123, 124]. Найбільш дослідженими є хіральні нанострижні: ансамблі навіть з ахіральних нанострижнів, розміщені в певному просторовому порядку, виявляють хіральні властивості та можуть застосовуватися як хіральні сенсори [123].

Детектування зазвичай ґрунтується на тому, що взаємодія з хіральним аналітом індукує або підсилює сигнал кругового дихроїзму НЧ, інтенсивність якого зростає зі збільшенням концентрації аналіту, що робить можливим його кількісне визначення [125]. Перевагою цього методу є висока селективність до хіральних аналітів, яку важко досягти іншими оптичними методами. Обмеженням є складність контрольованого синтезу хіральних наноструктур та інтерпретації спектрів кругового дихроїзму.

Окремий інтерес становлять декаедричні НЧ срібла. Ідеальний декаедр має точкову групу симетрії D_{5h} і є ахіральним. Однак у реальних умовах декаедри можуть проявляти слабкі хіральні властивості внаслідок дефектів кристалічної структури та відхилень від ідеальної симетрії, що робить їх перспективними для подальших досліджень як хіроптичних елементів [126].

Отже, наночастинки срібла є перспективною основою оптичних сенсорів, які активно досліджуються і застосовуються для точного аналізу різних типів речовин. Вибір оптимальної морфології НЧ срібла залежить від типу сенсора і не є універсальним: параметри, що покращують один механізм детектування, не обов'язково є оптимальними для іншого. Водночас незважаючи на високу чутливість НЧ срібла, їхнє практичне застосування у

сенсориці стримується проблемами хімічної стабільності. Саме анізотропні форми із загостреними вершинами та ребрами, які забезпечують найвищу плазмонну чутливість, є найбільш схильними до окиснення та сульфидування поверхні [13, 14]. Це створює потребу в системному дослідженні зв'язку між умовами фотостимульованого синтезу, формою НЧ срібла та їхніми сенсорними властивостями.

Висновки до розділу 1

У проведеному аналізі літератури розглянуто фізичні основи плазмонних властивостей наночастинок срібла, методи їх синтезу та принципи сенсорного застосування, що дозволяє зробити такі висновки:

1. Серед плазмонних металів срібло вирізняється найвищою добротністю локалізованого поверхневого плазмонного резонансу у широкому спектральному діапазоні (300–1200 нм), що зумовлено розташуванням його міжзонних переходів в ультрафіолетовій області. Положення та ширина смуги ЛППР НЧ срібла визначаються не лише матеріалом, а й розміром, формою НЧ та діелектричною проникністю середовища.

2. Класичні хімічні методи синтезу НЧ срібла дають змогу одержувати широкий спектр морфологій, однак їх селективність часто обмежена одночасним впливом багатьох параметрів: концентрацій реагентів, температури, рН, стабілізаторів і типу відновника.

3. Фотостимульований синтез додає до класичного набору параметрів керування ще один інструмент – довжину хвилі опромінення. Це дає змогу контролювати розмір і форму НЧ через пряме фотовідновлення або плазмонно-опосередковані процеси — у спосіб, недоступний класичним хімічним методам. Припускають, що збудження ЛППР впливає на ріст НЧ срібла через три фотофізичні механізми — фототермічний ефект, концентрування поля та генерацію гарячих електрон-діркових пар. Для

системи Ag^+ –цитрат домінуючим вважається механізм гарячих носіїв заряду, тоді як остаточне з'ясування внеску кожного механізму залишається дискусійним.

4. Рефрактометрична чутливість плазмонних сенсорів суттєво залежить від морфології НЧ: анізотропні форми із загостреними вершинами та ребрами (нанопризми, біпіраміди, нанозірки) демонструють у кілька разів вищу чутливість порівняно із сферичними НЧ завдяки глибшому проникненню локального поля в навколишнє середовище. Тому контроль морфології є ключовою умовою створення сенсорів із відтворюваними характеристиками.

5. Сенсорні властивості НЧ срібла реалізуються через кілька механізмів: зсув ЛППР зі зміною локального показника заломлення, агрегаційно-індуковану зміну кольору, підсилення локального поля (SERS, MEF) та хіроптичні ефекти. Вибір оптимальної морфології є специфічним для кожного типу сенсорів.

6. Практичне застосування НЧ срібла у сенсориці обмежується їхньою схильністю до окиснення та сульфідуювання поверхні, а також агрегацією та недостатньою відтворюваністю сигналу, особливо в SERS-сенсорах.

Проведений аналіз дозволяє виділити низку невирішених питань, що визначають напрями подальшого дослідження:

1. Механізм вибору форми НЧ срібла під час фотостимульованого синтезу, зокрема роль фотонів у визначенні кінцевої морфології, залишається недостатньо вивченим: наявні теорії фокусуються переважно на кінетичних аспектах і не пояснюють, чому сама довжина хвилі опромінення спрямовує утворення двовимірних чи тривимірних структур.

2. Динамічні процеси під час фотостимульованого синтезу, зокрема рівновага між адсорбованими на поверхні та відновленими йонами Аргентуму, вивчені обмежено, тоді як саме вони визначають проміжні стани реакції та кінетику росту.

3. Попри перспективність декаедричних НЧ срібла у сенсорних застосуваннях, систематичних даних щодо чутливості як функції їхніх геометричних параметрів у літературі практично немає.

4. Обчислювальні інструменти для моделювання електромагнітних властивостей декаедричних НЧ потребують розширення, оскільки стандартні бібліотеки містять переважно базові форми (сфери, стрижні, диски).

Розв'язання цих питань потребує комплексного дослідження, що поєднує експериментальне вивчення фотостимульованого синтезу НЧ срібла різної морфології, термодинамічну інтерпретацію впливу енергії фотонів на встановлення кінцевої форми та обчислювальне моделювання сенсорних характеристик одержаних наноструктур.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У цьому розділі описано реактиви, матеріали та методику двостадійного синтезу НЧ срібла, а також комплекс методів їх характеристики. Окремо описано розширення інструментарію MNPBEM додаванням декаедричної форми для моделювання електромагнітних властивостей таких наночастинок.

2.1 Реактиви та матеріали дослідження

Для фотостимульованого синтезу НЧ срібла та супутніх досліджень використовували реактиви аналітичної чистоти: аргентум (I) нітрат AgNO_3 ($\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich), натрій цитрат тризаміщений дигідрат $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich), натрій бензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ($\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich), натрій саліцилат $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$ ($\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich), натрій тетрагідрیدоборат NaBH_4 ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), полівінілпіролідон $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ ($M_w = 360\,000$ г/моль), натрій нітрат NaNO_3 ($\geq 99,9\%$, Система Оптимум), гідроген пероксид H_2O_2 (35 % водний розчин). НЧ диспергували у таких розчинниках: ізопропіловий спирт ($\geq 98\%$, Система Оптимум), етиленгліколь ($\sim 80\%$, Система Оптимум), пропіленгліколь ($\geq 98\%$, Система Оптимум), гліцерол ($\geq 98\%$, Система Оптимум), сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ($\geq 99,9\%$, Система Оптимум). Для приготування усіх водних розчинів використовували деіонізовану воду з питомим електричним опором не менше ніж $18,0\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. Розчини AgNO_3 та NaBH_4 готували безпосередньо перед використанням і зберігали у затемненому посуді.

2.1.1 Фотостимульований синтез наночастинок срібла

Синтез НЧ срібла здійснювали у два етапи. Одержували розчин зародків та опромінювали його світлом з певною довжиною хвилі.

Одержання розчину зародків:

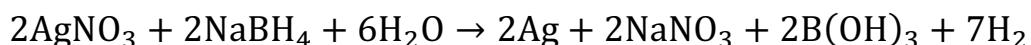
У чисту суху пробірку послідовно додавали:

- 200 мкл 0,01 моль/л розчину AgNO_3 (0,17 г AgNO_3 на 100 мл H_2O) – джерело йонів Аргентуму;
- 500 мкл 0,05 моль/л розчину $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,15 г на 100 мл H_2O) – відновник, також у фотохімічній реакції він селективно адсорбується на поверхні нанокристалу на грані {111}, що призводить до припинення її подальшого росту;
- 50 мкл 1 % розчину полівінілпіролідону (ПВП) (1 г ПВП на 100 мл H_2O) – стабілізатор НЧ;
- 7 мл деіонізованої води.

Після додавання стабілізатора та води пробірку поміщали у струшувач для ретельного перемішування компонентів приблизно на 5 хв.

- 800 мкл 0,01 моль/л розчину NaBH_4 (0,02 г на 50 мл H_2O) – відновник йонів Аргентуму.

Пробірку із сумішшю повторно поміщали у струшувач на 10 хв. Розчин зародків був жовтого кольору (рис. 2.1.). Процес нуклеації наносфер срібла описується рівнянням:



Утворення зародків підтверджували за смугою поглинання поблизу 410–420 нм за допомогою спектрофотометра.

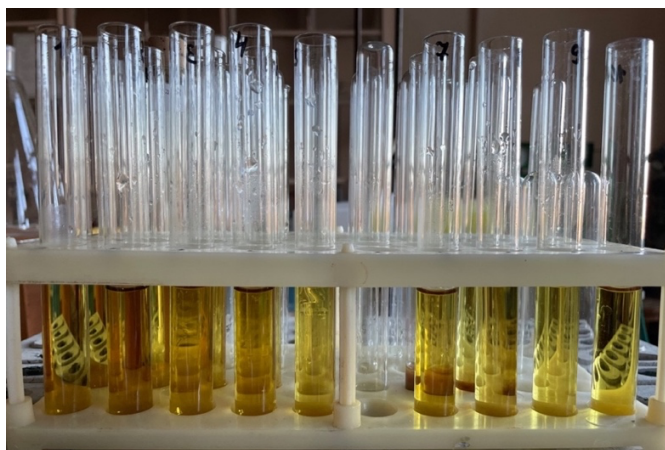


Рис. 2.1. Розчини зародків НЧ, утворених борогідридним відновленням йонів Аргентуму.

Синтез декаедричних НЧ срібла:

Розчин зародків переносили у радіальний опромінювач і опромінювали синім світлом світлодіодів із довжиною хвилі від 450 до 462 нм. Опромінення відбувалося за температури 7–9 °С для виключення зовнішнього впливу нагрівання реакційної суміші. Тривалість опромінення становила 4–92 години залежно від цільового розміру НЧ. Кінцеві розчини були рожевого забарвлення із зеленою опалесценцією (рис. 2.2 (а)).

Синтез призматичних НЧ срібла жовтим світлом:

Розчин зародків переносили в опромінювач в штативі і опромінювали жовтим світлом світлодіодів із довжиною хвилі 595 нм протягом 70 годин за умов, ідентичних до синтезу декаедричних НЧ. Кінцеві розчини були синього забарвлення із зеленою опалесценцією (рис. 2.2 (б)).

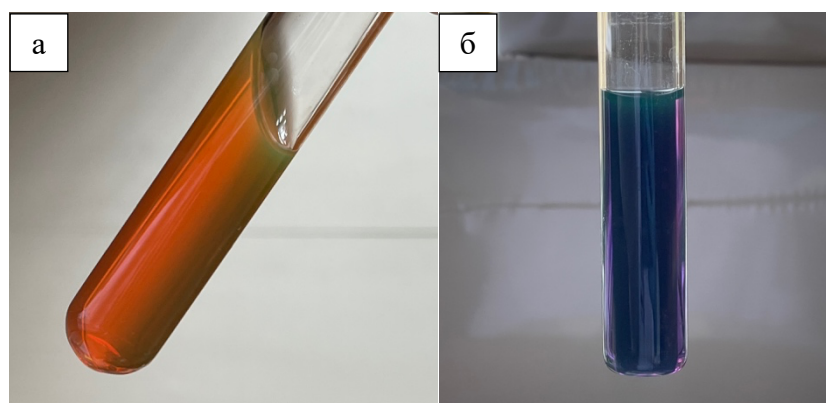


Рис. 2.2. Утворені розчини нанодакаедрів (а) та нанопризм срібла (б).

Синтез призматичних НЧ срібла червоним та зеленим світлом:

Розчини зародків переносили у радіальний опромінювач і окремо опромінювали червоним та зеленим світлом світлодіодів із довжиною хвилі 633 нм і 515 нм, відповідно, протягом 74 годин за тих самих умов, що й для декаедричних та призматичних НЧ. Після опромінення червоним світлом розчин зародків набував темно-фіолетового кольору (рис. 2.3.), а після опромінення зеленим — блакитного (рис. 2.3.).



Рис. 2.3. Зліва направо: розчини зародків НЧ срібла, розчин зародків через 74 години опромінення червоним світлом, розчин зародків через 74 години опромінення синім світлом, розчин зародків через 74 години опромінення зеленим світлом.

Синтез НЧ за участі натрій бензоату та натрій саліцилату:

Для порівняльного дослідження ролі стабілізатора синтез зародків із використанням натрій бензоату виконували за тією самою методикою, що й і з натрій цитратом, але з повною заміною натрій цитрату за збереження еквівалентної молярної концентрації (0,05 М). Тривалість опромінення бензоатних систем становила 113 годин. Контрольне опромінення бензоатних розчинів жовтим світлом $\lambda_{\text{опр}} = 595$ нм проводили протягом 64 годин.

2.1.2 Опис радіального опромінювача

Радіальний опромінювач — прилад, який максимально фокусує світловий потік на зразку (рис. 2.4). Світлодіоди в ньому розташовані у декілька рядів по периметру навколо тримача для пробірки з розчином, внутрішня поверхня приладу покрита металевою фольгою для збільшення рефлекторної здатності. RGB-діоди випромінювали світло із довжиною хвилі 633 нм (червоне світло), 515 нм (зелене світло) та 467 нм (синє світло). Інтенсивність опромінення становила приблизно 145 кілолюксів для червоних LED, приблизно 390 кілолюксів для зелених LED, приблизно 85 кілолюксів

для синіх LED. Такий розподіл інтенсивностей пов'язаний з технологічними особливостями виготовлення RGB світлодіодів. Ідентичність конструкції опромінювачів забезпечувала однакові умови опромінення для різних серій зразків.

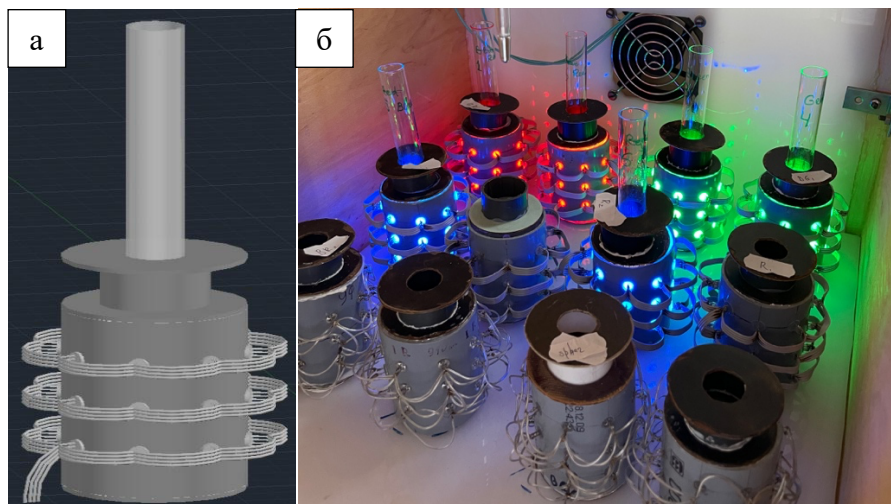


Рис. 2.4. Схема радіального опромінювача (а) та фото опромінення розчинів НЧ червоним, зеленим та синім світлом (б).

Опромінення розчинів жовтим світлом здійснювалося у штативі з світлодіодами, в який поміщалась пробірка і опромінювалася знизу вгору за допомогою LED. (Рис. 2.5.)

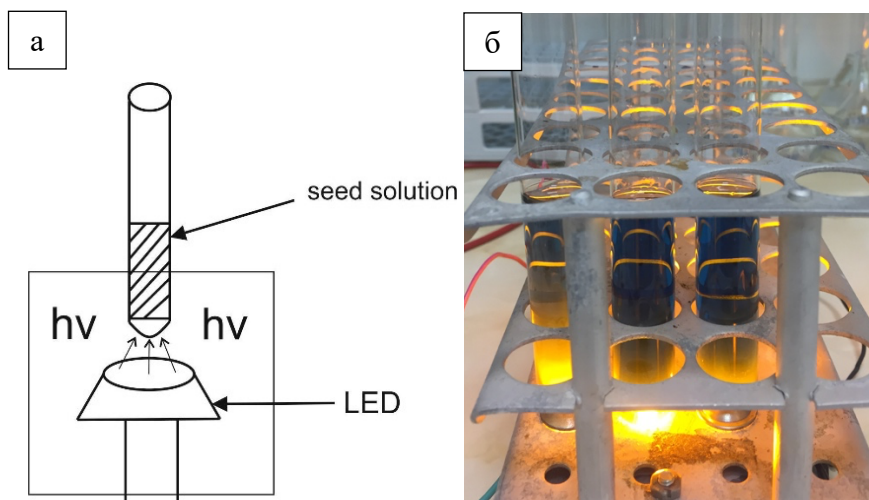


Рис. 2.5. Схема опромінювача у штативі (а) та фото опромінення розчинів НЧ жовтим світлом (б).

2.2 Експериментальні методи дослідження

2.2.1 Вимірювання абсорбції

Оптичні вимірювання проводились на UV-vis-NIR спектроскопі USB Ocean Optics 650 із діапазоном вимірювання 380–900 нм. Для цього використовували полістирольні кювети товщиною 1 см і дистильовану воду для порівняння. Спектри поглинання реєстрували у програмі Spectra Suite з часом інтеграції 20–30 мс. Перед кожним вимірюванням реєстрували темновий спектр і спектр порівняння.

2.2.2 Атомно-силова мікроскопія (АСМ)

АСМ-вимірювання виконували на приладі NT-206 у контактному режимі після висушування зразка на поверхні слюди. Для підготовки зразків, на поверхню злущеної за допомогою клейкої стрічки пластинки слюди наносили краплину 1 % розчину поліетиленіміну у воді, висушували, наносили краплину розчину НЧ та знову висушували. Зображення аналізували за допомогою програми SurfaceView.

2.2.3 Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ)

Морфологію та розмір НЧ срібла досліджували за допомогою польово-емісійного сканувального електронного мікроскопа Hitachi SU70 за прискорювальної напруги 10,0 кВ. Частинки наносили на мідні сітки для ПЕМ. Розподіл НЧ за розмірами одержували обробкою СЕМ-зображень у програмі ImageJ шляхом ручного визначення характеристичних геометричних параметрів для вибірки ≥ 30 частинок на зразок.

2.2.4 Оптична мікроскопія темного поля

Темнопольові зображення зразків НЧ одержували на оптичному мікроскопі з використанням цифрового фотоапарата Olympus E-3 за оптичного збільшення у 60 разів.

2.2.5 Циклічна вольтамперометрія (ЦВА) та кондуктометричні вимірювання

Циклічна вольтамперометрія проводилася за допомогою комп'ютеризованого Потенціостату/Гальваностату 'ПІ-50-1'. Триелектродна комірка складалася з платиного робочого електрода, скляного допоміжного електрода і хлорсрібного (Ag/AgCl) електрода порівняння. Циклічна вольтамперометрія була одержана у межах потенціалів від -2 до 2 В у режимі лінійного сканування потенціалу зі швидкістю $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.2.6 Вимірювання електрокінетичного потенціалу методом електрофорезу

Визначення дзета-потенціалу золей наночастинок срібла виконувалось на приладі для електрофорезу.

Методика виконання електрофорезу:

Пристрій для електрофорезу промивали і заповнювали 50 мл досліджуваного золю НЧ срібла декаедричної форми; крани закривали і надлишок золю виливали. Верхню частину пристрою промивали дистильованою водою та заповнювали з'єднувальною рідиною. У бокові відводи пристрою вставляли агар-агарові сифони, які з одного боку занурювалися у з'єднувальну рідину, а з іншого — у 1 н. розчин CuSO_4 . Пристрій вмикали в електромережу, записували напругу, за якої проводилося дослідження і відкривали крани. Визначали час, за який межа золь-рідина

пройшла певну кількість поділок. Для дослідження електрокінетичних властивостей розчину нанодекаедрів срібла було виміряно їхню електропровідність за допомогою портативного кондуктометра Chincan LIDA 520. Вимірювання проводилися тричі за температури 18 °С занурюванням електрохімічної комірки та датчика температури у досліджуваний водний розчин наночастинок срібла декаедричної форми. Електропровідність розчину НЧ срібла становила 430–490 мкСм. Як з'єднувальну рідину було обрано розчин NaNO_3 із молярною концентрацією $6,25 \times 10^{-4}$ моль/л, електропровідність цього розчину була співмірною із електропровідністю золю. На електроди подавалася напруга 177 В. Вимірювання проводилися протягом 30 хв, фіксували положення досліджуваного золю кожні 30 секунд.

Дзета-потенціал було визначено за формулою Гельмгольца–Смолуховського:

$$\xi = \frac{\eta U l}{E \varepsilon \varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

де ξ – електрокінетичний потенціал, В;

η – в'язкість середовища, $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с;

U – швидкість руху межі, м/с;

l – відстань між агар-агаровими сифонами, 0,58 м;

E – напруга, В;

ε – діелектрична проникність середовища, 81;

ε_0 – електрична стала, $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

2.2.7 Дослідження седиментаційної стійкості

Центрифугування здійснювалося за допомогою центрифуги CM-8 MICROmed для мікропробірок Еппендорф із радіусом ротора 3 см. У мікропробірки поміщалося 2 мл досліджуваного розчину НЧ срібла та проводилося його центрифугування з частотою 10000/6000/4000 об/хв протягом 30 хв. Відбір розчину над осадом проводився мікродозаторами, а вимірювання спектрів поглинання центрифугату проводилося кожні 5 хв за допомогою спектрофотометра USB Ocean Optics 650.

Відносну відцентрову силу обчислювали за рівнянням:

$$RCF = 1,118 \times 10^{-5} \times r \times \text{rpm}^2 \quad (2.2)$$

де rpm – кількість обертів центрифуги за хвилину;

r – радіус ротора центрифуги, см.

Відповідні значення: 537 g (4000 об/хв), 1207 g (6000 об/хв), 3354 g (10000 об/хв).

2.2.8 Рефрактометричні дослідження

Показник заломлення розчинників, у яких були дисперговані НЧ срібла, визначали за допомогою рефрактометра Anton Paar Abbemat 200. Вбудований елемент Пельтьє точно підтримує температуру вимірювання 20 °С. Показник заломлення визначався для лінії натрію ($\lambda = 589$ нм). У воронку наливали приблизно 1 мл досліджуваного розчину та фіксували показник заломлення.

2.3 Розширення інструментарію MNPBEM, моделювання оптичних та електричних властивостей та створення карт плазмонної чутливості декаедричних НЧ срібла

Для моделювання властивостей НЧ, які перебувають у середовищі з певною діелектричною проникністю, застосовують підпрограму MNPBEM у середовищі моделювання MATLAB. MNPBEM — це інструментарій (toolbox) для MATLAB, призначений для моделювання металевих наночастинок (MNP) методом граничних елементів (BEM), який розв’язує рівняння Максвелла в діелектричному середовищі, де тіла з однорідними та ізотропними діелектричними функціями розділені різкими межами [27, 28]. Розширення було реалізовано шляхом додавання генератора декаедричних частинок, який повністю сумісний із підкладками, багатошаровими структурами та наявними розв’язувачами MNPBEM завдяки стандартним таблицям триангульованої межі та матеріалів.

Для реалізації моделювання декаедричної НЧ було додано

параметричний генератор `tridecahedron.m`, який повертає об'єкт частинки `MNPBEM`. Функція приймає три вхідні параметри: `dec_edge_length` (довжина ребра п'ятикутника), `dec_thickness` (відстань між вершинами-апексами), та `dec_mesh_subdivisions` (глибина уточнення за серединними точками).

Побудова вершин відбувається наступним чином:

1. П'ять базових вершин розміщуються на правильному п'ятикутнику в площині $z = 0$ з радіусом $R = 0,8506508 \times \text{dec_edge_length}$, де $0,8506508 = 1/(2 \sin 36^\circ)$ забезпечує цільову довжину ребра між сусідніми вершинами.

2. Дві вершини-апекси додаються в точках $(0,0, \pm \text{dec_thickness}/2)$.

3. Десять трикутних граней формуються шляхом з'єднання кожного базового ребра з верхніми і нижніми апексами. Базова сітка створюється за допомогою `surfaceMesh (vertices, faces)`, а потім уточнюється за допомогою `subdivide (mesh, "midpoint-split", dec_mesh_subdivisions)` для покращення якості елементів зі збереженням топології. Підсумкові масиви вершин і граней передаються в `particle (vertices, faces)` і повертаються як результат виклику функції.

Інтеграція у стандартний робочий процес залишається незмінною: користувачі вбудовують утворену поверхню декаедра в діелектричне середовище за допомогою `comparticle`, а потім запускають квазістатичне (`bemstat`) або повне з урахуванням запізнення (`bemsolver/planewave`) моделювання для обчислення спектрів (наприклад, `exc.sca(sig)`, `exc.ext(sig)`). Це повторює наявні приклади, у яких визначена користувачем триангуляція стає частинкою, обгортається `comparticle`, а потім розв'язується ВЕМ-розв'язувачем у діапазоні довжин хвиль.

Програмний код, який було застосовано для побудови наночастинки декаедричної форми:

```
function p = tridecahedron(dec_edge_length, dec_thickness,
dec_mesh_subdivisions)
```

```
% TRIDECAHEDRON - Generates a symmetric decahedron with specified
```

radius and height

```
% Allows specifying the number of subdivisions for the mesh
% Returns a particle object
% Initialize vertices and faces arrays
vertices = [];
faces = [];
disp(dec_edge_length)
disp(dec_thickness)
disp(dec_mesh_subdivisions)
% Calculate vertices for the pentagonal base
radius = 0.8506508 * dec_edge_length;
for i = 1:5
    theta = 2 * pi * i / 5;
    vertices(end+1, :) = [radius * cos(theta), radius * sin(theta), 0];
end
% Add the top vertex for the first half
vertices(end+1, :) = [0, 0, (dec_thickness / 2)];
% Add the bottom vertex for the second half
vertices(end+1, :) = [0, 0, -(dec_thickness / 2)];
% Create faces for the first half
for i = 1:5
    faces(end+1, :) = [i, mod(i, 5) + 1, i, 6];
end
% Create faces for the second half
for i = 1:5
    faces(end+1, :) = [i, mod(i, 5) + 1, 7];
end
% Creating Particle Mesh
mesh = surfaceMesh(vertices, faces);
% Subdivide mesh
```

```

subdivide(mesh,"midpoint-split", dec_mesh_subdivisions);

% vertices and faces after dividing
vertices_divided = double(mesh.Vertices);

faces_divided = double(mesh.Faces);

% Construct the decahedron using the particle class
p = particle(vertices_divided, faces_divided);

end

```

На рис. 2.6 показано вигляд вікна користувацького інтерфейсу для побудови декаедричної НЧ.

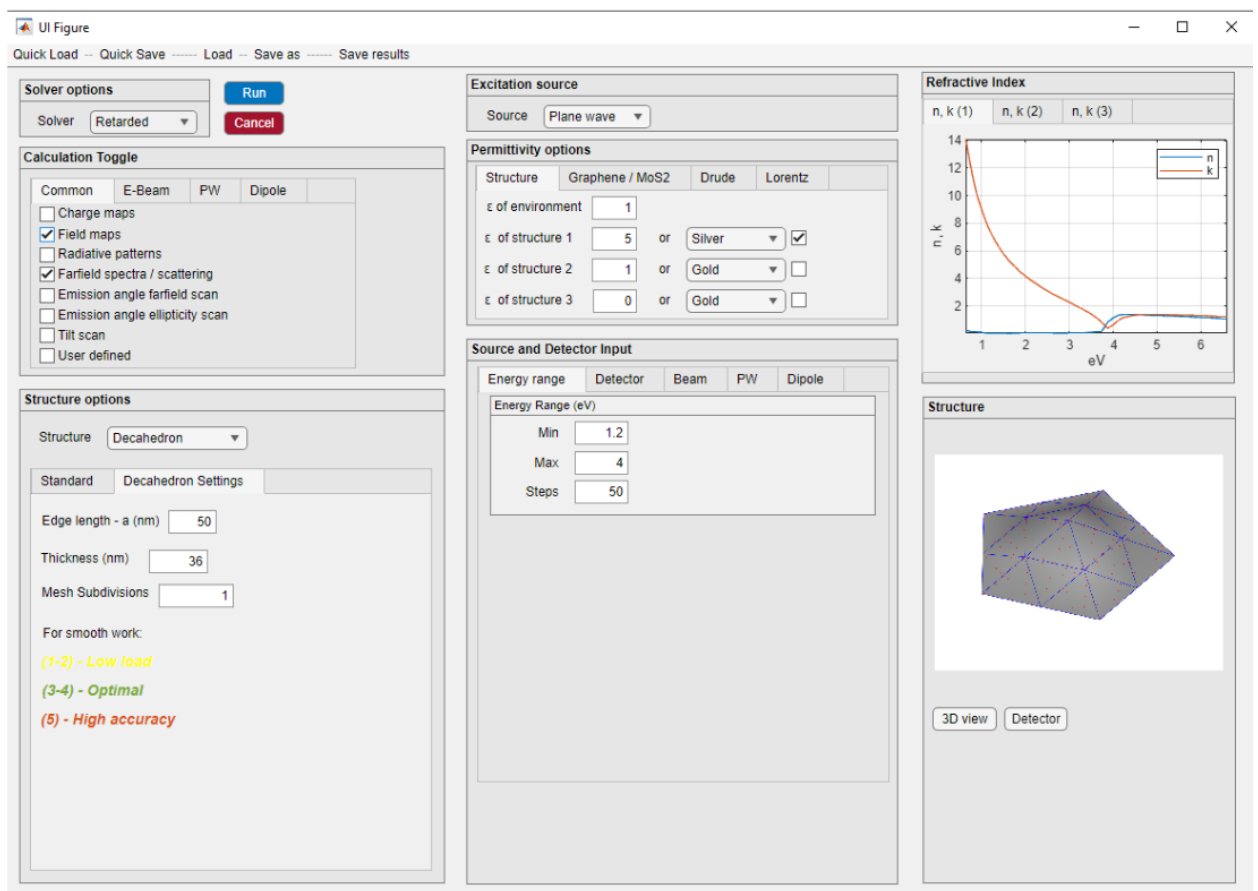


Рис. 2.6. Вигляд вікна користувацького інтерфейсу в інструментарії MNPBEM для наночастинки декаедричної форми.

Перед моделюванням електромагнітних властивостей можна переглянути 3D-модель наночастинки із заданими користувачем параметрами, щоб перевірити правильність її побудови (рис. 2.7).

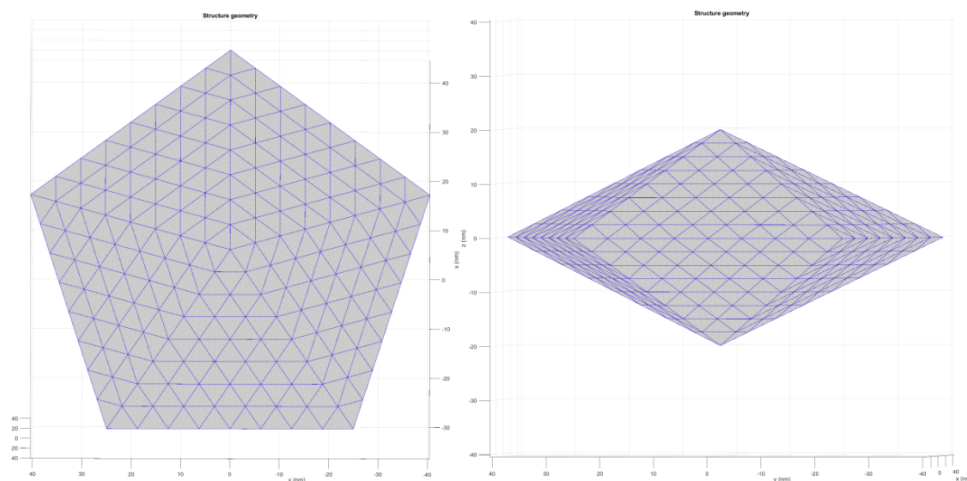


Рис. 2.7. 3D-вигляд змодельованої структури декаедричної частинки в інструментарії MNPBEM.

Для побудови двовимірної карти чутливості наночастинок було змодельовано спектри поглинання декаедричних наночастинок срібла у програмному компоненті MNPBEM на базі MATLAB за різних значень діелектричної проникності середовища, що відповідають діапазону сумішей вода–гліцерол. Діелектричну функцію срібла взято з табличних даних Johnson & Christy [31]. Використано оптичну діелектричну проникність ($\epsilon = n^2$) з рядом показників заломлення від води ($n = 1,333$) до гліцеролу ($n = 1,473$):

$$n = 1,333; 1,34; 1,36; 1,38; 1,40; 1,42; 1,44; 1,46; 1,473.$$

Для побудови карти плазмонної чутливості з урахуванням повітря було проведено моделювання спектрів поглинання у десяти середовищах, включаючи показник заломлення повітря $n = 1,000$. Загалом розраховано 1360 спектрів поглинання.

Розрахунки виконано для шести серій зі сталим співвідношенням довжини ребра до товщини НЧ 1:1; 1,2:1; 1,4:1; 1,6:1; 1,8:1; 2:1 за довжин ребра від 10 до 120 нм. Співвідношення довжини ребра до товщини НЧ 2:1 відповідає нижній межі карти й максимально сплющеним НЧ, а співвідношення 1:1 відповідає верхній межі карти й ізометричним декаедричним НЧ.

Для кожного розміру НЧ за одержаними положеннями максимуму ЛППР у різних середовищах розраховано чутливість S як кутовий коефіцієнт

лінійної регресії залежності значення положення піка від показника заломлення ($S = \frac{\Delta\lambda_{max}}{\Delta n}$). Якість лінійної апроксимації була вищою за врахування повітря: коефіцієнт детермінації R^2 становив у середньому 0,99, тоді як для водних розчинів — 0,94.

Карти плазмонної чутливості будували в координатах «довжина ребра – товщина». Значення між розрахунковими точками одержували інтерполяцією на триангуляції Делоне, тому карта заповнена лише в тій області, для якої проводилися розрахунки.

Висновки до розділу 2

1. Описано двостадійну методику фотостимульованого синтезу анізотропних НЧ срібла, що включає одержання сферичних зародків шляхом борогідридного відновлення аргентум нітрату та їхнє подальше опромінення монохроматичним світлом у радіальному опромінювачі. Застосування радіального опромінювача або штатива з джерелами світла різної довжини хвилі забезпечує селективне одержання декаедричних або призматичних НЧ срібла різного розміру із однакового вихідного розчину зародків.

2. Вплив опромінення на процес перетворення сферичних НЧ на інші форми можна спостерігати і фіксувати за допомогою спектрофотометрії та сканувальної електронної мікроскопії. Методами атомно-силової мікроскопії можна визначити висоту НЧ, а за допомогою темнопольової оптичної мікроскопії – візуалізувати окремі плазмонні частинки та оцінювати розподіл за формою НЧ.

3. Описана сукупність експериментальних методів забезпечує комплексне дослідження фотостимульованого синтезу НЧ срібла на трьох рівнях: молекулярному (електрохімічні властивості відновників), окремих НЧ (морфологія, оптичні властивості) та колоїдної системи (стабільність золю).

4. Додавання декаедричної форми НЧ у MNPBEM дає можливість

розраховувати електромагнітні властивості таких НЧ без втрати точності порівняно з наближеними формами НЧ (еліпсоїд, сфера). Нова форма забезпечує повний параметричний контроль розміру та співвідношення сторін декаедра, керування якістю сітки, відтворюваність результатів і сумісність із підкладками та шаруватими структурами, оскільки розв'язувач використовує лише триангульовану межу та таблиці матеріалів. Описано методику розрахунку спектрів поглинання декаедричних НЧ срібла та побудови карт їхніх оптичних властивостей.

РОЗДІЛ 3. ФОТОСТИМУЛЬОВАНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ТА ДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПІД ЧАС СИНТЕЗУ

У цьому розділі наведено результати експериментальних досліджень фотостимульованого синтезу НЧ срібла. Одержано декаедричні та призматичні НЧ срібла із використанням натрій цитрату, досліджено вплив довжини хвилі опромінення на розмір НЧ, простежено динаміку росту в часі, виявлено явище гіпсохромного зсуву ЛППР під час розведення синтезованих НЧ, охарактеризовано колоїдну стабільність одержаних золей. Окремо проведено порівняльне електрохімічне дослідження трьох структурно близьких аніонів — цитрат-, бензоат- і саліцилат-йонів як відновників, що дало змогу з'ясувати, чому саме натрій цитрат забезпечує селективну перебудову форми НЧ срібла.

3.1 Синтез та характеристика декаедричних та призматичних НЧ, стабілізованих натрій цитратом

Особливістю фотостимульованого методу є те, що з одного і того самого вихідного розчину зародків можна отримати НЧ срібла різних форм та розмірів. Розчин зародків одержували за методикою, наведеною у розділі 2. Було проведено ПЕМ-дослідження розчину зародків, з якого видно, що частинки переважно сферичні та квазісферичні, середній діаметр приблизно 30 нм, у частині зародків спостерігається двійниковання (Рис. 3.1).

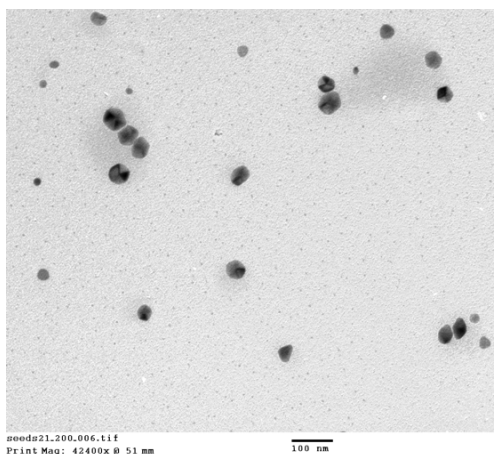


Рис. 3.1. ПЕМ-зображення розчину зародків срібла.

Опромінення розчину зародків синім світлом ($\lambda_{\text{опр}} = 450\text{--}462\text{ нм}$) призводить до формування декаедрів, натомість опромінення жовтим світлом ($\lambda_{\text{опр}} = 595\text{ нм}$) – призматичних НЧ срібла.

Візуально перетворення супроводжувалося характерною зміною кольору розчину з жовтого на рожевий із зеленою опалесценцією для декаедрів або на синій з опалесценцією для призм. Спектри поглинання трьох розчинів наведено на рис. 3.2.

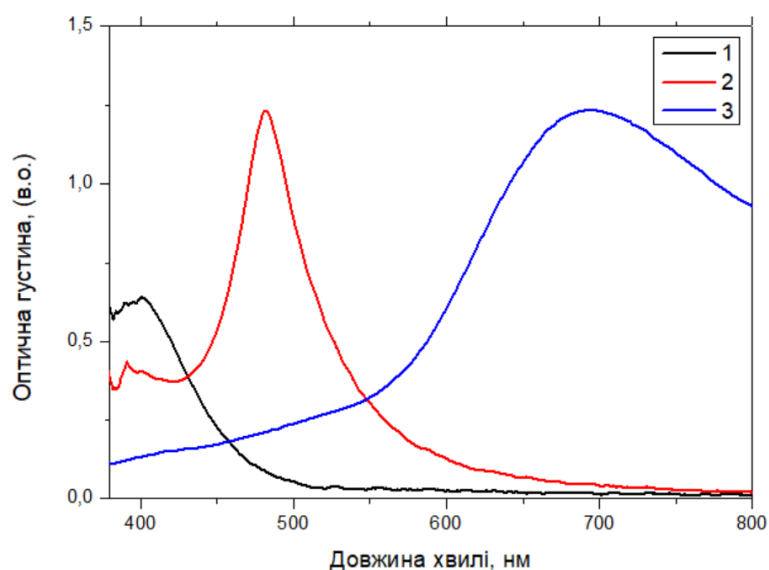


Рис. 3.2. Спектри поглинання розчину зародків (1) та утворених з них НЧ срібла декаедричної форми за опромінення синім світлом протягом 92 годин (2), утворених НЧ срібла призматичної форми за опромінення жовтим світлом протягом 70 годин (3). Розчини розведені водою вдвічі.

У процесі фотостимульованого синтезу помітно змінюються оптичні властивості колоїдних розчинів. Зародки проявляють ЛППР за довжини хвилі близько 410–420 нм (крива 1 на рис. 3.2), що характерно для невеликих сферичних НЧ срібла. Після опромінення синім світлом основна смуга поглинання зміщується в область 490–510 нм (крива 2 на рис. 3.2), що відповідає дипольній моді, збудженій у площині п'ятикутної грані декаедричних частинок. Опромінення жовтим світлом призводить до появи інтенсивної довгохвильової смуги в діапазоні 750–800 нм (крива 3 на рис. 3.2), що відповідає ЛППР призматичних частинок.

Загальна тенденція показує, що різниця між енергією збудження та енергією резонансу для сформованих частинок декадричної форми є меншою ($\sim 0,2$ eV), ніж для призматичних ($\sim 0,4\text{--}0,5$ eV).

Уже з цього спектра поглинання видно одну з ключових особливостей декадричних НЧ срібла: відповідна смуга ЛППР є вищою і помітно вужчою порівняно зі смугами сферичних зародків та призматичних НЧ. Для призматичних частинок широка смуга поглинання містить поперечний і поздовжній резонанс і характеризує ширший розподіл НЧ за розмірами. Оскільки показник якості (FOM) сенсорів на основі ЛППР обернено пропорційний ширині плазмонного піка на напіввисоті, вузькі смуги декадрів є попереднім свідченням їхнього потенціалу у сенсорних застосуваннях, який буде кількісно оцінено у розділі 5.

Товщину кінцевих продуктів синтезу підтверджено за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) (рис. 3.3, рис. 3.4), а морфологію – за допомогою просвічувальної (ПЕМ) та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) (рис. 3.5, рис. 3.6).

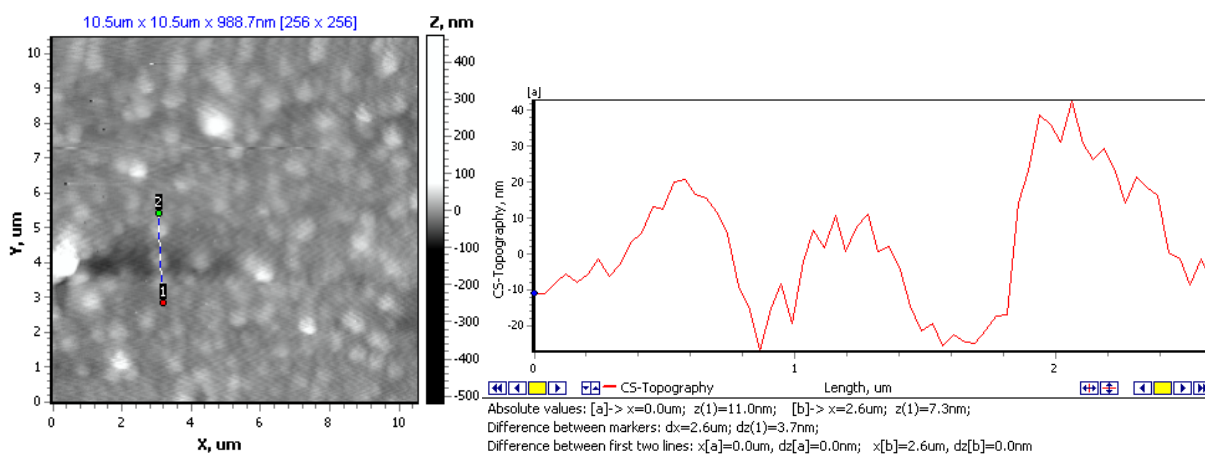


Рис. 3.3. АСМ-зображення нанодекадрів срібла на підкладці зі слюди.

Розмір поля сканування 256×256 точок, $10491,3 \text{ нм} \times 10491,3 \text{ нм}$, перепад висоти $Z = 988,7 \text{ нм}$. Праворуч – профіль висоти вздовж лінії 1–2, що відповідає товщині НЧ.

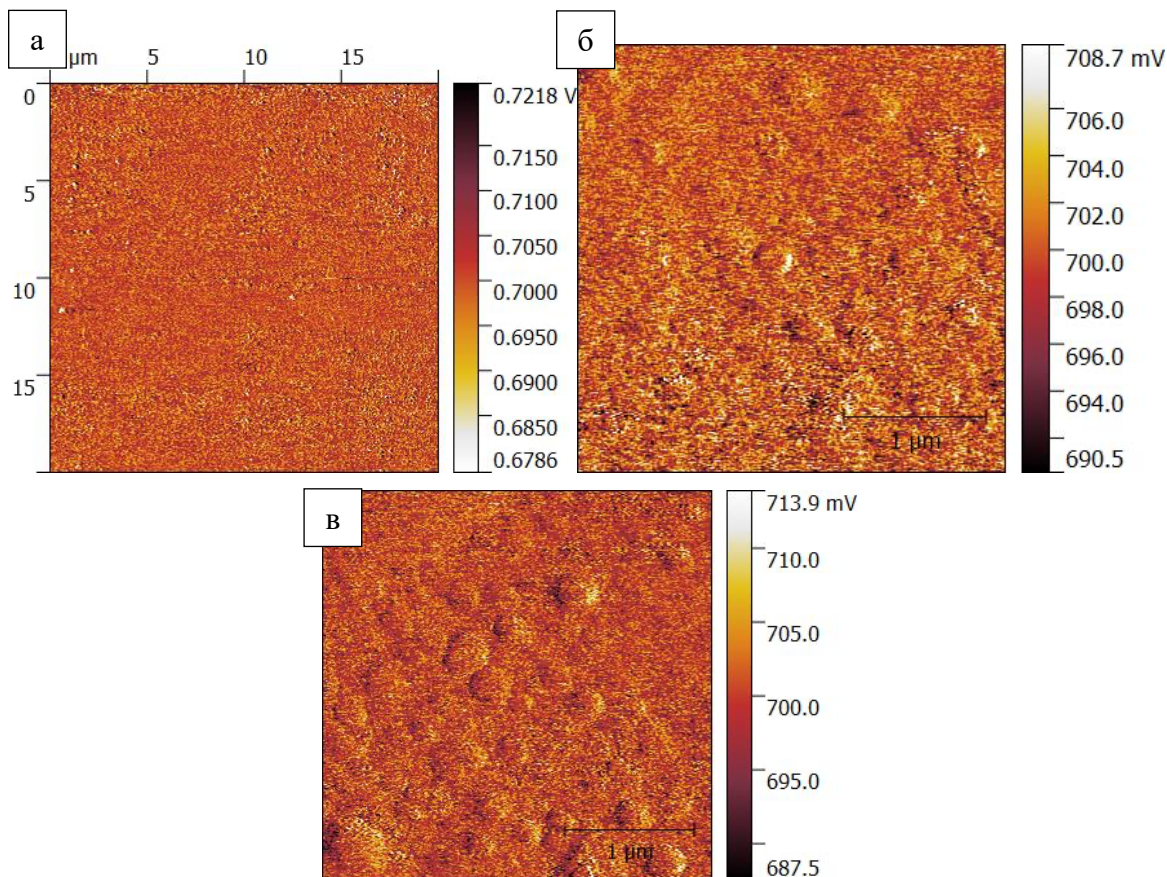


Рис. 3.4. АСМ-зображення скляної підкладки (а) та нанесених на неї НЧ срібла призматичної форми об'ємом 10 мкл (б), 20 мкл (в).

Із дослідження АСМ видно, що нанопризми срібла розташовуються рівномірно на поверхні скла, проте, чим більший об'єм розчину, тим більша кількість агрегатів утворюється на скляній підкладці.

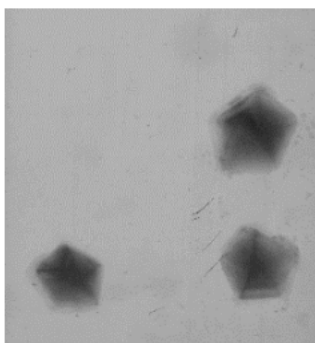


Рис. 3.5. Мікрофотографія НЧ срібла, одержаних за опромінення світлом із довжиною хвилі 468 нм, отримана за допомогою ПЕМ. Збільшення – 128 000.

Процес формування нанодекаедрів фіксували за допомогою СЕМ після різного часу опромінення розчину нанозародків світлом із довжиною хвилі 460 нм (рис. 3.6).

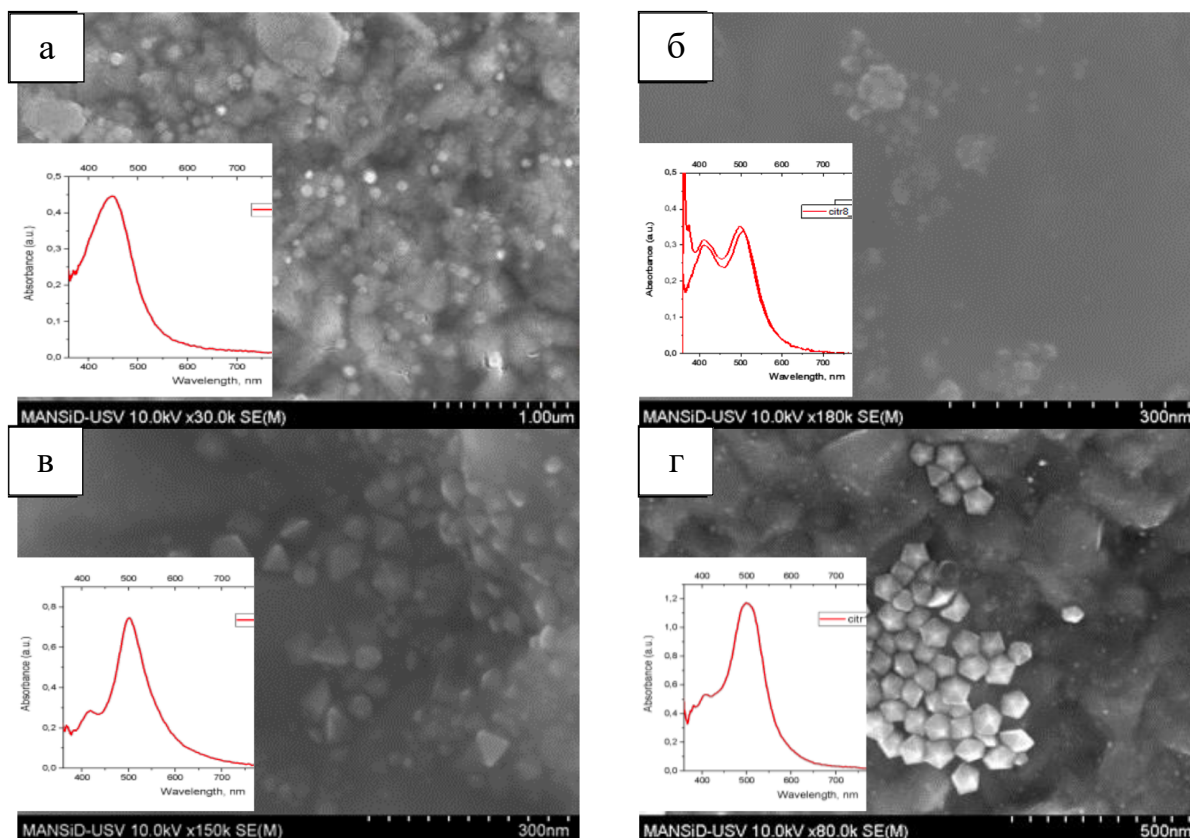


Рис. 3.6. СЕМ-зображення наночастинок срібла, які опромінювали синім світлом: (а) – НЧ срібла після 1 години опромінення; (б) – НЧ срібла після 5 годин опромінення; (в) – НЧ срібла після 27 годин опромінення; (г) – НЧ срібла після 45 годин опромінення.

На початковому етапі опромінення у спектрі поглинання спостерігається максимум близько 445 нм, який свідчить про присутність переважно сферичних зародків, що підтверджується СЕМ-зображенням (Рис. 3.6 (а)). Після 5 годин опромінення синім світлом інтенсивність піка сферичних НЧ суттєво зменшується, і спостерігається поява нового піку у довгохвильовій області — за 500 нм, характерного для поперечного плазмонного резонансу декаедрів. На СЕМ-зображенні видно і сферичні частинки, і нові структури з вираженою анізотропією, проміжні за формою між сферами і декаедрами (Рис. 3.6 (б)). Це засвідчує, що перетворення зародків у декаедри відбувається поступово через серію проміжних форм, а не одразу. Після 27 годин опромінення спостерігається стабілізація розчину і домінування НЧ декаедричної форми, хоча поодинокі сфери та НЧ призматичної форми також спостерігаються як побічний продукт (Рис. 3.6 (в)).

Після 45 годин опромінення у розчині наявні повністю сформовані декаедричні наночастинки з вузьким розподілом за розмірами (Рис. 3.6 (г)).

Описана динаміка росту НЧ узгоджується із механізмом фотостимульованого росту, що складається з двох окисно-відновних стадій: окисне розчинення малих НЧ киснем, розчиненням у воді, та ріст великих НЧ за рахунок плазмонно-опосередкованого відновлення йонів Аргентуму (підрозділ 1.6.2).

За опромінення розчину зародків срібла червоним світлом із довжиною хвилі 633 нм та зеленим світлом із довжиною хвилі 515 нм спостерігалось утворення призматичних НЧ. Оптичні властивості та морфологію підтверджували за допомогою спектрофотометрії (рис. 3.7) та електронною мікроскопією (рис. 3.8).

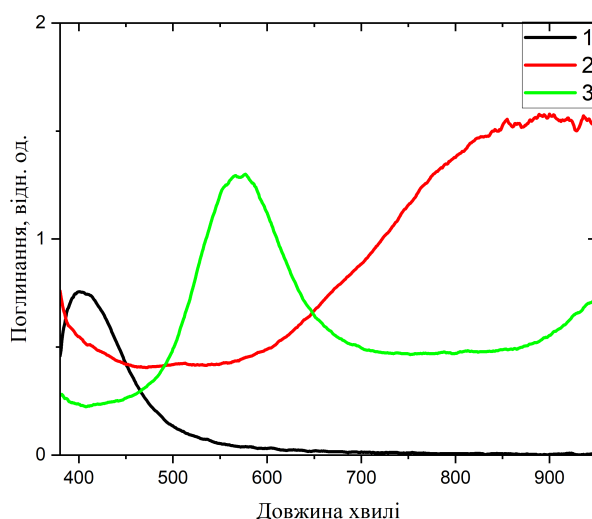


Рис. 3.7. Спектри поглинання розчинів до (1) та після опромінення світлом із довжиною хвилі 633 нм (2), 515 нм (3) та 467 нм (4) протягом 72 годин.

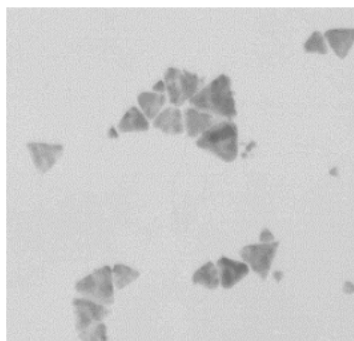


Рис. 3.8. Мікрофотографія НЧ срібла, одержаних за опромінення світлом із довжиною хвилі 520 нм, отримана за допомогою ПЕМ. Збільшення – 32 000.

Схожа картина спостерігається за опромінення червоним світлом.

3.2 Залежність розміру декаедричних НЧ срібла від довжини хвилі опромінення

Для з'ясування ступеня впливу довжини хвилі на розмір декаедричних НЧ було проведено опромінення однакових за складом розчинів зародків синіми LED з близькими максимумами емісії – 450 нм та 462 нм. Тривалість опромінення в обох випадках становила 45 годин за температури 7–9 °С. На рис. 3.9 наведено СЕМ-зображення отриманих НЧ срібла та діаграми розподілу діаметрів отриманих НЧ.

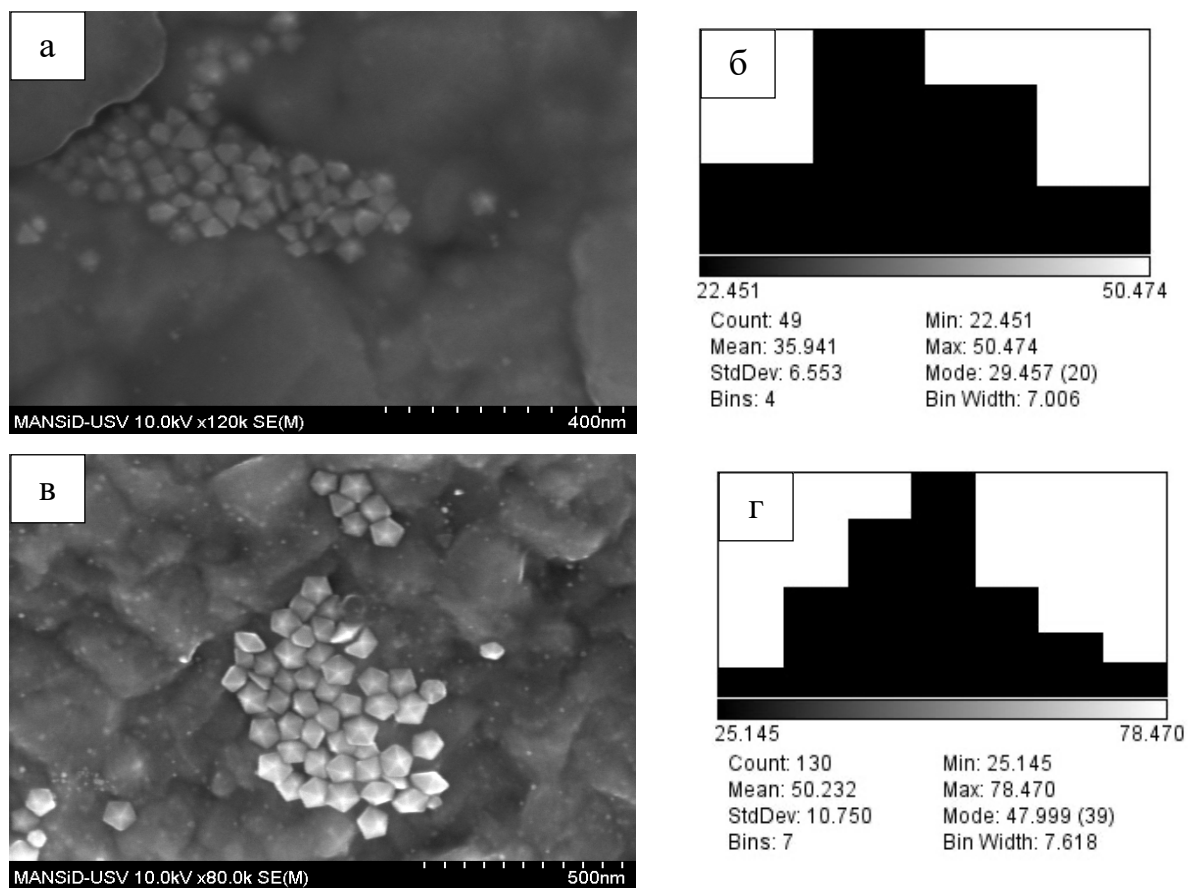


Рис. 3.9. СЕМ-зображення зразків нанодекаедрів, синтезованих протягом 45 годин за використання світла із довжиною хвилі 450 нм (а) та 462 нм (в).

Розподіл діаметрів нанодекаедрів, синтезованих протягом 45 годин за використання світла із довжиною хвилі 450 нм (б) та 462 нм (г).

Аналіз СЕМ-зображень показав, що в обох випадках основним продуктом

синтезу є декаедричні НЧ срібла, проте їхні розміри суттєво відрізняються. Під час опромінення світлом із довжиною хвилі 450 нм середній діаметр одержаних нанодекаедрів становить 34 нм, а за довжини хвилі 462 нм — середній діаметр одержаних нанодекаедрів становить 50 нм.

Таким чином, зміна довжини хвилі опромінення лише на 12 нм спричинила збільшення середнього розміру кінцевих НЧ у 1,5 раза за однакових інших умов синтезу.

Цей результат експериментально підтверджує самообмежувальний характер фотостимульованого росту НЧ срібла (див. підрозділ 1.6.3): за заданої довжини хвилі ріст триває доти, доки ЛППР частинки залишається в оптимальному перекритті зі спектром збудження. Зі зростанням розміру НЧ її ЛППР зміщується у довгохвильову область і зменшується перекриття зі смугою емісії LED, внаслідок чого ефективність поглинання падає, і ріст уповільнюється. Чим довша довжина хвилі опромінення, тим більший кінцевий розмір частинки, за якого встановлюється така резонансна умова. Принципово важливо, що ця залежність не пояснюється ані просто термодинамічною стабільністю граней $\{111\}$, ані виключно кінетикою відновлення йонів Аргентуму, адже єдиний змінний параметр синтезу — енергія фотонів опромінення (~ 7 кДж/моль). Кількісну оцінку зсуву хімічного потенціалу системи на ~ 10 кДж/моль описано у розділі 4.

3.3 Колоїдна стабільність синтезованих декаедрів срібла

Для оцінки перспективи сенсорних застосувань нанодекаедрів срібла було досліджено колоїдну стабільність одержаних декаедрів срібла: визначення седиментаційної стійкості за центрифугування та визначення електрокінетичного потенціалу методом електрофорезу.

Під час центрифугування розчинів нанодекаедрів срібла було одержано наступні залежності:

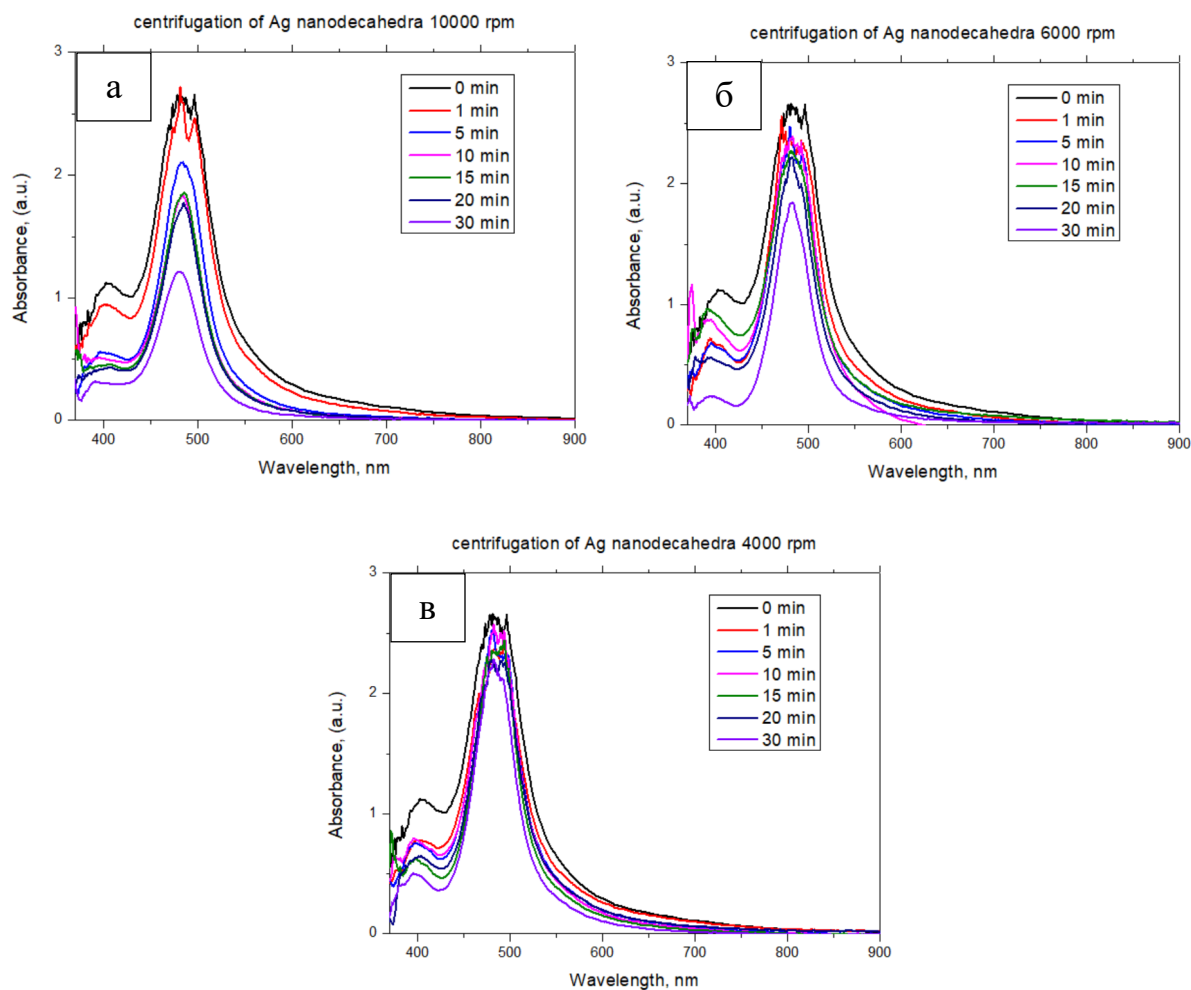


Рис. 3.10. Спектри поглинання розчинів НЧ срібла декаедричної форми після центрифугування за різних швидкостей від 0 до 30 хв (а – 10000 об/хв; б – 6000 об/хв; в – 4000 об/хв).

З одержаних графіків можна зробити висновок, що при центрифугуванні НЧ їхній плазмонний пік не зміщується ($\lambda = 485$ нм). Це свідчить про те, що під дією відцентрових сил декаедричні НЧ срібла осідають як індивідуальні частинки без агрегації.

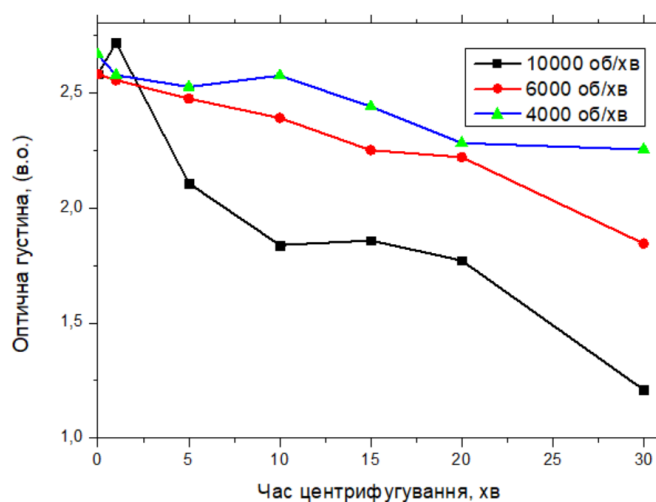


Рис. 3.11. Графік залежності оптичної густини розчину наночастинок срібла декаедричної форми від часу центрифугування.

З рис. 3.11 можна зробити висновок, що інтенсивність седиментації корелює з відцентровою силою центрифугування: за центрифугування із швидкістю 10000 об/хв за 30 хв оптична густина НЧ знизилася майже вдвічі (тобто осіло приблизно 50 % НЧ), за 6000 об/хв — на 20 %, за 4000 об/хв седиментація мінімальна (10–15 %). Згідно з рівнянням для визначення відносної відцентрової сили (RCF – Relative Centrifugal Force), за центрифугування із швидкістю 10000 об/хв $RCF = 3354\text{ g}$; 6000 об/хв – $RCF = 1207\text{ g}$; 4000 об/хв — $RCF = 537\text{ g}$.

Навіть досить велика відносна відцентрова сила (RCF – Relative Centrifugal Force) призводить до осадження близько 50 % частинок за центрифугування протягом 30 хв, що є показником достатньої седиментаційної стійкості одержаних золей, особливо враховуючи стабільність піку поглинання у спектрах.

Для з'ясування знаку поверхневого заряду декаедричних НЧ срібла було визначено електрокінетичний потенціал методом класичного електрофорезу. Як з'єднувальну рідину використовували NaNO_3 , рух межі золю відбувався в напрямку анода, що свідчить про те, що поверхневий заряд наночастинок досліджуваного золю є негативним і може бути зумовленим адсорбованими цитрат-аніонами на поверхні НЧ.

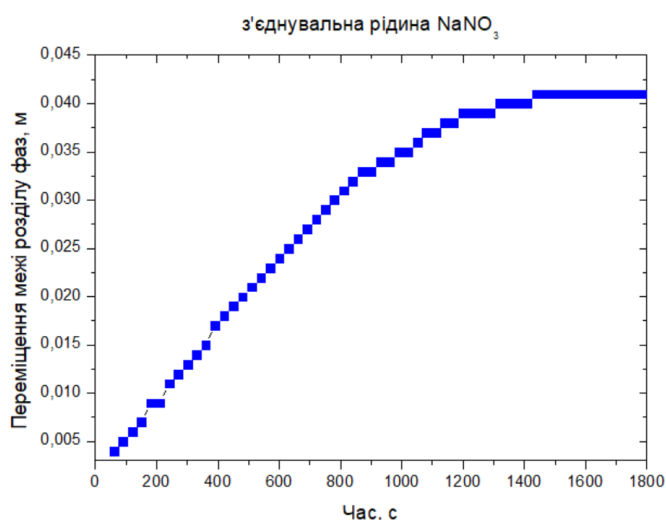


Рис. 3.12. Графік залежності переміщення межі розділу фаз від часу (з'єднувальна рідина — NaNO_3).

На рис. 3.12. видно, що з часу вимірювання з 390 с по 870 с спостерігається рівномірне переміщення межі золь-з'єднувальна рідина, при цьому розрахований за рівнянням Гельмгольца–Смолуховського дзета-потенціал змінюється від -190 до -170 мВ, що відповідає високій стабільності золю і добре узгоджується з даними центрифугування.

Дані седиментаційного аналізу та електрофорезу свідчать про те, що одержані фотостимульованим методом декаедричні НЧ, стабілізовані натрій цитратом, мають достатню агрегативну стійкість, що проявляється у відсутності зміщення плазмонного максимуму під час центрифугування, високу седиментаційну стійкість та від'ємний поверхневий заряд. Ці властивості забезпечують придатність синтезованих НЧ срібла для подальших сенсорних застосувань (див. розділ 5).

3.4 Синтез наночастинок, стабілізованих натрій бензоатом, і їхня агрегація під впливом світла

Оскільки взаємодія світла із НЧ має комплексний характер, що включає в себе термічний, фотохімічний і зародковий ефекти, то дослідження умов синтезу фотопроцесів в колоїдних розчинах є важливою, цікавою і водночас складною задачею. Незважаючи на велику кількість досліджень взаємодії

світла із колоїдними розчинами, робіт, які досліджують агрегацію металічних НЧ під дією світла, обмаль. Попередні роботи, присвячені агрегації НЧ, як правило, описують лише хімічний (додавання йонів або молекул-лінкерів) і термічний ефекти [127, 128]. У цьому дослідженні описано зміни, які відбуваються у розчині наносфер срібла, стабілізованих натрій бензоатом, за дії світла [129]. Додатковою мотивацією було дослідити унікальність натрій цитрату як стабілізатора і відновника у фотостимульованому синтезі порівняно із натрій бензоатом і натрій саліцилатом.

Відновлення йонів Аргентуму за допомогою натрій борогідриду у присутності натрій бензоату призводить до отримання сферичних НЧ срібла (так званих «зародків»), що проявляють характерний спектр поглинання з піком 416 нм (рис. 3.13, лінія 1).

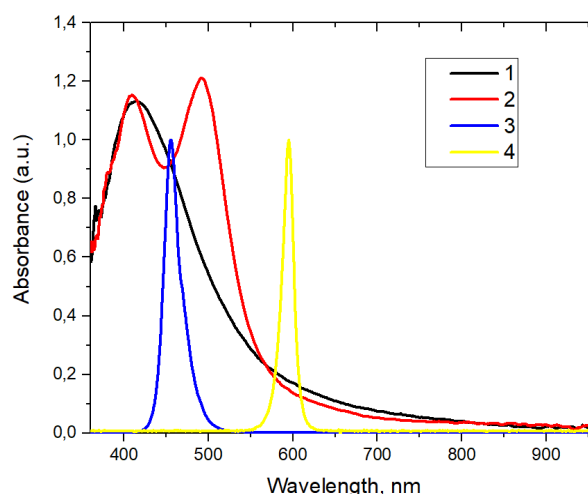


Рис. 3.13. Спектри поглинання НЧ срібла: 1 – спектр поглинання сферичних НЧ срібла, отриманих із використанням натрій бензоату; 2 – спектр поглинання НЧ, що утворилися після 113 годин опромінення синім світлом; 3 – спектр випромінювання синього діода, який використовувався у синтезі; 4 – спектр випромінювання жовтого діода, який використовувався у синтезі.

Одержана смуга резонансу є ширшою, ніж для НЧ срібла, синтезованих за таких самих умов, але у присутності натрій цитрату [83, 89, 93]. Під час опромінення НЧ синім світлом у спектрі поглинання з'являється новий пік за довжини хвилі 493 нм (рис. 3.13, лінія 2), що зазвичай відповідає утворенню видовжених НЧ. Зародки, що сформувалися, мають приблизно 15 нм у

діаметрі і проявляють тенденцію до агломерації у кільцеподібні структури, що видно із СЕМ-зображень зразків (рис. 3.14 (а)).

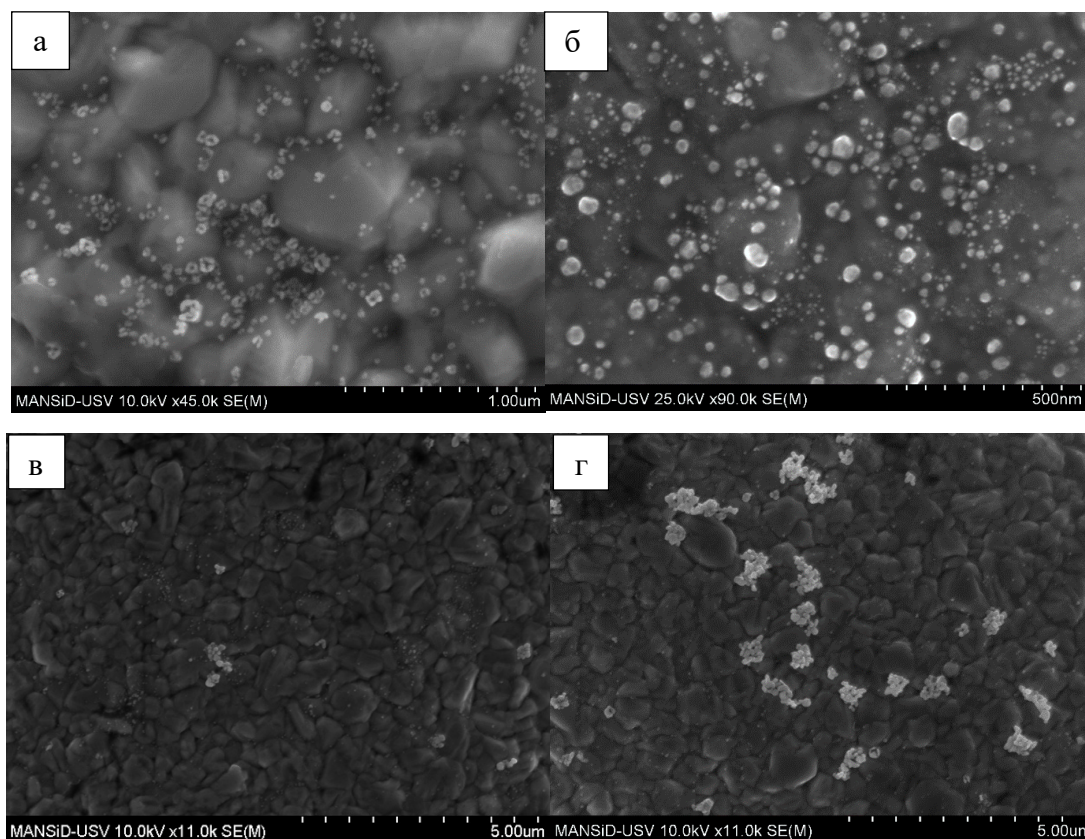


Рис. 3.14. СЕМ-зображення НЧ, які опромінювалися синім світлом.

(а – зародки; б – НЧ срібла після 64 годин опромінення; в – НЧ срібла після 90 годин опромінення; г – НЧ срібла після 113 годин опромінення).

Результати, отримані за допомогою СЕМ, показали, що за опромінення синім світлом середній розмір частинок зростає від 15 нм до 30 нм, але у розчині з'являються асиметричні частинки, морфологія яких вказує на те, що вони утворились внаслідок агрегації вихідних частинок (рис. 3.14 (б), (в), (г)). Це відрізняється від типового для росту НЧ механізму дозрівання Оствальда. Іншим підтвердженням агрегаційного механізму є те, що діаметр частинок, які утворилися, є близьким до діаметру кільцеподібних структур, що спостерігаються у «зародках». Агрегація не спостерігалася у досліджуваних розчинах, що перебували у темряві. Подальше опромінення розчину призводить до того, що у зразку утворюються агломерати розміром декілька сотень нанометрів, які складаються з кількох агрегатів (рис. 3.14 (в), (г)). Це супроводжується випадінням осаду. Хоча бензоат-аніони можуть помірно

стабілізувати НЧ срібла завдяки утворенню одного [38] і багатьох шарів на поверхні НЧ – різке збільшення об'єму частинок внаслідок агрегації підсилює взаємодію Ван-дер-Ваальса між частинками, що призводить до утворення агломератів за подальшого опромінення.

Атомно-силова мікроскопія підтвердила тривимірну структуру агрегатів із досить рівномірною товщиною 90 та 150 нм (рис. 3.15).

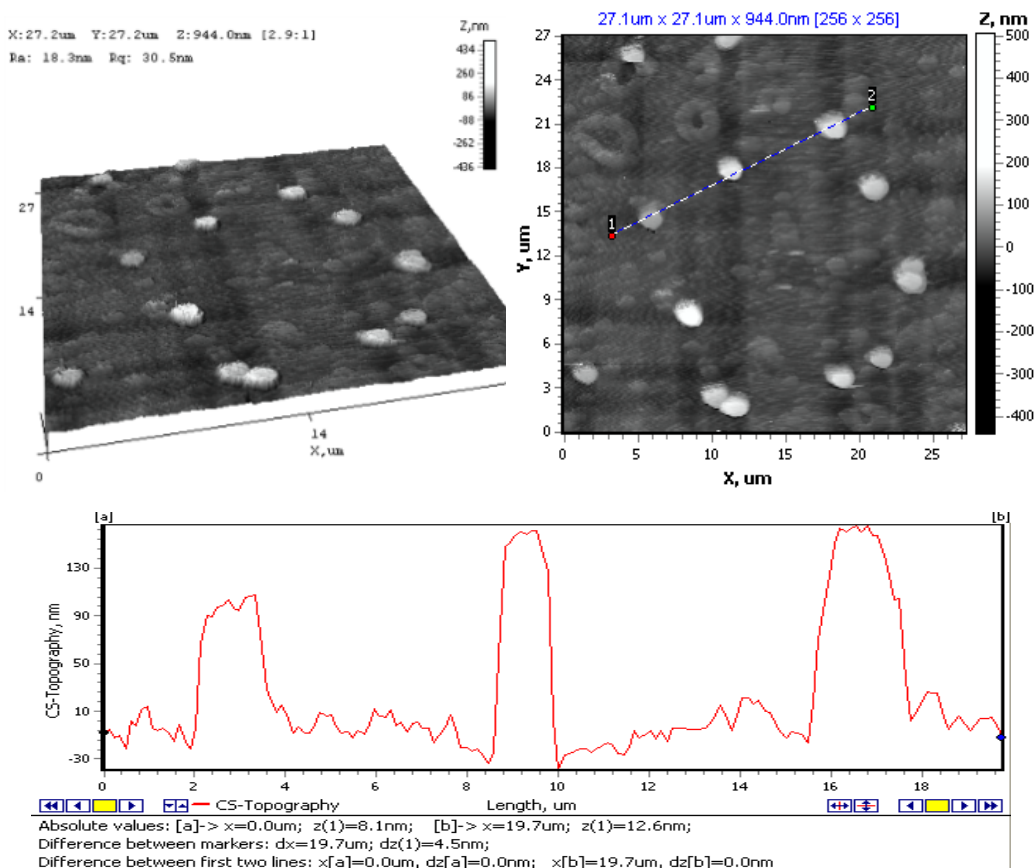


Рис. 3.15. Тривимірне (ліворуч) та двовимірне (праворуч) АСМ-зображення НЧ срібла після 113 годин опромінення (верхній рядок). Внизу – профіль висоти вздовж позначеної лінії на 2D-скані.

Коли утворюється велика кількість агломератів, то екстинкція світла стає переважаючою і подальша агрегація окремих частинок припиняється. У фінальному зразку присутні різні форми частинок (наносфери, видовжені частинки, агрегати та агломерати), тому за допомогою темнопольової мікроскопії можна спостерігати різноманіття центрів розсіювання (рис. 3.16).



Рис. 3.16. Фото НЧ (зображені на рис. 3.15 (г)), отримане методом мікроскопії темного поля.

На фото (рис. 3.16) присутня велика кількість НЧ срібла різної форми. Кожна форма частинок відбиває світло певного кольору: жовте світло відбивають агрегати НЧ; синє світло відбивають сферичні частинки; зелене світло відбивають видовжені частинки.

Видовження частинок та утворення агрегатів під дією світла може бути зумовлене локалізованим нагріванням навколишнього середовища, в якому перебувають НЧ (фототермічний механізм взаємодії світла з металевими НЧ).

Щоб уникнути впливу зовнішнього нагрівання на процес агломерації, опромінення проводилося за низьких температур (7–9 °C). Відомо, що купрум (II) бензоат може бути термічно відновленим до металічної міді за підвищеної температури у газовій фазі [130].

Така ж поведінка натрій бензоату очікувалася у присутності йонів Аргентуму, оскільки при цьому може утворюватися аргентум бензоат. Розглядаючи наближення двох частинок та утворення димеру як проміжний етап агрегації, можна передбачити, що найбільш інтенсивне відновлення йонів Аргентуму повинно відбуватись у проміжку між частинками через високу інтенсивність електричного поля у цій області [131, 132].

Як було визначено Hallas, опроміненням металічних мікросфер можна досягнути утворення пари і локальний нагрів навколишнього середовища до

120 °C [133, 134]. Результати Yue показали, що помітного зростання температури середовища можна досягнути додаванням НЧ золота, опромінених LED.

Відповідно до цих результатів, агрегація НЧ золота спостерігалася у нагрітому яєчному білку, розчині агару і крові, причому в цих середовищах спостерігалася менше зростання температури порівняно з водою [135]. Цей ефект може бути підсилений завдяки утворенню димерів.

Опромінення вихідного розчину НЧ світлом, енергія якого далека від енергії резонансу (595 нм), не призводить до змін у розчині (рис. 3.17). Це є додатковим підтвердженням того, що агрегація НЧ є плазмонно-індукованою, а не зумовлена об'ємним нагріванням зразка.

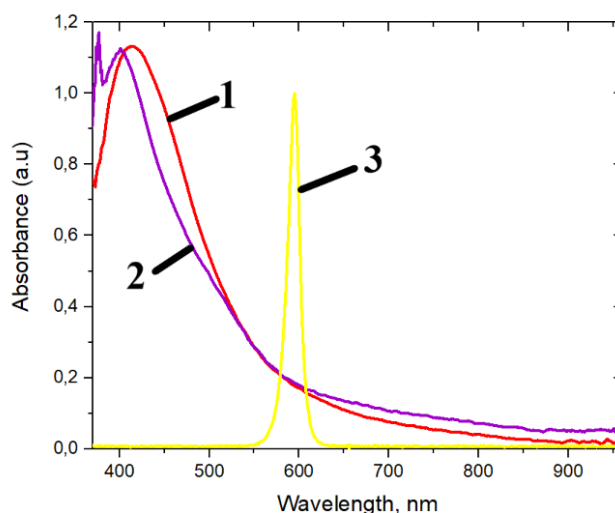


Рис. 3.17. Спектри поглинання розчину зародків до (1) і після 64 годин опромінення жовтими діодами (2). Спектр випромінювання жовтого діода, який використовувався під час синтезу (3).

3.5 Електрохімічне дослідження ролі стабілізатора у фотостимульованому синтезі

Для кращого розуміння ролі натрій бензоату у механізмі агрегації частинок було порівняно його окисно-відновну поведінку із широко застосовуваним у фотостимульованих синтезах натрій цитратом та подібною

за структурою натрієвою сіллю саліцилової кислоти. Натрій цитрат є ефективним стабілізатором і відновником для фотостимульованого синтезу декаедричних і призматичних НЧ срібла та застосовується у більшості класичних робіт з плазмонно-опосередкованого синтезу [70, 73, 74, 89], проте причини, з яких саме цитрат-аніон, а не інші структурно близькі органічні аніони, забезпечує селективну фотостимульовану перебудову форми НЧ, у літературі залишалися недостатньо з'ясованими. Для відповіді на це питання було проведено порівняльне електрохімічне дослідження трьох близьких за структурою аніонів — цитрат-, бензоат- і саліцилат-аніонів методом циклічної вольтамперометрії та проведено серію синтезів із заміною натрій цитрату на ці альтернативні речовини [129]. Експериментальні криві наведено на рис. 3.18.

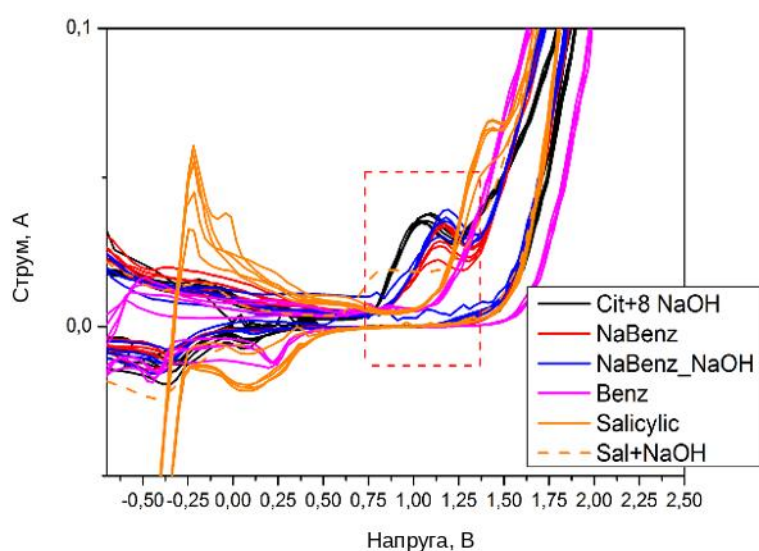


Рис. 3.18. Результати вимірювання циклічної вольтамперометрії цитратної, бензойної та саліцилової кислот, а також їх натрієвих солей.

Усі три речовини окиснюються за потенціала, близького 1 В порівняно із хлорсрібним електродом (рис. 3.18). Потенціали окиснення зростають у ряду:



Для цитрат-аніону $E_{\text{Ox}} \approx +1,0$ В відносно хлорсрібного електрода відповідає $E_{\text{Ox}} \approx +1,197$ В відносно стандартного водневого електрода (СВЕ) і добре узгоджується з літературним значенням окисного переходу цитрат-аніону в 1,3-ацетондикарбоксилат [70]. Унікальна роль цитрат-аніону стає

очевидною під час зіставлення потенціалів окиснення із стандартним потенціалом відновлення Ag^+/Ag^0 (+0,80 В відносно СВЕ). Цитрат має достатньо низький окисний потенціал, щоб не відновлювати срібло у темряві (у розділі 4 пораховано зміну вільної енергії Гіббса для цієї реакції), проте достатньо високий, щоб під впливом плазмонно збуджених гарячих електрон-діркових пар бути ефективним донором електронів. Така комбінація властивостей створює оптимальні умови для довшого перебування йонів Аргентуму у розчині, що є необхідним для перебудови НЧ у термодинамічно стабільні форми.

Оскільки на першому етапі синтезу НЧ використовується надлишок NaBH_4 порівняно з йонами Аргентуму, то вони (йони Аргентуму) повністю переходять у відновлений стан. Відповідно, подальший ріст частинок може відбуватись тільки за рахунок перенесення атомів або йонів Аргентуму між частинками. Як було доведено Gorhamта ін. [136], розчини НЧ срібла втрачають свою фізичну і хімічну цілісність у два етапи: окиснення (незалежно від опромінення) та окиснення, що супроводжується фотовідновленням (залежно від світла). Останній етап складається з двох стадій: послідовне окиснення та відновлення срібла. Отже, чим слабші відновні властивості стабілізатора (як у випадку із використанням натрій цитрату), тим довше срібло перебуває в йонній формі. Це означає, що частинки мають можливість перебудовуватись, набуваючи термодинамічно вигідних декаедричних або призматичних форм [83, 89, 93]. У випадку використання натрій бензоату стадія відновлення срібла відбувається швидше, що і призводить до агрегації утворених частинок. Коли опромінення відбувається у присутності сильнішого відновника, наприклад, натрій саліцилату, ніяких змін у розчині під час опромінення не спостерігається через пригнічення початкового розчинення зародків. Загальний вигляд можливих шляхів синтезу зображено на рис. 3.19.

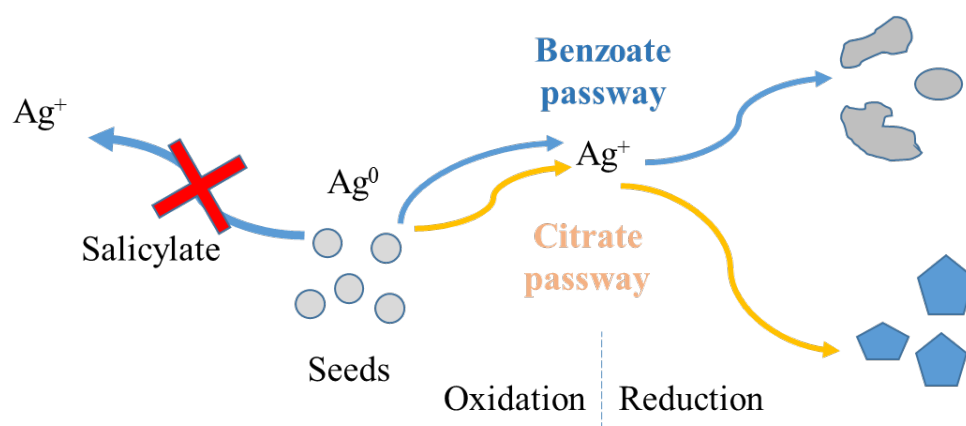


Рис. 3.19. Три можливі шляхи перетворення сферичних НЧ срібла залежно від окисно-відновного потенціалу стабілізатора.

Отже, ключовим параметром фотостимульованого синтезу є окисно-відновний потенціал стабілізатора, який визначає час перебування срібла у йонній формі в розчині для реалізації термодинамічно вигідних форм НЧ.

3.6 Динамічні процеси протягом фотостимульованого синтезу наночастинок срібла

Під час розведення зразків спостерігається гіпсохромний зсув у спектрах поглинання отриманих наночастинок – приблизно на 50 нм для декаедрів і приблизно на 100 нм для призм, а через 15 хвилин положення максимуму поглинання зміщується до початкового значення, що свідчить про динамічний процес поляризації частинок. За подальшого світлового опромінення пік знову зміщується у довгохвильову область. Це свідчить про те, що під час опромінення йони Аргентуму сорбуються на поверхні, а за розведення — десорбуються з поверхні, що призводить до збільшення концентрації електронів у частинці та підвищення енергії поверхневого плазмонного резонансу і зсуву його положення у короткохвильову область. Процес підтверджено як для декаедрів, так і для призм. Динамічність цього процесу підтверджується відсутністю впливу розведення на формування зародків, а також на ріст наночастинок.

Такий зсув ЛППР за розведення є аномальним для класичних колоїдних

систем, де розведення впливає лише на інтенсивність піка, а не на його положення (рис. 3.20). Ріст наночастинок зумовлений рівновагою між відновленням Ag^0 на поверхні зародків і Ag^+ , що дифундують по поверхні зародків. Положення максимуму поглинання в таких системах залежить від багатьох чинників, зокрема від концентрації вільних електронів у частинці. Під час сорбції на поверхні йони Аргентуму істотно впливають на цей параметр. Пояснення цього ефекту запропоновано на основі моделі змінної концентрації носіїв заряду на поверхні НЧ [137].

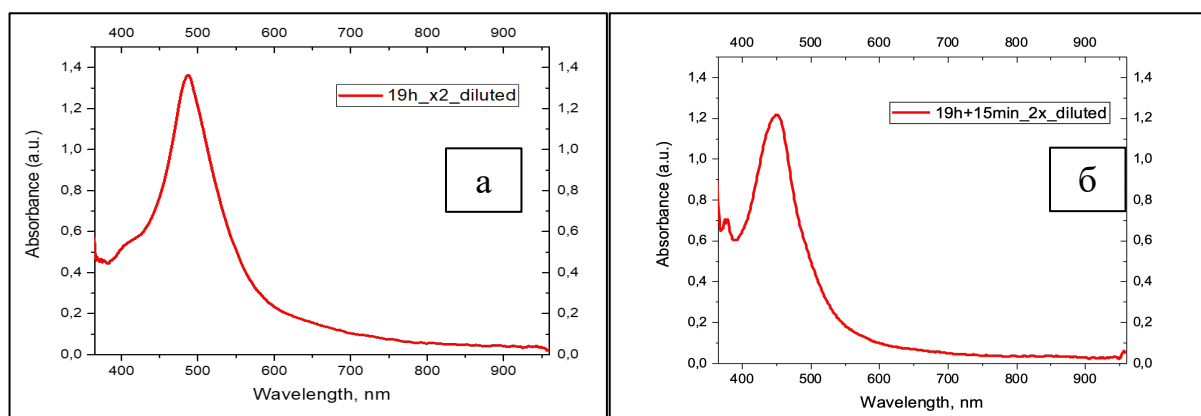


Рис. 3.20. Гіпсохромний зсув максимуму поглинання нанодекадрів срібла у проміжній стадії росту одразу після розведення (а) та через 15 хвилин (б).

На основі графіків, наведених на рис. 3.21, було побудовано двовимірну нормалізовану спектральну мапу, яка відображає часові зміни спектрів після розведення як для декаедрів, так і для призм:

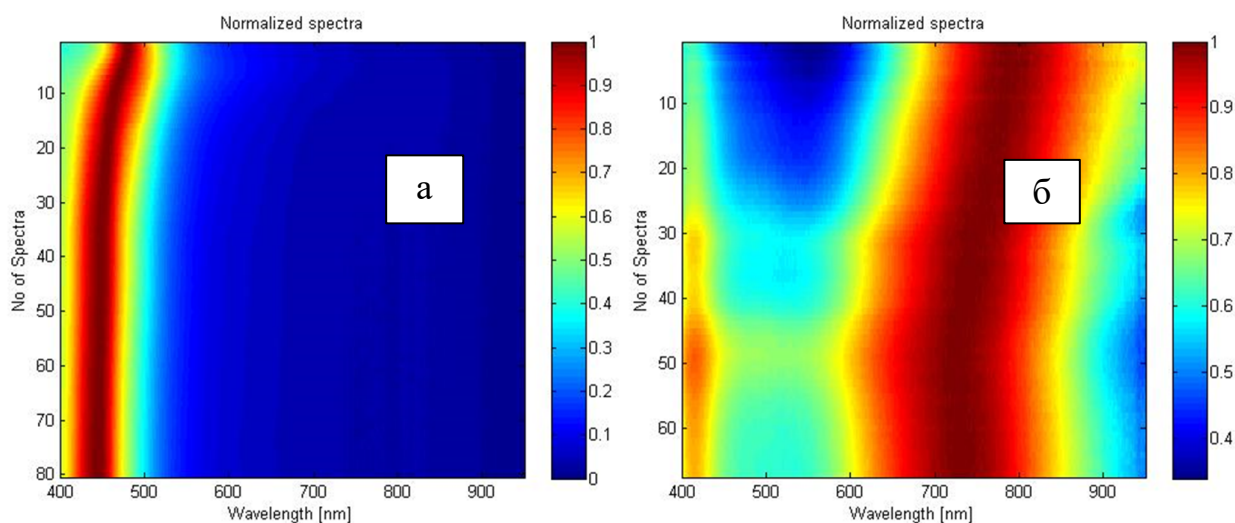


Рис. 3.21. Двовимірне представлення зміни спектрів у часі для декадричних (а) та призматичних (б) наночастинок після розведення.

Кількісну оцінку зміни концентрації носіїв заряду можна розрахувати за відомим співвідношенням Mulvaney та ін. [138], яке пов'язує зсув довжини хвилі ЛППР зі зміною концентрації електронів провідності у НЧ (у випадку інжекції додаткових електронів у НЧ під час додавання відновника — NaBH_4 до розчину НЧ):

$$\frac{\Delta N}{2N} = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}, \quad (3.1)$$

де N — концентрація електронів провідності у вихідному стані, ΔN — зміна електронів провідності, λ_0 — положення піка поверхневого плазмонного резонансу у випадку відсутності інжекції електронів, а $\Delta\lambda$ — вимірний зсув довжини хвилі.

Рівняння передбачає, що гіпсохромний зсув у спектрах нанострижнів і наносфер спостерігається щоразу, коли до малих наночастинок золота або срібла додають відновники. Цей вираз може бути використаний для оптичного визначення величини перенесення заряду в суспензіях нанокристалів золота [138]. Відповідно до рівняння, зі зростанням концентрації електронів провідності очікується зсув спектрів поглинання наночастинок у короткохвильову область.

Якщо зсув довжини хвилі становить 50 нм для декаедрів, тоді $\Delta N = 0,2N$, що означає зростання концентрації носіїв заряду на ~20 % — тобто з декаедричної частинки під час розведення десорбувалося ~20 % йонів Аргентуму, що ефективно збільшує концентрацію вільних електронів. Для призматичних частинок зсув довжини хвилі становить 100 нм, і тоді $\Delta N = 0,25N$ — за розведення десорбувалося ~25 % йонів Аргентуму. Призми мають вищу питому площу поверхні, ніж декаедри, і відповідно, більшу кількість адсорбованих йонів Аргентуму, доступних до десорбції за розведення.

Також гіпсохромний зсув за розведення може слугувати спектральним підтвердженням завершеності синтезу. Це пов'язано з тим, що після завершення росту у розчині більше немає малих частинок, які могли б

розчинятися і постачати Ag^+ на поверхню більших НЧ. У такому разі під час розведення зсув ЛППР не спостерігається.

Висновки до розділу 3

1. У межах класичної методики фотостимульованого синтезу із застосуванням натрій цитрату ріст декаедрів спостерігається за опромінення розчину зародків синім світлом ($\lambda = 450\text{--}462\text{ нм}$), а призм – жовтим ($\lambda = 595\text{ нм}$). Морфологію і розміри НЧ підтверджено методами UV-Vis спектроскопії, СЕМ та АСМ. Одержані золі нанодекаедрів срібла володіють високою седиментаційною стійкістю у полі відцентрових сил, що зумовлено високим значенням дзета-потенціалу (до -190 мВ).

2. Експериментально показано, що різниця між енергією довжини хвилі збудження та резонансною енергією для утворених частинок декаедричної форми менша ($\sim 0,2\text{ еВ}$), ніж для призматичних частинок ($\sim 0,4\text{--}0,5\text{ еВ}$). Ця різниця визначається шириною плазмонної смуги поглинання НЧ і прямо пов'язана з характерною монодисперсністю декаедрів — вузька смуга ЛППР швидко втрачає перекриття зі спектром випромінювання LED за незначного зсуву розміру, що, ймовірно, зупиняє ріст у вузькому розмірному діапазоні.

3. Зміна довжини хвилі опромінення на 12 нм спричиняє зміну середнього діаметра декаедричних НЧ від 34 до 50 нм за ідентичних інших умов синтезу. Цей розмірний ефект свідчить про вирішальну роль енергії фотонів для встановлення розміру НЧ.

4. Вперше досліджено фотостимульовану агрегацію наночастинок, синтезованих із використанням натрій бензоату. Замість морфологічної перебудови у термодинамічно вигідні форми НЧ за участі натрій цитрату, використання натрій бензоату викликає плазмонно-індуковану агрегацію НЧ срібла. Цей підхід відкриває нові можливості для утворення кластерів металічних наночастинок та метамолекул.

5. Електрохімічним дослідженням встановлено, що чим слабший відновник – тим довше срібло може перебувати у йонній формі. Це означає, що частинки мають можливість перебудовуватись, набуваючи термодинамічно стабільних форм — за застосування натрій цитрату. За застосування проміжного відновника (натрій бензоат) — система переходить у режим агрегації, за застосування сильнішого відновника (натрій саліцилат) — фотостимульована перебудова блокується. Отже, окисно-відновний потенціал стабілізатора є ключовим параметром, що визначає шлях фотостимульованого синтезу НЧ срібла.

6. Виявлено, що за розведення розчинів декаедричних і призматичних НЧ вдвічі спостерігається тимчасовий гіпсохромний зсув ЛППР: ~50 нм для декаедрів і ~100 нм для призм. Цей зсув було кількісно інтерпретовано як зростання концентрації вільних електронів провідності на ~20 % для декаедрів і ~25 % для призм внаслідок десорбції адсорбованих йонів Аргентуму з поверхні НЧ. Більша відносна десорбція для нанопризм узгоджується з їх вищою питомою площею поверхні.

7. Запропоновано використання гіпсохромного зсуву положення ЛППР за розведення як спектроскопічного показника завершеності синтезу НЧ: відсутність зсуву свідчить про припинення перенесення срібла від менших частинок до більших, що відповідає завершенню процесу їхнього росту.

РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПІДХОДУ ДЛЯ ПОЯСНЕННЯ ВИБОРУ ФОРМИ ПІД ЧАС ФОТОСТИМУЛЬОВАНОГО СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

В цьому розділі узагальнено наявні теорії росту НЧ металів та застосовано термодинамічний підхід до вибору форми під час фотостимульованого синтезу НЧ срібла. Також у межах цього підходу пояснюється перетворення наночастинок срібла різної морфології на призми в присутності H_2O_2 . Модель ґрунтується на ідеї, що морфологія наночастинок срібла визначається не хімічною природою реагентів, а енергією фотонів різних довжин хвиль, яка зсуває хімічний потенціал вихідних реагентів відносно міжфазних енергій та енергій моноатомних сходинок на грані Ag {111}. У міру зміни збудження від червоного до зеленого, а далі від зеленого до синього світла, змінюється і режим росту наночастинок: від двовимірного — до змішаного 2D/3D, і зрештою до тривимірного.

4.1 Огляд механізмів росту наночастинок срібла

Ключове питання фотостимульованого синтезу полягає у розумінні механізму, що лежить в основі перетворення початкових сферичних зародків у призми та декаедри під дією видимого світла. В огляді літератури (підрозділ 1.6) було наведено основні фактори, що впливають на ріст нанокристалів, описувалася роль довжини хвилі опромінення, дефектної структури зародків, кінетики відновлення. Нижче коротко розглянуто три ключові теорії, які розглядають перетворення сферичних зародків у НЧ заданої форми і обґрунтовано застосування термодинамічної теорії росту нанокристалів у контексті фотостимульованого синтезу НЧ срібла [139].

Більшість благородних металів кристалізуються в гранецентрованій кубічній (ГЦК) ґратці, в якій атоми посідають вершини куба та центри всіх шести граней [140].

Основна ідея теорії Хіа та ін. полягає в тому, що кінцеву форму

нанокристала ГЦК-металу визначає внутрішня кристалографічна структура зародка, а саме кількість двійникових дефектів. Зародки можуть бути монокристалічними, одно- чи багаторазово здвійникованими і всі три типи можуть співіснувати в одному синтезі. Домінантний тип зародків визначається балансом термодинамічного і кінетичного контролю [46]. Що стосується термодинамічного контролю, то перетворення спричиняється мінімізацією сумарної міжфазної вільної енергії за сталого об'єму. Монокристалічні зародки металів з ГЦК-граткою зазвичай набувають форми усіченого октаедра (багатогранник Вульфа), оточеного сумішшю $\{111\}$ та $\{100\}$ граней, тоді як багаторазово здвійниковані зародки (декаедри, ікосаедри) термодинамічно вигідні лише за малих розмірів, бо деформаційна енергія двійників різко зростає з розміром. Кінетично на відбір переважного типу зародків впливає поверхнева дифузія атомів, яка посилюється нагріванням і перемішуванням, а також селективне окисне травлення (вибіркове розчинення двійникових зародків через дефекти на межах двійникування) і переважне зв'язування стабілізатором на певних гранях (ПВП на $\{100\}$, натрій цитрат на $\{111\}$).

Однак цей підхід розвинуто переважно для поліольного синтезу, де реакційне середовище нагрівається до температур понад 100 °C. Теорія Хіа та ін. не пояснює, як різні кристалічні грані розвиваються з одного й того самого вихідного розчину зародків. У випадку фотостимульованого синтезу за кімнатної температури ті самі вихідні сферичні зародки срібла можуть мати суміш граней $\{111\}$, $\{100\}$ та $\{110\}$, а встановлення остаточної форми зумовлене енергією фотонів.

Гіпотеза Mirkin та ін. для плазмон-опосередкованого синтезу [70], припускає, що видиме світло не визначає кінцеву форму НЧ напряму, а плазмонне збудження зародків під дією видимого світла запускає фотокаталітичне відновлення йонів Аргентуму цитратом на поверхні частинок із паралельним окисним розчиненням дрібніших частинок киснем. Швидкість відновлення керує тим, на яку грань переважно осідають атоми срібла: повільне відновлення йонів Аргентуму сприяє осадженню на гранях $\{100\}$,

унаслідок чого утворюються нанопризми з великими $\{111\}$ -площинами, тоді як швидке відновлення сприяє осадженню на гранях $\{111\}$, що приводить до формування правильних трикутних біпірамід з $\{100\}$ -гранями [92]. Умовою одержання наночастинок бажаної форми є те, щоб зародки мали однакову кристалографічну структуру: планарно-двійникові (planar-twinned) зародки перетворюються на трикутні призми та біпіраміди, тоді як циклічні п'ятидвійникові (cyclic penta-twinned) зародки формують п'ятикутні нанострижні, отже, потрібні зародки певної структури. Основною проблемою цієї теорії, є те, що перетворення форми також відбувається під дією світла, енергія якого суттєво відрізняється від енергії плазмонного резонансу (off-resonance). Це означає, що плазмони не відіграють провідної ролі у формуванні різних форм. До того ж вплив довжини хвилі збудження на ріст частинок досі вивчено недостатньо, особливо на стадії зародкоутворення.

Найбільш обґрунтованою гіпотезою вибору форми металевих наночастинок, є гіпотеза Viswanath та ін. [141, 142]. Ця теорія застосовує підхід, у якому різні режими термодинамічного та кінетичного контролю приводять до утворення наночастинок різної форми, а рушійну силу відновлення металу кількісно оцінюють шляхом розрахунку зміни вільної енергії реакції за заданих умов. За низької рушійної сили характерний пошаровий режим росту кристалів (2D, layer-by-layer), а за високої — безперервний (3D). У хімічному осадженні ріст відбувається завдяки дифузії адатомів до сходинок, де вони вбудовуються, а напрям процесу визначає баланс між зменшенням об'ємної енергії (сприяє росту) і зростанням поверхневої енергії (сприяє розчиненню). Цей динамічний процес зумовлює еволюцію зародків у нанокристали [139, 140].

Ріст кристала відбувається через зародкоутворення і ріст, які спричиняються відповідною зміною вільної енергії об'єму. Кількісний зв'язок рушійної сили з механізмом росту надав Sahn та ін. [143, 144]: для твердіння в однокомпонентних системах рушійну силу характеризує ступінь переохолодження, і існує два режими — безперервний (3D) ріст через

нормальний рух межі поділу за великих рушійних сил і пошаровий (2D) ріст через утворення сходинок та їх латеральний рух по поверхні за низьких рушійних сил [145].

Критична рушійна сила для будь-якої грані пропорційна її міжфазній енергії та обернено пропорційна висоті сходинки. Тому грань з найнижчою енергією і великою висотою сходинки (для ГЦК-кристалів це $\{111\}$) просувається тоді, коли доступна рушійна сила є низькою. Ці пороги не залежать від конкретної реакції, що формує кристал [141, 142]. Обравши відповідні умови реакції, можна утримати рушійну силу нижче за критичне значення для пошарового росту, формуючи пластинчасті структури. Хімічну рушійну силу (зміну вільної енергії) кількісно описують рівнянням Нернста для відновлення солей благородних металів відновниками, а регулюють її через рН середовища, температуру реакції, концентрацію солі металу та вибір відновника.

Ключовим у цій теорії є механізм порушення симетрії, що пояснює, чому замість симетричної (ізометричної) частинки утворюється пласка. Зародок срібла (наприклад, кубооктаедр) обмежений вісьмома еквівалентними гранями $\{111\}$, тому за симетрією мав би рости у октаедр чи тетраедр. А утворення пласких частинок означає, що з цих восьми еквівалентних граней «обирається» лише одна. Вибіркове зв'язування стабілізатора з $\{111\}$ цього не пояснює, адже тоді утворився б багатогранник з усіма розвиненими $\{111\}$ -гранями, а не пластина. Отже, відбір однієї грані має кінетичну, а не термодинамічну природу.

Причина відбору однієї грані полягає у співвідношенні розміру грані й довжини поверхневої дифузії атома. На ранній стадії всі грані $\{111\}$ менші за середню довжину поверхневої дифузії атома, тому адатом легко дифундує до краю і вбудовується там – усі грані ростуть однаково. Коли одна грань випадково переростає цю критичну довжину, адатоми в її центрі вже не досягають краю: щоб грань наростала завтовшки, посередині має зародитися новий двовимірний острівцець, а за низької рушійної сили цей бар'єр надто

високий. Тому грань перестає рости вгору і росте вшир. З цього моменту симетрія порушена: вибрана грань стає великою плоскою основою пластини, процес самопідсилюється. Декаедр відповідає проміжній рушійній силі, коли енергії вистачає для одночасного росту десяти граней $\{111\}$ замість двох основних площин пластини, але ще недостатньо для безперервного росту. Таким чином порушення симетрії пов'язує рушійну силу з формою і пояснює, чому зміна ΔG , а отже, і енергії фотона, перемикає режим росту і морфологію.

Отже, теорія Viswanath пропонує єдину кількісну вісь – рушійну силу, яка є спільною для будь-якого реагенту і застосовна за кімнатної температури. Саме на цю вісь накладається енергія фотона: світло різної довжини хвилі зміщує рушійну силу через межі 2D/3D, що пояснює встановлення форми з одних і тих самих сферичних зародків.

4.2 Рушійна сила та відновлення йонів Аргентуму цитратом

Рушійну силу відновлення металу кількісно оцінюють через зміну вільної енергії реакції:

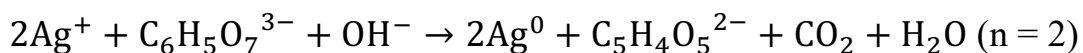
$$\Delta G_r = -nFE, \quad (4.1)$$

де E – формальний потенціал, який враховує рН, температуру і концентрацію реагентів.

Розраховані за теорією Sahn критичні рушійні сили для срібла становлять -46 кДж/моль для пошарового росту на гранях $\{111\}$ ($-\Delta G_{2D}$) і -144 кДж/моль для механізму безперервного росту ($-\Delta G_{3D}$) [146]. Ці пороги визначаються поверхневою енергією граней і висотою моноатомної сходинки, вони є характеристикою росту кристала срібла і не залежать від конкретної реакції, що веде до його утворення. Тому конкретна реакція лише визначає, у яку область діаграми потрапляє точка, тоді як межі областей залишаються незмінними. Низька концентрація полівінілпіролідону та його слабка спорідненість до граней наночастинок срібла [147] дозволяють знехтувати його впливом. Крім того, той факт, що з одних і тих самих вихідних розчинів

одержують різні продукти, підтверджує, що додавання полівінілпіролідону не відіграє істотної ролі у фотостимульованому синтезі.

У підрозділі 1.6.2 було наведено основні хімічні реакції, які беруть участь у плазмонно-опосередкованому формуванні наноструктур срібла. Сумарну реакцію відновлення срібла цитратом записують так:



У підрозділі 3.5 наведено результати циклічної вольтамперометрії натрій цитрату у водному розчині. Встановлено, що ця сполука окиснюється за потенціалу, близького до 1,0 В відносно електрода Ag/AgCl, що відповідає 1,197 В відносно стандартного водневого електрода. Це виміряний потенціал окиснення для досліджуваної системи, на якому ґрунтуються подальші розрахунки. Для срібла використано стандартний потенціал $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$, а робоча концентрація дорівнює $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ мМ}$. Тоді $E_{\text{cell}}^0 = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) = 0,80 - 1,20 = -0,40 \text{ В}$, а зміна вільної енергії на моль срібла за умов $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ мМ}$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}] = 2,5 \text{ мМ}$ дорівнює:

$$\Delta G_r \text{ (кДж/моль)} = +38,4 - 0,0096(\text{pH})T + 0,082T$$

Тут сталий член $+38,4 = -nFE_{\text{cell}}^0/2$ (на 1 моль Ag); додатний член $+0,082T$ походить переважно від розведеного Ag^+ (внесок $-\ln[\text{Ag}^+]$) та частково від цитрату; від'ємний член $-0,0096(\text{pH})T$ відображає витрачання OH^- як реагенту (вищий pH знижує ΔG).

Зміна вільної енергії Гіббса є додатною, що свідчить про те, що реакція не є самочинною, за кімнатної температури рушійна сила реакції недостатня, тому реакція практично не відбувається без додаткової енергії. Це пояснює, чому розчини зародків залишаються стабільними впродовж тривалого часу за відсутності опромінення. Натрій цитрат — надто слабкий відновник (його потенціал окиснення надто високий), щоб відновлювати срібло в темряві, але достатній, щоб стабілізувати поверхню частинки у присутності світла. Тривале зберігання розчину зародків (понад 2 роки) показує, що навіть без опромінення відбувається повільне дозрівання Оствальда – перерозподіл уже наявного срібла, коли дрібніші частинки розчиняються, а більші,

термодинамічно стабільніші, ростуть. Призматичну форму частинок визначає двійникова структура зародків (порушення симетрії). Це не суперечить умові $\Delta G > 0$, бо нове срібло при цьому не утворюється. На рис. 4.1. наведено діаграму залежності зміни вільної енергії Гіббса для срібла з концентрацією $[Ag^+] = 1 \text{ mM}$ за $T = 300 \text{ K}$ від потенціалу довільного відновника.

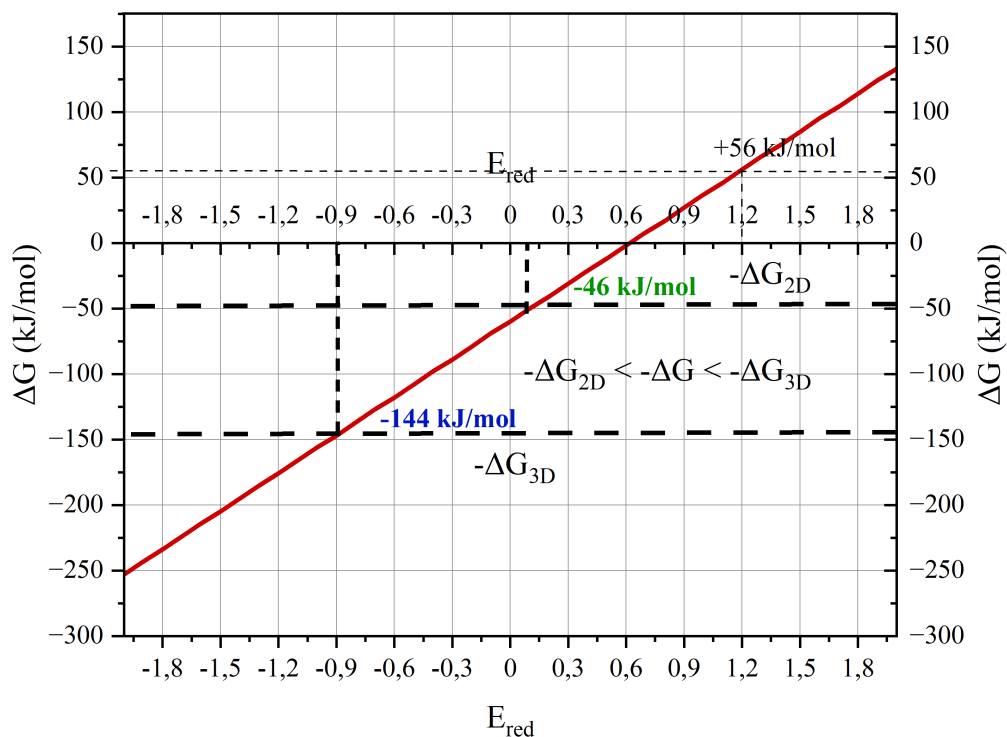


Рис. 4.1. Зміна вільної енергії залежно від відновного потенціалу довільного відновника за сталої температури $T = 300 \text{ K}$ для Ag з концентраціями йонів Аргентуму 1 mM з розрахунком за Нернстом ($E (Ag^+/Ag) = 0,62 \text{ V}$).

4.3 Перетворення форм НЧ під дією гідроген пероксиду

Перетворення НЧ на термодинамічно стабільніші форми відбувається через окисне травлення Ag^0 з наступним повторним осадженням за участі H_2O_2 . Світло, ймовірно, прискорює цю трансформацію, посилюючи фотовідновлення та/або окисне травлення одночасно [83, 148, 149]. Визначальною є конкурентна редокс-реакція, у якій Ag^+ відновлюється, а H_2O_2 окиснюється. За термодинамічним підходом можна розрахувати зміну вільної енергії для цієї реакції:

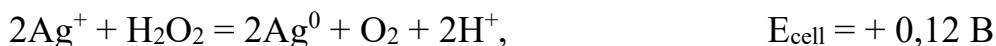
1. Відновлення Ag^+ до Ag^0 :



2. Окиснення H_2O_2 :



Повна реакція:



Зміна вільної енергії Гіббса на повну реакцію становить $\Delta G \approx -23$ кДж/моль, відповідно, на моль срібла $\Delta G \approx -11,6$ кДж/моль за стандартних умов, що, згідно з діаграмою на рис. 4.1, відповідає двовимірному режиму росту та формуванню призм, як описано в усіх відповідних експериментах у літературі [150, 151]. З урахуванням концентраційних і рН-членів:

$$\Delta G_r (\text{кДж/моль}) = -11,6 - 0,0191(\text{pH})T + 0,0574T$$

Ця термодинамічна модель є універсальною і не повинна залежати від природи використаних реагентів. Це підтверджується численними дослідженнями перетворення наночастинок срібла різної форми у призми під впливом H_2O_2 [152, 153].

4.4 Роль енергії фотонів у виборі форми НЧ

Опромінення прискорює відновлення йонів Аргентуму настільки, що утворюються не лише двовимірні структури (призми), а й тривимірні (декаедри). Зародки розчиняються швидше, даючи більше йонів Аргентуму, які згодом формують наночастинок. Додаткова енергія у формі фотонів дозволяє реагентам подолати бар'єр ініціювання відновлення срібла. Фотони різних енергій по-різному змінюють хімічний потенціал реагентів, зсуваючи рушійну силу (ΔG): опромінення червоними та зеленими фотонами зсуває її в область двовимірного росту (від -46 до -144 кДж/моль), а синіми – в область тривимірного росту (нижче -144 кДж/моль) (рис. 4.1). Отже, довжина хвилі збудження відіграє вирішальну роль у визначенні морфології частинок, а

основною причиною різноманіття форм є енергія фотонів видимого світла (кДж/моль), зіставна з енергією переходу від плоских до тривимірних структур срібла.

Декаедрична морфологія – це альтернативна структура, що формується, коли одночасно ростуть десять граней $\{111\}$ замість двох, тому що енергії вистачає для утворення нових граней, але недостатньо для неупорядкованого (безперервного) 3D-росту. Початкове майже повне відновлення срібла в зародках суттєво знижує концентрацію йонів Аргентуму, що зсуває ΔG до вищих (менш від'ємних) значень.

Теоретично енергії червоного світла достатньо для самочинного відновлення, і в ідеальному випадку її можна було б повністю використати на подолання бар'єру вільної енергії реакції. Червоний фотон може мати енергію до 2 еВ (~ 193 кДж/моль), а енергія синього фотона може досягати до 260 кДж/моль, що становить різницю близько 70 кДж/моль. Нижчі енергії сприяють більшій площі граней $\{111\}$. З цієї причини призми широко варіюються за розмірами, тоді як декаедри демонструють розмірні варіації лише у вузькому діапазоні. Різницю енергій між більшими (50 нм) та меншими (35 нм) декаедрами оцінено як ≈ 10 кДж/моль (рис. 4.2).

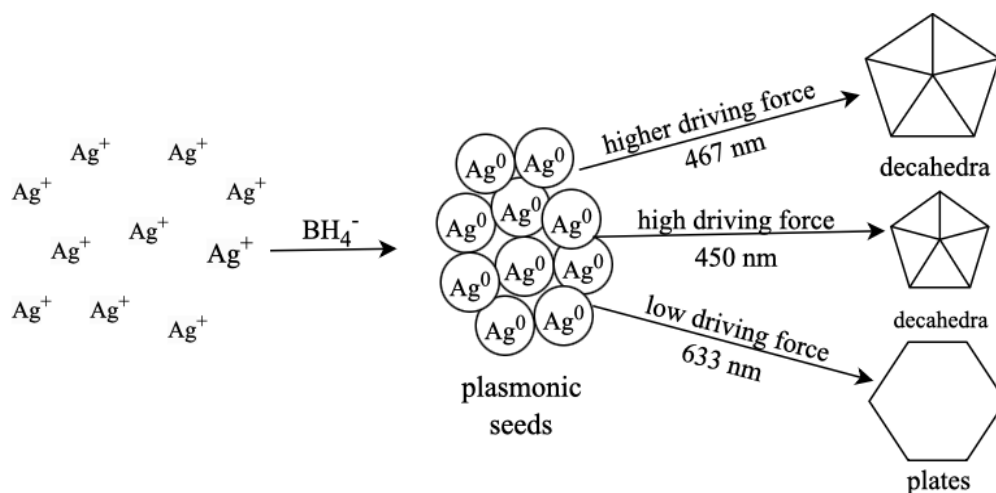


Рис. 4.2. Схема, що пояснює вплив світла на встановлення кінцевої форми наночастинок.

Слід зазначити, що енергії видимого світла (~ 190 – 260 кДж/моль) помітно перевищують самі пороги (~ 46 – 144 кДж/моль), тож на рушійну силу

переходить лише частина енергії фотона.

Висновки до розділу 4

1. Оскільки наразі не встановлено, який із фотофізичних ефектів збудження ЛППР є визначальним, у роботі застосовано термодинамічний підхід, що залежить лише від енергії фотона, а не від конкретного механізму передачі енергії. Крім того, локальне нагрівання входить у модель безпосередньо через температурну залежність ΔG .

2. Запропоновано універсальну термодинамічну модель, яка пояснює вплив опромінення на формування наночастинок срібла різної форми, а також перетворення наночастинок срібла різної форми у призми за участю H_2O_2 . Модель не залежить від природи використаних реагентів.

3. Кількість енергії, яку фотон вносить у систему, визначається його довжиною хвилі і дорівнює $E = hc/\lambda$. Ця енергія зсуває хімічний потенціал вихідних реагентів відносно міжфазних енергій та енергій моноатомних сходинок на гранях срібла $\{111\}$ і саме її величина визначає, в яку область термодинамічного простору потрапить система: 2D чи 3D.

4. За опромінення розчину зародків світлом з довжиною хвилі 633 нм (~ 190 кДж/моль) утворюються нанопризми, а за опромінення 460 нм (~ 260 кДж/моль) — декаедри, навіть якщо механізм передачі енергії в обох випадках однаковий – генерація гарячих електрон-діркових пар.

РОЗДІЛ 5. СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

У цьому розділі описано дослідження спектральних властивостей наночастинок за допомогою теоретичних розрахунків методом граничних елементів (ВЕМ) та експериментальну верифікацію моделей рефрактометричної чутливості декаедричних НЧ срібла у різних середовищах — гліцеролі, сахарозі, ізопропанолі, етиленгліколі, пропіленгліколі. На основі моделювання побудовано карти чутливості декаедричних НЧ як функцію геометричних параметрів (довжини ребра та товщини) у водних розчинах та з урахуванням повітря.

5.1 Теоретична оцінка чутливості декаедричних НЧ срібла

Плазмонна чутливість НЧ визначається їхніми розмірами та формою. Вона характеризує зсув максимуму поглинання за зміни показника заломлення середовища, у якому дисперговані НЧ — за зростання показника заломлення максимум поглинання зміщується у довгохвильову область. Коректне експериментальне визначення чутливості НЧ ускладнюється залежністю результату від вибору середовища та стабільності НЧ у ньому.

Теоретично чутливість сферичних та квазісферичних НЧ, диспергованих у різних середовищах, можна наближено розрахувати за допомогою формул (1.10) або (5.1). Декаедрична форма НЧ близька до квазісферичної, тому формулу можна застосовувати як наближення:

$$S = \frac{\lambda}{n} \left(1 - \frac{\lambda_p^2}{\lambda^2} n_\infty^2 \right), \quad (5.1)$$

де S — чутливість за заданою резонансною довжиною хвилі λ , $\lambda_p = 2\pi c_0/\omega_p$ — об'ємна плазмонна довжина хвилі ($\lambda_p = 136$ нм для золота та срібла), $n_\infty = (\epsilon_\infty)^{1/2}$ — це значення показника заломлення фону від поляризованості електронів d-смуги (для срібла $n_\infty = 1,9$), n — показник заломлення середовища [12].

Ця величина є характеристикою самих наночастинок і визначається

положенням плазмонного резонансу. Вона відображає зсув максимуму поглинання за зміни показника заломлення середовища незалежно від хімічної природи розчинника за умови його інертності до НЧ. Згідно із проведеними розрахунками за формулою (5.1), теоретична чутливість декаедричних НЧ з максимумом поглинання за 518 нм (у воді, $n = 1,3330$) становить ~ 292 нм/ОПЗ. А для наночастинок з положенням максимуму за 500 нм, розрахована чутливість становить ~ 275 нм/ОПЗ.

5.2 Моделювання електромагнітних властивостей НЧ срібла у MNPBEM

Для порівняння результатів моделювання спектрів із розрахованими за рівнянням 5.1 та експериментально отриманими значеннями, було виконано моделювання електромагнітних властивостей НЧ саме декаедричної форми, яку було додано у програмний пакет MNPBEM у середовищі моделювання MATLAB (створення форми описано у розділі 2.3) [154]. Для розрахунків було взято спектр поглинання синтезованих декаедричних частинок з максимумом поглинання за ~ 500 нм із приблизно визначеними розмірами за СЕМ-зображенням (рис. 3.6 (г)) та АСМ-дослідженням (рис. 3.3). Розраховані спектри екстинкції у далекому полі (рис. 5.1) для частинки з довжиною ребра 50 нм та товщиною 36 нм, показують максимум за ~ 513 нм, що на $\sim 3\%$ відрізняється від експериментального значення (~ 500 нм). Відтворюється також характерна форма спектра з двома смугами — основною та слабшою короткохвильовою поблизу ~ 390 нм.

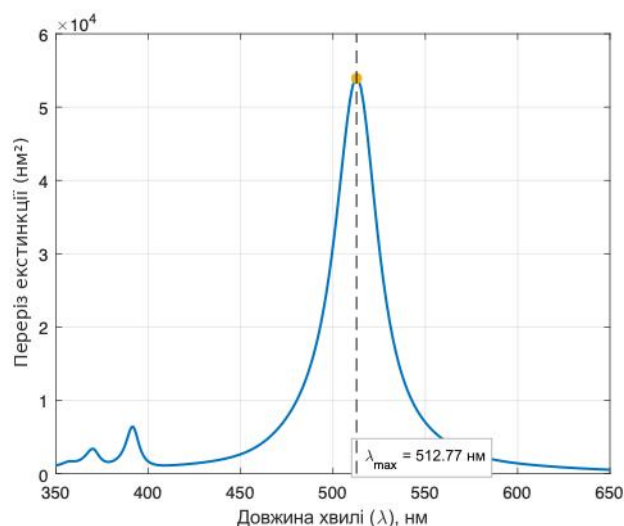


Рис. 5.1. Розрахований спектр у далекому полі для змодельованої декадричної частинки з довжиною ребра 50 нм і товщиною 36 нм.

Щоб з'ясувати природу та характеристики кожного режиму коливань як функцію енергії хвилі збудження, було змодельовано карти розподілу електричного поля на поверхні та поблизу нанодакаедра (рис. 5.2).

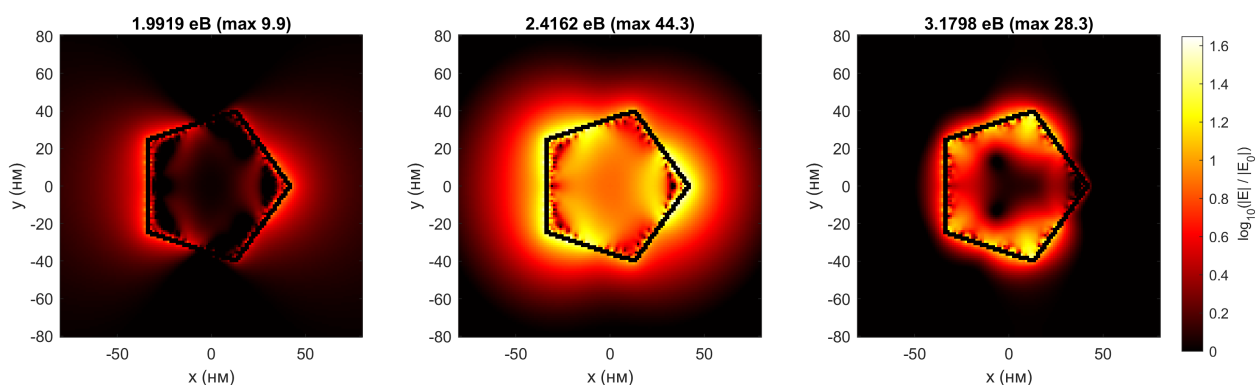


Рис. 5.2. Змодельовані карти розподілу електричного поля навколо нанодакаедра в MNPBEM за різних енергій збудження: а – поза резонансом (2 еВ); б – дипольна мода в площині (2,4 еВ); в – мода вищого порядку в площині (3,2 еВ). Усі карти побудовані в єдиній логарифмічній шкалі.

На основі розрахунків було зроблено висновок, що електричне поле локалізується переважно в горизонтальній площині наночастинки. Поза резонансом (~2 еВ) амплітуда збудження приблизно у 10 разів менша, ніж на резонансній енергії, а поле орієнтоване переважно в площині. За енергії, що відповідає резонансу (~2,4 еВ), інтенсивність поля різко зростає (до 45 разів) і локалізується поблизу двох протилежних вершин наночастинки. Це відповідає

дипольній моді, збудженій у площині. Зі збільшенням енергії до другого спектрального максимуму ($\sim 3,2$ eV) інтенсивність помітно нижча (до 30 разів), а поле стає більш рівномірно розподіленим уздовж зовнішнього периметра частинки. Така зміна розподілу поля свідчить про іншу симетрію розподілу поверхневого заряду й відповідає моді вищого порядку. Поза резонансом ($\sim 3,77$ eV) підсилення поля не спостерігається, що підтверджує саме резонансне збудження плазмонних коливань за певних енергій хвилі збудження.

Картування електромагнітного поля дає змогу співвіднести довгохвильовий пік поглинання з коливаннями в площині та спрогнозувати підсилення електричного поля на ребрах частинки за резонансного збудження.

Одержані результати, які показують, що індукований поверхневий заряд накопичується переважно на гострих вершинах частинки добре узгоджуються з наведеними у літературі розрахунками розподілу ближнього поля для НЧ різної форми [155].

5.3 Карти плазмонної чутливості декаедричних НЧ срібла

Незважаючи на наявність численних робіт, присвячених оптичним властивостям срібних наночастинок складної форми, зокрема декаедрів, систематичні дослідження їхньої плазмонної чутливості як функції геометричних параметрів практично відсутні [70]. Розрахунки спектрів екстинкції в дипольному наближенні наведено у роботах [30, 155], проте вони виконані для окремих розмірів та не охоплюють залежності плазмонної чутливості від геометричних параметрів частинки. У цій роботі вперше наведено двовимірні карти чутливості нанодекаедрів срібла в координатах «довжина ребра – товщина». Така карта дозволяє оцінити очікувану чутливість у видимій області спектра та може використовуватися як інструмент для попереднього вибору геометричних параметрів НЧ під час розробки плазмонних сенсорів.

З метою з'ясувати, як геометричні параметри впливають на саме положення максимуму ЛППР нами розраховано значення для 136 розмірів декаедричних НЧ у воді. (Рис. 5.3)

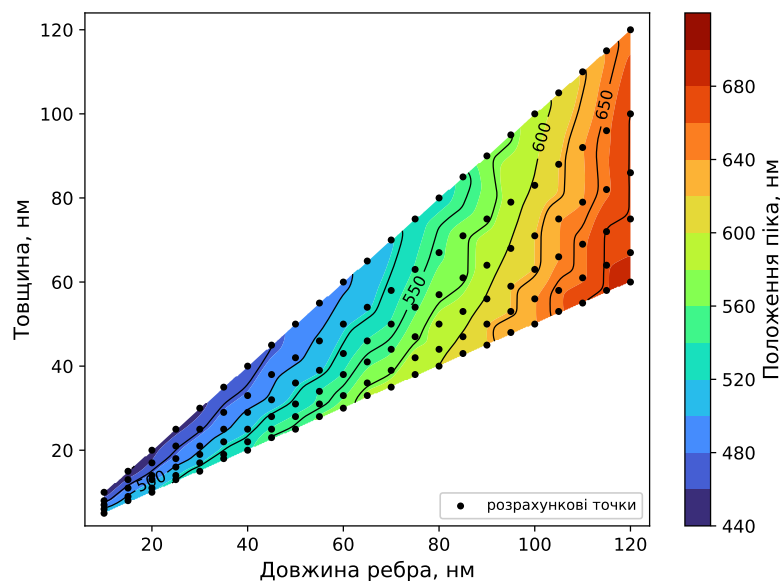


Рис. 5.3. Карта положення максимуму ЛППР декаедричних НЧ срібла залежно від їхньої товщини та довжини ребра у воді.

З рис. 5.3 видно, що обидва геометричні параметри НЧ зміщують пік ЛППР, але в протилежних напрямках. Збільшення довжини ребра зміщує максимум ЛППР у довгохвильову область: вздовж нижнього краю положення піка зсувається від 530 до 700 нм, вздовж верхнього краю – від 440 до 660 нм. Збільшення товщини НЧ за фіксованого значення довжини ребра, навпаки, зміщує пік у короткохвильову область, причому цей вплив послаблюється зі збільшенням розміру НЧ. За довжини ребра 40 нм зміна товщини від 20 до 40 нм зміщує максимум ЛППР від 540 нм до 460 нм ($\Delta\lambda_{max} = 80$ нм), тоді як за довжини ребра 120 нм зміна товщини від 60 до 120 нм зміщує пік від 700 до 660 нм ($\Delta\lambda_{max} = 40$ нм). Таким чином, область виникнення ЛППР срібних нанodeкаедрів охоплює всю видиму частину спектра (від 440 до 700 нм), а рис. 5.3 є корисним інструментом вибору декаедрів з потрібною довжиною хвилі ЛППР.

Найбільше зміщення піка ЛППР у довгохвильову область спостерігається для великих НЧ з мінімальною товщиною. Виявлена

залежність узгоджується із закономірностями, встановленими для нанопризм, для яких положення дипольного резонансу визначається переважно співвідношенням поперечного розміру до товщини [156].

Важливим також є те, що одному положенню піка ЛППР відповідають НЧ з різним співвідношенням геометричних параметрів, наприклад, значення 602 нм досягається щонайменше за семи різних комбінацій, від довжини ребра 75 нм за товщини 38 нм до довжини ребра 105 нм за товщини 105 нм. Це дає можливість підібрати оптимальну форму й розміри НЧ, які визначають плазмонну чутливість, не змінюючи робочої довжини хвилі.

Карти чутливості побудовано за тими самими 136 комбінаціями розмірів: для водних розчинів — за спектрами поглинання у дев'яти середовищах з показником заломлення від 1,333 до 1,473, а для карти з урахуванням повітря — у десяти середовищах з показником заломлення від 1,000 до 1,473 (методика розрахунку описана в підрозділі 2.3). Отримані значення S лежать у межах від 150 до 550 нм/ОПЗ (Рис.5.4.).

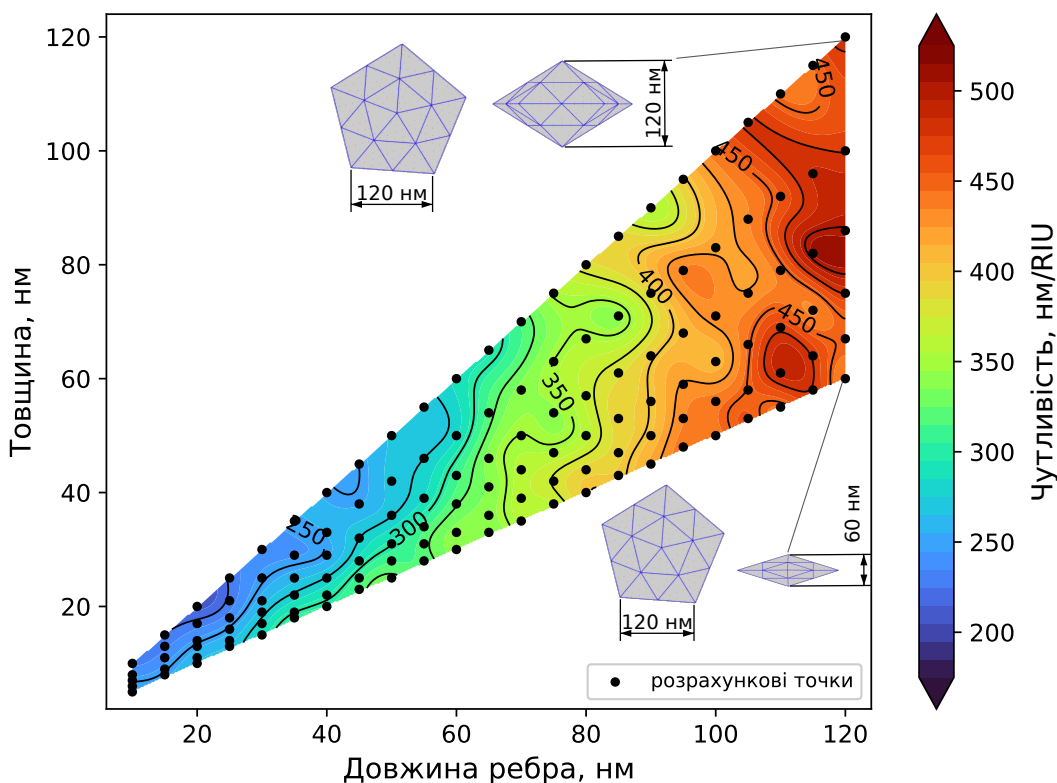


Рис. 5.4. Карта плазмонної чутливості НЧ срібла декаедричної форми у водних розчинах. Чорними крапками позначено розрахункові точки.

Загальна тенденція показує, що плазмонна чутливість зростає зі збільшенням розмірів НЧ (чим більше положення максимуму ЛППР зміщене у довгохвильову область спектра). Вздовж верхньої межі карти чутливість підвищується від 200 до 500 нм/ОПЗ, вздовж нижньої межі чутливість підвищується від 300 до 390 нм/ОПЗ. Такий характер змін чутливості узгоджується з літературними даними, згідно з якими зі збільшенням розміру НЧ зростає ефективна довжина взаємодії локалізованого електромагнітного поля з навколишнім середовищем, що призводить до більшого зсуву плазмонного резонансу за зміни показника заломлення [38, 157]. Визначальний вплив геометричних параметрів на плазмонну чутливість підтверджено і для інших форм НЧ срібла, зокрема нанокубів [37, 158, 159].

Також було створено карту чутливості нанодекаедрів срібла в діапазоні $1 < \varepsilon < 2,17$, тобто з урахуванням діелектричної проникності повітря $\varepsilon = 1$. Значення плазмонної чутливості лежать у межах від 180 до 480 нм/ОПЗ.

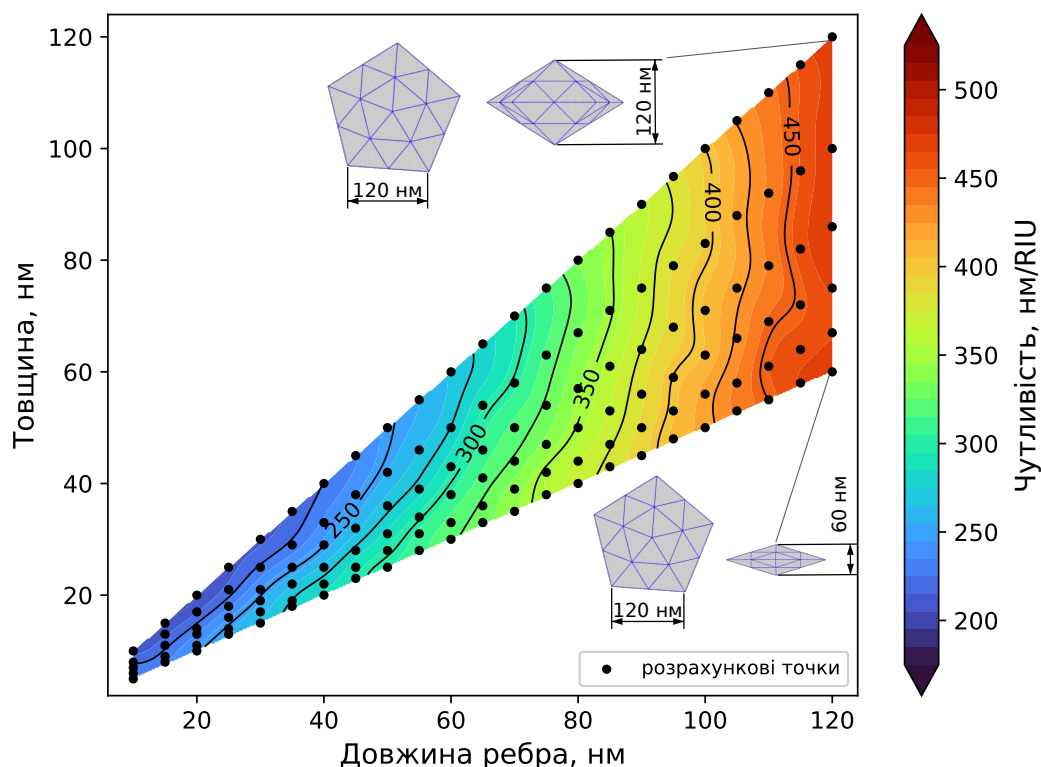


Рис. 5.5. Карта чутливості НЧ срібла декаедричної форми з урахуванням діелектричної проникності повітря і водних розчинів. Чорними крапками позначено розрахункові точки.

Вздовж нижньої частини карти чутливість зростає від 270 до 470 нм/ОПЗ. Вплив товщини помітний лише для малих НЧ і згасає зі збільшенням довжини ребра. Найнижча чутливість, ~ 180 нм/ОПЗ, прогнозується для найменших ізометричних НЧ з довжиною ребра та товщиною 10 нм, а найвища чутливість, ~ 480 нм/ОПЗ, передбачається для великих НЧ з довжиною ребра 120 нм.

Порівняння двох карт показує, що врахування повітря знижує розраховану чутливість: у середньому 326 нм/ОПЗ проти 344 нм/ОПЗ для водних розчинів. Тому для сенсорів, які працюють у водних середовищах, доцільніше використовувати карту чутливості на рис. 5.4 – вона демонструє практично досяжні абсолютні значення плазмонної чутливості декаедричних НЧ срібла.

Положення максимуму ЛППР значною мірою визначає плазмонну чутливість наночастинок, однак не задає її однозначно. Серед семи частинок, для яких положення максимуму ЛППР знаходиться за 602 нм, чутливість у водних розчинах (рис. 5.4) змінюється від 312 до 492 нм/ОПЗ, тобто приблизно на 60 %, зростаючи в напрямі більших та ізометричніших НЧ. Ту саму тенденцію відтворює карта чутливості з урахуванням діелектричної проникності повітря (рис. 5.5), де чутливість для цих же частинок зростає від 353 до 424 нм/ОПЗ.

Карти чутливості дають змогу проєктувати сенсори на основі НЧ срібла із прогнозованим положенням максимуму ЛППР: після вибору цільової довжини хвилі резонансу потрібно обирати найбільшу НЧ, тому що вона матиме вищу прогнозовану плазмонну чутливість серед інших частинок із тим самим положенням максимуму ЛППР. Проте слід враховувати, що зі збільшенням розміру НЧ може знижуватися FOM, що є важливою характеристикою для сенсорних застосувань. Також розрахунки прогнозують чутливість окремої наночастинки, тоді як експериментально вимірюється усереднений відгук полідисперсного ансамблю, що може знижувати ефективну чутливість реального колоїдного розчину.

5.4 Експериментальне дослідження сенсорних властивостей НЧ срібла

Експериментальне дослідження сенсорних властивостей НЧ срібла проводилося на прикладі декаедричних НЧ та ґрунтувалося на їхній чутливості до зміни показника заломлення середовища, у якому вони дисперговані. Як середовища з відмінним показником заломлення було обрано водний розчин сахарози, гліцерол, а також ізопропіловий спирт (ІПС), етиленгліколь (ЕГ) та пропіленгліколь (ПГ).

Таблиця 5.1. Властивості речовин, які було обрано як речовини з відмінним від води показником заломлення.

Назва речовини	Молярна маса, г/моль	Густина, г/см ³ (20°C)	Статична діелектрична проникність, ϵ (20°C)	Показник заломлення (20°C)
Сахароза (50 %-й розчин)	342,30*	1,23	—	1,4210
Гліцерол	92,09	1,261	42,5	1,4740
Ізопропіловий спирт	60,09	0,786	18,3	1,3765
Етиленгліколь	62,07	1,1132	37,0	1,4126
Пропіленгліколь	76,09	1,036	32,0	1,4324

*Молярну масу наведено для безводної сахарози ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

Побудова залежності положення максимуму поглинання від показника заломлення дає змогу встановити експериментальне значення плазмонної чутливості НЧ. Її можна визначити, описавши кожну з серій експериментальних точок за допомогою функції лінійної регресії виду $y = kn + b$, де y – це положення максимуму поглинання, n – показник заломлення середовища, b – вільний доданок. На рис. 5.6 наведено результати дослідження сенсорної чутливості декаедричних НЧ, диспергованих у

системах вода–гліцерол та вода–сахароза та графіки залежності максимуму поглинання НЧ залежно від показника заломлення середовища, за якими було розраховано значення чутливості НЧ.

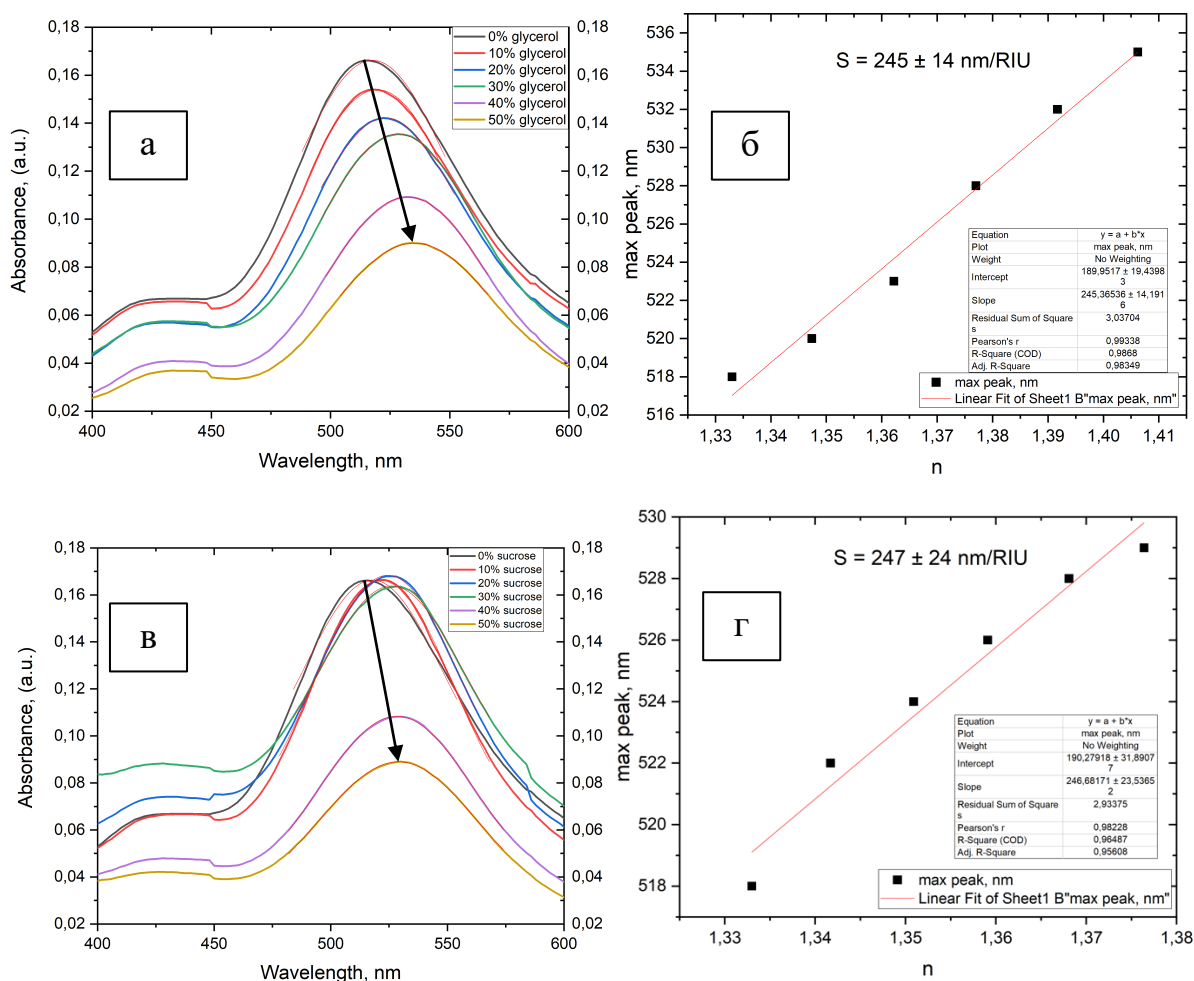


Рис. 5.6. Визначення чутливості НЧ у різних розчинниках шляхом лінійної апроксимації: а – спектри поглинання розчину декаедричних НЧ з різним об'ємним співвідношенням з гліцеролом, б – рівняння лінійної апроксимації, в – спектри поглинання розчину декаедричних НЧ з різним об'ємним співвідношенням з сахарозою, г – рівняння лінійної апроксимації.

Згідно з одержаними результатами, чутливість декаедричних НЧ становить $\sim 245 \pm 14 \text{ nm/ОПЗ}$ у гліцеролі та $\sim 247 \pm 24 \text{ nm/ОПЗ}$ у сахарозі. Цей збіг значень чутливості НЧ підтверджує, що за умови інертності розчинника, основним фактором зсуву положення плазмонного резонансу є зміна показника заломлення середовища.

Під час спроби виміряти чутливість декаедричних НЧ в етиленгліколі,

пропіленгліколі та ізопропанолі стабільні серії отримати не вдалося. В ІПС спостерігалось помутніння розчину (можливо, агрегація НЧ), у ЕГ – немонотонний зсув максимуму поглинання у короткохвильову область спектра, що може свідчити про зміну форми НЧ або їхнє розчинення, у ІПГ – утворення бульбашок на поверхні кювети (можливо, руйнування НЧ). Це вказує на хімічну взаємодію цих розчинників з поверхнею НЧ та стабілізатором, внаслідок чого коректне вимірювання рефрактометричної чутливості в цих середовищах неможливе.

Серед чинників, що зумовлюють вищу стабільність НЧ у гліцеролі та сахарозі порівняно з ІПС, ЕГ і ІПГ, можна виділити високу діелектричну проникність гліцеролу ($\epsilon = 42,5$) і водного розчину сахарози (ϵ близька до води), яка підтримує заряд подвійного електричного шару (ПЕШ) навколо НЧ і забезпечує електростатичну стабілізацію колоїду. У середовищах з нижчою діелектричною проникністю (ІПС, ЕГ, ІПГ) заряд ПЕШ послаблюється, що може спричиняти агрегацію. Для гліцеролу додатковим стабілізаційним чинником є також його значно вища в'язкість порівняно з ІПС, ЕГ та ІПГ, яка сповільнює дифузію та зіткнення НЧ.

Експериментально визначені значення чутливості є нижчими, ніж розраховані за рівнянням (5.1), але входять в інтервал із значеннями в картах чутливості (221–319 нм/ОПЗ), які прогнозуються для частинок із положенням максимуму ЛППР у діапазоні 510–518 нм. Розбіжність з розрахунковою моделлю може бути пов'язана з тим, що вона описує окрему ідеальну наночастинку, тоді як експериментально вимірюється поглинання полідисперсного ансамблю наночастинок, а також не враховуються дефекти та заокруглення вершин реальних НЧ. Неможливість визначити чутливість НЧ в ІПС, ЕГ та ІПГ можна пояснити як деградацією НЧ внаслідок взаємодії розчинника з поверхнею НЧ, так і з достатньо щільним ПЕШ навколо НЧ, який не дає змогу органічним молекулам наблизитися до поверхні НЧ.

Приблизний діаметр декаедричних НЧ можна розрахувати за допомогою рівняння з калібрувального графіка у статті Pietrobon [89]:

$$d_{\text{decahedra}} = 0,74 \cdot \lambda_{\text{max}} - 307 \quad (5.2)$$

Знаючи діаметр НЧ, можна припустити, що це значення – діаметр описаного кола центрального п'ятикутника декаедра і тоді довжина ребра декаедричної НЧ дорівнює:

$$a = d_{\text{decahedra}} \cdot \sin 36^\circ \quad (5.3)$$

Максимум поглинання досліджуваного розчину НЧ становить 518 нм, що відповідає діаметру НЧ ~ 76 нм і довжині ребра ~ 45 нм. За побудованою картою чутливості (рис. 5.4), наночастинки з положенням максимуму ЛППР у межах 510–525 нм, тобто близьким до експериментального значення, мають розраховану чутливість від 221 до 319 нм/ОПЗ із середнім значенням 266 нм/ОПЗ. Експериментально одержані значення 245 ± 14 нм/ОПЗ і 247 ± 24 нм/ОПЗ потрапляють у цей інтервал, що підтверджує узгодженість побудованих карт з експериментом.

Висновки до розділу 5

1. Експериментально досліджено рефрактометричну чутливість декаедричних НЧ срібла у різних середовищах. Стабільні серії та відтворювані значення отримано лише в інертних середовищах: чутливість у системі вода–гліцерол становить 245 ± 14 нм/ОПЗ, у системі вода–сахароза — 247 ± 24 нм/ОПЗ. Збіг цих значень підтверджує, що за умови інертності розчинника основним чинником зсуву плазмонного резонансу є зміна показника середовища. В ізопропанолі, етиленгліколі та пропіленгліколі коректне вимірювання чутливості виявилось неможливим внаслідок взаємодії цих розчинників з поверхнею НЧ, що призвело до можливої агрегації, зміни форми або розчинення НЧ.

2. Експериментальні значення чутливості (245–247 нм/ОПЗ) є нижчими за теоретично розраховане за рівнянням (5.1) значення 292 нм/ОПЗ для НЧ із максимумом поглинання за 518 нм. Така різниця пояснюється тим, що розрахункова модель описує окрему ідеальну наночастинку, тоді як

експериментально вимірюється усереднене поглинання ансамблю наночастинок. Додатковими чинниками можуть бути також дефекти і заокруглення вершин реальних НЧ, а також екранування поверхні НЧ щільним подвійним електричним шаром.

3. Вперше інтегровано модель декаедричної форми НЧ у програмний комплекс MNPBEM (MATLAB). Розрахований максимум поглинання (~513 нм) НЧ того самого розміру, що і експериментально отриманих НЧ, добре узгоджується з експериментальним значенням (~500 нм) і відтворюється характерна форма спектра з двома піками.

4. За картами розподілу електричного поля встановлено природу плазмонних мод декаедричних НЧ: довгохвильовий пік (~2,4 еВ) відповідає коливанням дипольної моди, збудженій у площині, з локалізацією поля поблизу протилежних вершин, тоді як короткохвильовий пік (~3,2 еВ) відповідає моді вищого порядку в площині із більш рівномірним розподілом поля вздовж периметра частинки.

5. Вперше розраховано чутливість нанодекаедрів срібла в координатах «довжина ребра – товщина». Встановлено, що вона монотонно зростає зі збільшенням розміру НЧ: від 180 до 480 нм/ОПЗ з урахуванням повітря і від 150 до 550 нм/ОПЗ у водних розчинах. Вплив товщини помітний лише для малих НЧ і зменшується зі збільшенням довжини ребра. Показано, що положення максимуму ЛППР значною мірою визначає чутливість, однак не задає її однозначно: серед частинок з однаковим положенням резонансу чутливість більших зростає майже на 60 %. Запропоновані карти чутливості можуть слугувати інструментом попереднього вибору геометричних параметрів НЧ срібла під час проєктування плазмонних сенсорів видимого діапазону.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано актуальне наукове завдання – встановлено закономірності фотостимульованого синтезу наночастинок срібла різної морфології, з'ясовано роль енергії фотонів та окисно-відновних властивостей стабілізатора у виборі форми наночастинок, а також експериментально досліджено і змодельовано їхні сенсорні властивості. За результатами роботи сформульовано такі висновки:

1. Показано, що двостадійним фотостимульованим методом (одержання сферичних зародків борогідридним відновленням аргентум нітрату з подальшим опроміненням монохроматичним світлом) з одного вихідного розчину зародків можна селективно одержувати декаедричні (опромінення синім світлом, $\lambda = 450\text{--}462$ нм) або призматичні (опромінення зеленим ($\lambda = 515$ нм), жовтим ($\lambda = 595$ нм) та червоним ($\lambda = 633$ нм) світлом) НЧ срібла. Морфологію та розміри одержаних НЧ підтверджено за допомогою спектроскопії, СЕМ, ПЕМ та АСМ.

2. Встановлено, що енергія фотонів є визначальним чинником розміру й морфології НЧ: зміна довжини хвилі опромінення лише на 12 нм змінює середній діаметр декаедрів від 34 до 50 нм за незмінних інших умов синтезу. Різниця між енергією збудження та енергією резонансу для декаедричних НЧ є меншою ($\sim 0,2$ еВ), ніж для призматичних ($\sim 0,4\text{--}0,5$ еВ), і корелює з вузьким розподілом декаедрів за розмірами: вузька смуга ЛППР швидко втрачає перекриття зі спектром випромінювання джерела, що зупиняє ріст у вузькому розмірному діапазоні.

3. Запропоновано універсальну термодинамічну модель вибору форми НЧ срібла, яка залежить лише від енергії фотона і не потребує визначення конкретного механізму передачі енергії від фотона до НЧ. Показано, що енергія фотонів видимого діапазону ($\sim 190\text{--}260$ кДж/моль) співмірна з енергією переходу від плоских (2D) до об'ємних (3D) структур срібла та визначає кінцеву морфологію НЧ. Опромінення червоними та зеленими

фотонами зсуває рушійну силу реакції в область двовимірного росту (утворення призм), а синіми – в область тривимірного росту (утворення декаедрів). Модель не залежить від природи використаних реагентів і узгоджується з перетворенням НЧ срібла різної форми у призми під дією гідроген пероксиду.

4. Встановлено, що шлях проходження фотостимульованого синтезу визначається окисно-відновним потенціалом стабілізатора. Чим слабший відновник (цитрат), тим довше йони Аргентуму перебувають у розчині, маючи достатньо часу для того, щоб перебудуватися у термодинамічно стабільні форми. Проміжний відновник (бензоат) спричиняє агрегацію, а сильніший (саліцилат) взагалі блокує перетворення через пригнічення початкового розчинення зародків.

5. Виявлено та кількісно інтерпретовано тимчасовий гіпсохромний зсув ЛППР внаслідок розведення золей (~ 50 нм для декаедрів і ~ 100 нм для призм) як десорбцію адсорбованих йонів Аргентуму, що відповідає зростанню концентрації носіїв заряду на $\sim 20\%$ і $\sim 25\%$ відповідно. Більша десорбція для призм узгоджується з їхньою більшою питомою площею поверхні. Цей зсув можна використовувати як спектроскопічний показник завершеності синтезу.

6. Експериментально визначено рефрактометричну чутливість декадричних НЧ срібла: 245 ± 14 нм/ОПЗ у системі вода–гліцерол та 247 ± 24 нм/ОПЗ у системі вода–сахароза. Збіг значень у двох хімічно різних середовщах підтверджує, що зсув плазмонного резонансу зумовлений саме зміною показника заломлення середовища. В ізопропанолі, етиленгліколі та пропіленгліколі відтворюваних серій одержати не вдалося через взаємодію розчинника з поверхнею НЧ.

7. Вперше інтегровано модель декадричної форми у програмний комплекс MNPBEM (MATLAB), обчислено спектри екстинкції, карти розподілу поля навколо НЧ та побудовано двовимірні карти чутливості нанодекаедрів срібла в координатах «довжина ребра – товщина». Змодельовані значення чутливості зростають зі збільшенням розміру НЧ: від

180 до 480 нм/ОПЗ з урахуванням повітря і від 150 до 550 нм/ОПЗ у водних розчинах. Запропоновані карти чутливості можуть слугувати інструментом попереднього вибору геометричних параметрів НЧ срібла під час проєктування плазмонних сенсорів видимого діапазону.

8. Зіставлення трьох способів оцінки чутливості показало їхню узгодженість: аналітична формула прогнозує чутливість 292 нм/ОПЗ, метод граничних елементів для частинок з резонансом за 510–525 нм показують середню чутливість 266 нм/ОПЗ, експериментально встановлена чутливість НЧ дорівнює 245–247 нм/ОПЗ. Найточніше експериментальні значення описує розрахунок методом граничних елементів, тоді як аналітична формула завищує чутливість приблизно на 20 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Roduner, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35 (7), 583. <https://doi.org/10.1039/b502142c>.
2. Haes, A. J.; Van Duyne, R. P. A Unified View of Propagating and Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 379 (7–8), 920–930. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2708-9>.
3. Maier, S. A. Plasmonics - Towards Subwavelength Optical Devices. *Curr. Nanosci.* **2005**, 1 (1), 17–22. <https://doi.org/10.2174/1573413052953165>.
4. Mulvaney, P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. *Langmuir* **1996**, 12 (3), 788–800. <https://doi.org/10.1021/la9502711>.
5. Link, S.; El-Sayed, M. A. Shape and Size Dependence of Radiative, Non-Radiative and Photothermal Properties of Gold Nanocrystals. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, 19 (3), 409–453. <https://doi.org/10.1080/01442350050034180>.
6. Link, S.; El-Sayed, M. A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103 (40), 8410–8426. <https://doi.org/10.1021/jp9917648>.
7. Lu, X.; Rycenga, M.; Skrabalak, S. E.; Wiley, B.; Xia, Y. Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, 60 (1), 167–192. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.040808.090434>.
8. Wiley, B.; Sun, Y.; Xia, Y. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40 (10), 1067–1076. <https://doi.org/10.1021/ar7000974>.
9. Le Ru, E. L.; Etchegoin, P. G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, **2009**. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-52779-0.00003-9>
10. Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*; Springer US: New York, NY, 2007. <https://doi.org/10.1007/0-387-37825-1>.
11. Hang, Y.; Wang, A.; Wu, N. Plasmonic Silver and Gold Nanoparticles: Shape- and Structure-Modulated Plasmonic Functionality for Point-of-Caring

Sensing, Bio-Imaging and Medical Therapy. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53* (6), 2932–2971. <https://doi.org/10.1039/D3CS00793F>.

12. Jakab, A.; Rosman, C.; Khalavka, Y.; Becker, J.; Trügler, A.; Hohenester, U.; Sönnichsen, C. Highly Sensitive Plasmonic Silver Nanorods. *ACS Nano* **2011**, *5* (9), 6880–6885. <https://doi.org/10.1021/nn200877b>.

13. Bennett, H. E.; Peck, R. L.; Burge, D. K.; Bennett, J. M. Formation and Growth of Tarnish on Evaporated Silver Films. *J. Appl. Phys.* **1969**, *40* (8), 3351–3360. <https://doi.org/10.1063/1.1658187>.

14. Sundaresan, V.; Monaghan, J. W.; Willets, K. A. Visualizing the Effect of Partial Oxide Formation on Single Silver Nanoparticle Electrodissolution. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (5), 3138–3145. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11824>.

15. Cai, W.; Zhong, H.; Zhang, L. Optical Measurements of Oxidation Behavior of Silver Nanometer Particle within Pores of Silica Host. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83* (3), 1705–1710. <https://doi.org/10.1063/1.366888>.

16. Johnston, H. J.; Hutchison, G.; Christensen, F. M.; Peters, S.; Hankin, S.; Stone, V. A Review of the in Vivo and in Vitro Toxicity of Silver and Gold Particulates: Particle Attributes and Biological Mechanisms Responsible for the Observed Toxicity. *Crit. Rev. Toxicol.* **2010**, *40* (4), 328–346. <https://doi.org/10.3109/10408440903453074>.

17. Mie, G. Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908**, *330* (3), 377–445. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.

18. Huang, C.-H.; Louis, B.; Rocha, S.; Liz-Marzán, L. M.; Masuhara, H.; Hofkens, J.; Bresolí-Obach, R. Plasmonic Dipole and Quadrupole Scattering Modes Determine Optical Trapping, Optical Binding, and Swarming of Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128* (13), 5731–5740. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00340>.

19. Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, 1st ed.; Wiley: New York, 1998. <https://doi.org/10.1002/9783527618156>.

20. Zhang, Y.; Jia, T. Q.; Zhang, S. A.; Feng, D. H.; Xu, Z. Z. Dipole, Quadrupole and Octupole Plasmon Resonance Modes in Non-Concentric Nanocrescent/Nanodisk Structure: Local Field Enhancement in the Visible and near Infrared Regions. *Opt. Express* **2012**, *20* (3), 2924. <https://doi.org/10.1364/OE.20.002924>.
21. Meier, M.; Wokaun, A. Enhanced Fields on Large Metal Particles: Dynamic Depolarization. *Opt. Lett.* **1983**, *8* (11), 581. <https://doi.org/10.1364/OL.8.000581>.
22. Sönnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; Von Plessen, G.; Feldmann, J.; Wilson, O.; Mulvaney, P. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (7), 077402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.077402>.
23. Драпак, С. І.; Іванова-Толпінцева, А. О.; Халавка, Ю. Б. Фотостимульований синтез наночастинок благородних металів. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія* **2019**, *819*, 57–82.
24. Draine, B. T.; Flatau, P. J. Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, *11* (4), 1491. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.11.001491>.
25. Yang, W.-H.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. Discrete Dipole Approximation for Calculating Extinction and Raman Intensities for Small Particles with Arbitrary Shapes. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (3), 869–875. <https://doi.org/10.1063/1.469787>.
26. Taflove, A.; Hagness, S. C. Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, 3rd ed.; *Artech House*: Norwood, MA, 2005.
27. Hohenester, U.; Trügler, A. MNPBEM – A Matlab Toolbox for the Simulation of Plasmonic Nanoparticles. *Comput. Phys. Commun.* **2012**, *183* (2), 370–381. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.09.009>.
28. Hohenester, U. Making Simulations with the MNPBEM Toolbox Big: Hierarchical Matrices and Iterative Solvers. *Comput. Phys. Commun.* **2018**, *222*,

209–228. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2017.08.010>.

29. Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>.

30. Bulavinets, T.; Varyshchuk, V.; Yaremchuk, I.; Bobitski, Y. Design and Synthesis of Silver Nanoparticles with Different Shapes Under the Influence of Photon Flows. In *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications*; Fesenko, O., Yatsenko, L., Eds.; Springer Proceedings in Physics; Springer International Publishing: Cham, 2018; Vol. 210, pp 231–241. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_16.

31. Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, *6* (12), 4370–4379. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>.

32. Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*, 3rd ed.; Wiley: New York, **1999**.

33. Zeman, E. J.; Schatz, G. C. An Accurate Electromagnetic Theory Study of Surface Enhancement Factors for Silver, Gold, Copper, Lithium, Sodium, Aluminum, Gallium, Indium, Zinc, and Cadmium. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (3), 634–643. <https://doi.org/10.1021/j100287a028>.

34. Perner, M.; Bost, P.; Lemmer, U.; Von Plessen, G.; Feldmann, J.; Becker, U.; Mennig, M.; Schmitt, M.; Schmidt, H. Optically Induced Damping of the Surface Plasmon Resonance in Gold Colloids. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (11), 2192–2195. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2192>.

35. Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3669–3712. <https://doi.org/10.1021/cr100275d>.

36. Wang, H.; Tam, F.; Grady, N. K.; Halas, N. J. Cu Nanoshells: Effects of Interband Transitions on the Nanoparticle Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (39), 18218–18222. <https://doi.org/10.1021/jp053863t>.

37. Sherry, L. J.; Chang, S.-H.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P.; Wiley, B. J.; Xia, Y. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes. *Nano Lett.* **2005**, *5* (10), 2034–2038. <https://doi.org/10.1021/nl0515753>.
38. Mayer, K. M.; Hafner, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3828–3857. <https://doi.org/10.1021/cr100313v>.
39. Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (29), 13857–13870. <https://doi.org/10.1021/jp0516846>.
40. Balážová, Ľ.; Čižmarová, A.; Baláž, M.; Daneu, N.; Salayová, A.; Bedlovičová, Z.; Tkáčiková, Ľ. Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Activity. *Chem. Listy* **2022**, *116* (2), 135–140. <https://doi.org/10.54779/chl20220135>.
41. Lakshmanan, M.; Ragul, D.; Michael, M. L.; Moses, J. M.; Anandharamakrishnan, C. Characterization of Silver Nanoparticles Synthesized Using Ocimum Basilicum Seed Extract. *Lett. Appl. NanoBioSci.* **2021**, *11* (2), 3411–3420. <https://doi.org/10.33263/LIANBS112.34113420>.
42. Shehzad, K.; Xu, Y.; Gao, C.; Duan, X. Three-Dimensional Macro-Structures of Two-Dimensional Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (20), 5541–5588. <https://doi.org/10.1039/C6CS00218H>.
43. Yaqoob, A. A.; Umar, K.; Ibrahim, M. N. M. Silver Nanoparticles: Various Methods of Synthesis, Size Affecting Factors and Their Potential Applications – a Review. *Appl. Nanosci.* **2020**, *10* (5), 1369–1378. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01318-w>.
44. Das, A. K.; Ali, M. S.; Misra, A.; Islam, S.; Kar, B.; Biswas, S.; Ghatak, G.; Mal, D.; Shit, M.; Dolai, M.; Das, A. Green Synthesized Biogenic Ag Nanoparticles With Enhanced Antibacterial, Antifungal, Antibiofilm, and Antioxidant Activities: Catalytic Applications in the *Ips*o -Hydroxylation of Aryl Boronic Acids. *Appl. Organomet. Chem.* **2025**, *39* (1), e7796. <https://doi.org/10.1002/aoc.7796>.

45. Dhaka, A.; Chand Mali, S.; Sharma, S.; Trivedi, R. A Review on Biological Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Potential Applications. *Results Chem.* **2023**, *6*, 101108. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101108>.
46. Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 60–103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>.
47. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.
48. Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (15), 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.
49. Agnihotri, S.; Mukherji, S.; Mukherji, S. Size-Controlled Silver Nanoparticles Synthesized over the Range 5–100 Nm Using the Same Protocol and Their Antibacterial Efficacy. *RSC Adv.* **2014**, *4* (8), 3974–3983. <https://doi.org/10.1039/C3RA44507K>.
50. Henglein, A.; Giersig, M. Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (44), 9533–9539. <https://doi.org/10.1021/jp9925334>.
51. Van Hyning, D. L.; Zukoski, C. F. Formation Mechanisms and Aggregation Behavior of Borohydride Reduced Silver Particles. *Langmuir* **1998**, *14* (24), 7034–7046. <https://doi.org/10.1021/la980325h>.
52. Wu, X.; Redmond, P. L.; Liu, H.; Chen, Y.; Steigerwald, M.; Brus, L. Photovoltage Mechanism for Room Light Conversion of Citrate Stabilized Silver Nanocrystal Seeds to Large Nanoprisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (29), 9500–9506. <https://doi.org/10.1021/ja8018669>.
53. Koczkur, K. M.; Mourdikoudis, S.; Polavarapu, L.; Skrabalak, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Nanoparticle Synthesis. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (41), 17883–17905. <https://doi.org/10.1039/C5DT02964C>.

54. Luo, C.; Zhang, Y.; Zeng, X.; Zeng, Y.; Wang, Y. The Role of Poly(Ethylene Glycol) in the Formation of Silver Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288* (2), 444–448. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.005>.
55. Battocchio, C.; Meneghini, C.; Fratoddi, I.; Venditti, I.; Russo, M. V.; Aquilanti, G.; Maurizio, C.; Bondino, F.; Matassa, R.; Rossi, M.; Mobilio, S.; Polzonetti, G. Silver Nanoparticles Stabilized with Thiols: A Close Look at the Local Chemistry and Chemical Structure. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (36), 19571–19578. <https://doi.org/10.1021/jp305748a>.
56. Sperling, R. A.; Parak, W. J. Surface Modification, Functionalization and Bioconjugation of Colloidal Inorganic Nanoparticles. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2010**, *368* (1915), 1333–1383. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>.
57. Nguyen, N. P. U.; Dang, N. T.; Doan, L.; Nguyen, T. T. H. Synthesis of Silver Nanoparticles: From Conventional to ‘Modern’ Methods—A Review. *Processes* **2023**, *11* (9), 2617. <https://doi.org/10.3390/pr11092617>.
58. Hemmati, S.; Harris, M. T.; Barkey, D. P. Polyol Silver Nanowire Synthesis and the Outlook for a Green Process. *J. Nanomater.* **2020**, *2020*, 1–25. <https://doi.org/10.1155/2020/9341983>.
59. Dong, X.; Ji, X.; Wu, H.; Zhao, L.; Li, J.; Yang, W. Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (16), 6573–6576. <https://doi.org/10.1021/jp900775b>.
60. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>.
61. Lee, P. C.; Meisel, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (17), 3391–3395. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>.
62. Wuithschick, M.; Birnbaum, A.; Witte, S.; Sztucki, M.; Vainio, U.; Pinna, N.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R.; Polte, J. Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. *ACS Nano* **2015**, *9* (7), 7052–7071.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01579>.

63. Bastús, N. G.; Merkoçi, F.; Piella, J.; Puentes, V. Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 Nm: Kinetic Control and Catalytic Properties. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (9), 2836–2846.

<https://doi.org/10.1021/cm500316k>.

64. Creighton, J. A.; Blatchford, C. G.; Albrecht, M. G. Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1979**, *75*, 790. <https://doi.org/10.1039/f29797500790>.

65. Reguera, J.; Langer, J.; Jiménez De Aberasturi, D.; Liz-Marzán, L. M. Anisotropic Metal Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Scattering. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (13), 3866–3885. <https://doi.org/10.1039/C7CS00158D>.

66. Silvert, P.-Y.; Herrera-Urbina, R.; Duvauchelle, N.; Vijayakrishnan, V.; Elhsissen, K. T. Preparation of Colloidal Silver Dispersions by the Polyol Process. Part 1—Synthesis and Characterization. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6* (4), 573–577. <https://doi.org/10.1039/JM9960600573>.

67. Skrabalak, S. E.; Wiley, B. J.; Kim, M.; Formo, E. V.; Xia, Y. On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent. *Nano Lett.* **2008**, *8* (7), 2077–2081. <https://doi.org/10.1021/nl800910d>.

68. Sun, Y.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* **2002**, *298* (5601), 2176–2179. <https://doi.org/10.1126/science.1077229>.

69. Fiévet, F.; Ammar-Merah, S.; Brayner, R.; Chau, F.; Giraud, M.; Mammeri, F.; Peron, J.; Piquemal, J.-Y.; Sicard, L.; Viau, G. The Polyol Process: A Unique Method for Easy Access to Metal Nanoparticles with Tailored Sizes, Shapes and Compositions. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (14), 5187–5233. <https://doi.org/10.1039/C7CS00777A>.

70. Langille, M. R.; Personick, M. L.; Mirkin, C. A. Plasmon-Mediated Syntheses of Metallic Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (52), 13910–13940. <https://doi.org/10.1002/anie.201301875>.

71. Scaiano, J. C.; Billone, P.; Gonzalez, C. M.; Marett, L.; Marin, M. L.; McGilvray, K. L.; Yuan, N. Photochemical Routes to Silver and Gold Nanoparticles. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81* (4), 635–647. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-09-11>.
72. Gunawardana, N.; Ke, C.-Y.; Huang, C.-L.; Yang, C.-H. One-Pot Synthesis of near-Infrared Absorbing Silver Nanoprisms via a Simple Photochemical Method Using an Ultraviolet-C Light Source. *Opt. Mater.* **2024**, *148*, 114932. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.114932>.
73. Yang, L.-C.; Lai, Y.-S.; Tsai, C.-M.; Kong, Y.-T.; Lee, C.-I.; Huang, C.-L. One-Pot Synthesis of Monodispersed Silver Nanodecahedra with Optimal SERS Activities Using Seedless Photo-Assisted Citrate Reduction Method. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (45), 24292–24300. <https://doi.org/10.1021/jp306308w>.
74. Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science* **2001**, *294* (5548), 1901–1903. <https://doi.org/10.1126/science.1066541>.
75. Tsuji, T.; Higuchi, T.; Tsuji, M. Laser-Induced Structural Conversions of Silver Nanoparticles in Pure Water —Influence of Laser Intensity—. *Chem. Lett.* **2005**, *34* (4), 476–477. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.476>.
76. Redmond, P. L.; Walter, E. C.; Brus, L. E. Photoinduced Thermal Copper Reduction onto Gold Nanocrystals under Potentiostatic Control. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (50), 25158–25162. <https://doi.org/10.1021/jp063579h>.
77. Redmond, P. L.; Wu, X.; Brus, L. Photovoltage and Photocatalyzed Growth in Citrate-Stabilized Colloidal Silver Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (25), 8942–8947. <https://doi.org/10.1021/jp0710436>.
78. Chen, C. J.; Osgood, R. M. Direct Observation of the Local-Field-Enhanced Surface Photochemical Reactions. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50* (21), 1705–1708. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1705>.
79. Xue, C.; Métraux, G. S.; Millstone, J. E.; Mirkin, C. A. Mechanistic Study of Photomediated Triangular Silver Nanoprism Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (26), 8337–8344. <https://doi.org/10.1021/ja8005258>.

80. Paul, A.; Kenens, B.; Hofkens, J.; Uji-i, H. Excitation Polarization Sensitivity of Plasmon-Mediated Silver Nanotriangle Growth on a Surface. *Langmuir* **2012**, *28* (24), 8920–8925. <https://doi.org/10.1021/la300533h>.
81. Jin, R.; Charles Cao, Y.; Hao, E.; Métraux, G. S.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. Controlling Anisotropic Nanoparticle Growth through Plasmon Excitation. *Nature* **2003**, *425* (6957), 487–490. <https://doi.org/10.1038/nature02020>.
82. Maillard, M.; Huang, P.; Brus, L. Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed $[Ag^+]$. *Nano Lett.* **2003**, *3* (11), 1611–1615. <https://doi.org/10.1021/nl034666d>.
83. Zheng, X.; Xu, W.; Corredor, C.; Xu, S.; An, J.; Zhao, B.; Lombardi, J. R. Laser-Induced Growth of Monodisperse Silver Nanoparticles with Tunable Surface Plasmon Resonance Properties and a Wavelength Self-Limiting Effect. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (41), 14962–14967. <https://doi.org/10.1021/jp074583b>.
84. Bulavinets, T.; I. Yaremchuk; Iluin, O.; Bobitski, Y. Influence of Optical Radiation on the Silver Nanoparticles Formation. *Appl Nanosci* **2022**, *12* (4), 939–945. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01754-2>.
85. Rocha, T. C. R.; Winnischofer, H.; Westphal, E.; Zanchet, D. Formation Kinetics of Silver Triangular Nanoplates. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (7), 2885–2891. <https://doi.org/10.1021/jp0660637>.
86. Lofton, C.; Sigmund, W. Mechanisms Controlling Crystal Habits of Gold and Silver Colloids. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (7), 1197–1208. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400091>.
87. Aherne, D.; Ledwith, D. M.; Gara, M.; Kelly, J. M. Optical Properties and Growth Aspects of Silver Nanoprisms Produced by a Highly Reproducible and Rapid Synthesis at Room Temperature. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (14), 2005–2016. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800233>.
88. McEachran, M.; Kitaev, V. Direct Structural Transformation of Silver Platelets into Right Bipyramids and Twinned Cube Nanoparticles: Morphology Governed by Defects. *Chem. Commun.* **2008**, No. 44, 5737. <https://doi.org/10.1039/b813519c>.

89. Pietrobon, B.; Kitaev, V. Photochemical Synthesis of Monodisperse Size-Controlled Silver Decahedral Nanoparticles and Their Remarkable Optical Properties. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (16), 5186–5190. <https://doi.org/10.1021/cm800926u>.
90. Zhang, J.; Langille, M. R.; Mirkin, C. A. Synthesis of Silver Nanorods by Low Energy Excitation of Spherical Plasmonic Seeds. *Nano Lett.* **2011**, *11* (6), 2495–2498. <https://doi.org/10.1021/nl2009789>.
91. Personick, M. L.; Langille, M. R.; Zhang, J.; Wu, J.; Li, S.; Mirkin, C. A. Plasmon-Mediated Synthesis of Silver Cubes with Unusual Twinning Structures Using Short Wavelength Excitation. *Small* **2013**, *9* (11), 1947–1953. <https://doi.org/10.1002/smll.201202451>.
92. Zhang, J.; Langille, M. R.; Mirkin, C. A. Photomediated Synthesis of Silver Triangular Bipyramids and Prisms: The Effect of pH and BSPP. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (35), 12502–12510. <https://doi.org/10.1021/ja106008b>.
93. Zheng, X.; Zhao, X.; Guo, D.; Tang, B.; Xu, S.; Zhao, B.; Xu, W.; Lombardi, J. R. Photochemical Formation of Silver Nanodecahedra: Structural Selection by the Excitation Wavelength. *Langmuir* **2009**, *25* (6), 3802–3807. <https://doi.org/10.1021/la803814j>.
94. Lee, Y.; Chen, S.; Huang, C. Finding a Facile Method to Synthesize Decahedral Silver Nanoparticles through a Systematic Study of Temperature Effect on Photomediated Silver Nanostructure Growth. *J. Chin. Chem. Soc.* **2010**, *57* (3A), 325–331. <https://doi.org/10.1002/jccs.201000048>.
95. Wang, H.; Cui, X.; Guan, W.; Zheng, X.; Zhao, H.; Wang, Z.; Wang, Q.; Xue, T.; Liu, C.; Singh, D. J.; Zheng, W. Kinetic Effects in the Photomediated Synthesis of Silver Nanodecahedra and Nanoprisms: Combined Effect of Wavelength and Temperature. *Nanoscale* **2014**, *6* (13), 7295–7302. <https://doi.org/10.1039/C4NR01442A>.
96. Pietrobon, B.; McEachran, M.; Kitaev, V. Synthesis of Size-Controlled Faceted Pentagonal Silver Nanorods with Tunable Plasmonic Properties and Self-Assembly of These Nanorods. *ACS Nano* **2009**, *3* (1), 21–26.

<https://doi.org/10.1021/nn800591y>.

97. Argento, G. M.; Judd, D. R.; Etemad, L. L.; Bechard, M. M.; Personick, M. L. Plasmon-Mediated Reconfiguration of Twin Defect Structures in Silver Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (7), 3890–3897.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c09062>.

98. Xue, C.; Mirkin, C. A. pH-Switchable Silver Nanoprism Growth Pathways. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (12), 2036–2038.

<https://doi.org/10.1002/anie.200604637>.

99. McFarland, A. D.; Van Duyne, R. P. Single Silver Nanoparticles as Real-Time Optical Sensors with Zeptomole Sensitivity. *Nano Lett.* **2003**, *3* (8), 1057–1062. <https://doi.org/10.1021/nl034372s>.

100. Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E. Imaging and Time-Resolved Spectroscopy of Single Molecules at an Interface. *Science* **1996**, *272* (5259), 255–258. <https://doi.org/10.1126/science.272.5259.255>.

101. Luo, Y.; Chi, C.; Jiang, M.; Li, R.; Zu, S.; Li, Y.; Fang, Z. Plasmonic Chiral Nanostructures: Chiroptical Effects and Applications. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5* (16), 1700040. <https://doi.org/10.1002/adom.201700040>.

102. Valev, V. K.; Baumberg, J. J.; Sibilía, C.; Verbiest, T. Chirality and Chiroptical Effects in Plasmonic Nanostructures: Fundamentals, Recent Progress, and Outlook. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (18), 2517–2534. <https://doi.org/10.1002/adma.201205178>.

103. Kant, K.; Beeram, R.; Cao, Y.; Dos Santos, P. S. S.; González-Cabaleiro, L.; García-Lojo, D.; Guo, H.; Joung, Y.; Kothadiya, S.; Lafuente, M.; Leong, Y. X.; Liu, Y.; Liu, Y.; Moram, S. S. B.; Mahasivam, S.; Maniappan, S.; Quesada-González, D.; Raj, D.; Weerathunge, P.; Xia, X.; Yu, Q.; Abalde-Cela, S.; Alvarez-Puebla, R. A.; Bardhan, R.; Bansal, V.; Choo, J.; Coelho, L. C. C.; De Almeida, J. M. M. M.; Gómez-Graña, S.; Grzelczak, M.; Herves, P.; Kumar, J.; Lohmueller, T.; Merkoçi, A.; Montaña-Priede, J. L.; Ling, X. Y.; Mallada, R.; Pérez-Juste, J.; Pina, M. P.; Singamaneni, S.; Soma, V. R.; Sun, M.; Tian, L.; Wang, J.; Polavarapu, L.; Santos, I. P. Plasmonic Nanoparticle Sensors: Current Progress,

Challenges, and Future Prospects. *Nanoscale Horiz.* **2024**, 9 (12), 2085–2166. <https://doi.org/10.1039/D4NH00226A>.

104. Polavarapu, L.; Pérez-Juste, J.; Xu, Q.-H.; Liz-Marzán, L. M. Optical Sensing of Biological, Chemical and Ionic Species through Aggregation of Plasmonic Nanoparticles. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2 (36), 7460. <https://doi.org/10.1039/C4TC01142B>.

105. Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. Biosensing with Plasmonic Nanosensors. *Nat. Mater.* **2008**, 7 (6), 442–453. <https://doi.org/10.1038/nmat2162>.

106. Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58 (1), 267–297. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>.

107. Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. A DNA-Based Method for Rationally Assembling Nanoparticles into Macroscopic Materials. *Nature* **1996**, 382 (6592), 607–609. <https://doi.org/10.1038/382607a0>.

108. Alivisatos, A. P.; Johnsson, K. P.; Peng, X.; Wilson, T. E.; Loweth, C. J.; Bruchez, M. P.; Schultz, P. G. Organization of “nanocrystal Molecules” Using DNA. *Nature* **1996**, 382 (6592), 609–611. <https://doi.org/10.1038/382609a0>.

109. Du, J.; Jiang, L.; Shao, Q.; Liu, X.; Marks, R. S.; Ma, J.; Chen, X. Colorimetric Detection of Mercury Ions Based on Plasmonic Nanoparticles. *Small* **2013**, 9 (9–10), 1467–1481. <https://doi.org/10.1002/smll.201200811>.

110. Zhang, F.; Liu, J. Label-Free Colorimetric Biosensors Based on Aptamers and Gold Nanoparticles: A Critical Review. *Anal. Sens.* **2021**, 1 (1), 30–43. <https://doi.org/10.1002/anse.202000023>.

111. Nie, S.; Emory, S. R. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science* **1997**, 275 (5303), 1102–1106. <https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102>.

112. Álvarez-Puebla, R. A. Effects of the Excitation Wavelength on the SERS Spectrum. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3 (7), 857–866. <https://doi.org/10.1021/jz201625j>.

113. Camden, J. P.; Dieringer, J. A.; Wang, Y.; Masiello, D. J.; Marks, L. D.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. Probing the Structure of Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering Hot Spots. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (38), 12616–12617. <https://doi.org/10.1021/ja8051427>.
114. Langer, J.; Jimenez De Aberasturi, D.; Aizpurua, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Augu  , B.; Baumberg, J. J.; Bazan, G. C.; Bell, S. E. J.; Boisen, A.; Brolo, A. G.; Choo, J.; Cialla-May, D.; Deckert, V.; Fabris, L.; Faulds, K.; Garc  a De Abajo, F. J.; Goodacre, R.; Graham, D.; Haes, A. J.; Haynes, C. L.; Huck, C.; Itoh, T.; K  ll, M.; Kneipp, J.; Kotov, N. A.; Kuang, H.; Le Ru, E. C.; Lee, H. K.; Li, J.-F.; Ling, X. Y.; Maier, S. A.; Mayerh  fer, T.; Moskovits, M.; Murakoshi, K.; Nam, J.-M.; Nie, S.; Ozaki, Y.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Popp, J.; Pucci, A.; Reich, S.; Ren, B.; Schatz, G. C.; Shegai, T.; Schl  cker, S.; Tay, L.-L.; Thomas, K. G.; Tian, Z.-Q.; Van Duyne, R. P.; Vo-Dinh, T.; Wang, Y.; Willets, K. A.; Xu, C.; Xu, H.; Xu, Y.; Yamamoto, Y. S.; Zhao, B.; Liz-Marz  n, L. M. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano* **2020**, *14* (1), 28–117. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04224>.
115. Lakowicz, J. R. Radiative Decay Engineering 5: Metal-Enhanced Fluorescence and Plasmon Emission. *Anal. Biochem.* **2005**, *337* (2), 171–194. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2004.11.026>.
116. Zheng, M.; Li, Y.; Zhang, L.; Li, C.; Liu, M.; Tang, H. Detection of Free DNA Based on Metal-Enhanced Fluorescence Triggered by CRISPR-Cas12a and Colorimetric Analysis. *Anal. Methods* **2024**, *16* (19), 3099–3108. <https://doi.org/10.1039/D4AY00149D>.
117. Jeong, Y.; Kook, Y.-M.; Lee, K.; Koh, W.-G. Metal Enhanced Fluorescence (MEF) for Biosensors: General Approaches and a Review of Recent Developments. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *111*, 102–116. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.04.007>.
118. Wang, F.; Yue, X.; Ding, Q.; Lin, H.; Xu, C.; Li, S. Chiral Inorganic Nanomaterials for Biological Applications. *Nanoscale* **2023**, *15* (6), 2541–2552. <https://doi.org/10.1039/D2NR05689E>.

119. Cho, N. H.; Kim, H.; Kim, J. W.; Lim, Y.-C.; Kim, R. M.; Lee, Y. H.; Nam, K. T. Chiral Inorganic Nanomaterials for Biomedical Applications. *Chem* **2024**, *10* (4), 1052–1070. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2023.12.016>.
120. Ma, W.; Xu, L.; De Moura, A. F.; Wu, X.; Kuang, H.; Xu, C.; Kotov, N. A. Chiral Inorganic Nanostructures. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (12), 8041–8093. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00755>.
121. Lee, H.-E.; Ahn, H.-Y.; Mun, J.; Lee, Y. Y.; Kim, M.; Cho, N. H.; Chang, K.; Kim, W. S.; Rho, J.; Nam, K. T. Amino-Acid- and Peptide-Directed Synthesis of Chiral Plasmonic Gold Nanoparticles. *Nature* **2018**, *556* (7701), 360–365. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0034-1>.
122. Zhang, L.; Chen, Y.; Zheng, J.; Lewis, G. R.; Xia, X.; Ringe, E.; Zhang, W.; Wang, J. Chiral Gold Nanorods with Five-Fold Rotational Symmetry and Orientation-Dependent Chiroptical Properties of Their Monomers and Dimers. *Angew. Chem.* **2023**, *135* (52), e202312615. <https://doi.org/10.1002/ange.202312615>.
123. González-Rubio, G.; Mosquera, J.; Kumar, V.; Pedraza-Tardajos, A.; Llombart, P.; Solís, D. M.; Lobato, I.; Noya, E. G.; Guerrero-Martínez, A.; Taboada, J. M.; Obelleiro, F.; MacDowell, L. G.; Bals, S.; Liz-Marzán, L. M. Micelle-Directed Chiral Seeded Growth on Anisotropic Gold Nanocrystals. *Science* **2020**, *368* (6498), 1472–1477. <https://doi.org/10.1126/science.aba0980>.
124. Vila-Liarte, D.; Kotov, N. A.; Liz-Marzán, L. M. Template-Assisted Self-Assembly of Achiral Plasmonic Nanoparticles into Chiral Structures. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (3), 595–610. <https://doi.org/10.1039/D1SC03327A>.
125. Song, C.; Blaber, M. G.; Zhao, G.; Zhang, P.; Fry, H. C.; Schatz, G. C.; Rosi, N. L. Tailorable Plasmonic Circular Dichroism Properties of Helical Nanoparticle Superstructures. *Nano Lett.* **2013**, *13* (7), 3256–3261. <https://doi.org/10.1021/nl4013776>.
126. Lin, O.; Lyu, Z.; Ni, H.-C.; Wang, X.; Jia, Y.; Hwang, C.-Y.; Yao, L.; Zuo, J.-M.; Chen, Q. Size-Dependent Lattice Pseudosymmetry for Frustrated Decahedral Nanoparticles. *arXiv* **2025**.

<https://doi.org/10.48550/ARXIV.2507.14781>.

127. Govorov, A. O.; Richardson, H. H. Generating Heat with Metal Nanoparticles. *Nano Today* 2007, 2 (1), 30–38. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70017-8](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70017-8).

128. Govorov, A. O.; Zhang, W.; Skeini, T.; Richardson, H.; Lee, J.; Kotov, N. A. Gold Nanoparticle Ensembles as Heaters and Actuators: Melting and Collective Plasmon Resonances. *Nanoscale Res Lett* 2006, 1 (1), 84. <https://doi.org/10.1007/s11671-006-9015-7>.

129. Ivanova-Tolpintseva, A.; Tynkevych, O.; Diaconu, A.; Rotaru, A.; Khalavka, Y. Synthesis and Light-Induced Aggregation of Benzoate-Stabilized Silver Nanoparticles. *Appl Nanosci* 2019, 9 (5), 709–714. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0847-0>.

130. Hronec, M.; Štolcová, M.; Cvengrošová, Z.; Kizlink, J. Oxidation of benzoic acid to phenol in the vapor phase. *Applied Catalysis* 1991, 69, 201–204.

131. Hao, E.; Schatz, G. C. Electromagnetic Fields around Silver Nanoparticles and Dimers. *The Journal of Chemical Physics* 2004, 120 (1), 357–366. <https://doi.org/10.1063/1.1629280>.

132. Lee, S.; Kang, S.; Kim, J.; Wy, Y.; Han, S. W. Colloidal Clusters of Plasmonic Nanoparticles with Controlled Topological Parameters. *ChemNanoMat* 2017, 3 (10), 772–778. <https://doi.org/10.1002/cnma.201700152>.

133. Neumann, O.; Urban, A. S.; Day, J.; Lal, S.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Solar Vapor Generation Enabled by Nanoparticles. *ACS Nano* 2013, 7 (1), 42–49. <https://doi.org/10.1021/nn304948h>.

134. Jiang, K.; Smith, D. A.; Pinchuk, A. Size-Dependent Photothermal Conversion Efficiencies of Plasmonically Heated Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117 (51), 27073–27080. <https://doi.org/10.1021/jp409067h>.

135. Yue, K.; Nan, J.; Zhang, X.; Tang, J.; Zhang, X. Photothermal Effects of Gold Nanoparticles Induced by Light Emitting Diodes. *Applied Thermal Engineering* 2016, 99, 1093–1100. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.077>.

136. Gorham, J. M.; Rohlfing, A. B.; Lippa, K. A.; MacCuspie, R. I.; Hemmati, A.; David Holbrook, R. Storage Wars: How Citrate-Capped Silver Nanoparticle Suspensions Are Affected by Not-so-Trivial Decisions. *J Nanopart Res* **2014**, *16* (4), 2339. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2339-9>.
137. Korop, A.; Khalavka, Y. Dynamic Processes during the Light-Induced Synthesis of Silver Nanoparticles. In *Sixteenth International Conference on Correlation Optics*; Angelsky, O. V., Zenkova, C. Yu., Eds.; SPIE: Chernivtsi, Ukraine, 2024; p 129382I. <https://doi.org/10.1117/12.3016087>.
138. Mulvaney, P.; Pérez-Juste, J.; Giersig, M.; Liz-Marzán, L. M.; Pecharrromán, C. Drastic Surface Plasmon Mode Shifts in Gold Nanorods Due to Electron Charging. *Plasmonics* **2006**, *1* (1), 61–66. <https://doi.org/10.1007/s11468-005-9005-0>.
139. Korop, A.; Vakulenko, T.; Khalavka, Y. An Application of The Thermodynamic Approach to Explain the Shape Selection During Light-Induced Growth of Silver Nanoparticles. *Phys.Chem.Sol.State* **2026**, *27* (1), 20–26. <https://doi.org/10.15330/pcss.27.1.20-26>.
140. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, 8. ed., [repr.]; Wiley: Hoboken, NJ, 20
141. Viswanath, B.; Kundu, P.; Mukherjee, B.; Ravishankar, N. Predicting the Growth of Two-Dimensional Nanostructures. *Nanotechnology* **2008**, *19* (19), 195603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/19/195603>.
142. Viswanath, B.; Kundu, P.; Halder, A.; Ravishankar, N. Mechanistic Aspects of Shape Selection and Symmetry Breaking during Nanostructure Growth by Wet Chemical Methods. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (39), 16866–16883. <https://doi.org/10.1021/jp903370f>.
143. Cahn, J. W. Theory of Crystal Growth and Interface Motion in Crystalline Materials. *Acta Metallurgica* **1960**, *8* (8), 554–562. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(60\)90110-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(60)90110-3).
144. Cahn, J. W.; Hillig, W. B.; Sears, G. W. The Molecular Mechanism of Solidification. *Acta Metallurgica* **1964**, *12* (12), 1421–1439.

[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(64\)90130-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(64)90130-0).

145. Burton, W. K.; Cabrera, N.; Frank, F. C. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of Their Surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1951**, 243 (866), 299–358. <https://doi.org/10.1098/rsta.1951.0006>.

146. Hirsch, L. R.; Stafford, R. J.; Bankson, J. A.; Sershen, S. R.; Rivera, B.; Price, R. E.; Hazle, J. D.; Halas, N. J.; West, J. L. Nanoshell-Mediated near-Infrared Thermal Therapy of Tumors under Magnetic Resonance Guidance. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, 100 (23), 13549–13554. <https://doi.org/10.1073/pnas.2232479100>.

147. Khalavka, Y.; Harms, S.; Henkel, A.; Strozyk, M.; Ahijado-Guzmán, R.; Sönnichsen, C. Synthesis of Au–CdS@CdSe Hybrid Nanoparticles with a Highly Reactive Gold Domain. *Langmuir* **2018**, 34 (1), 187–190. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02756>.

148. Tang, B.; Xu, S.; An, J.; Zhao, B.; Xu, W. Photoinduced Shape Conversion and Reconstruction of Silver Nanoprisms. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (17), 7025–7030. <https://doi.org/10.1021/jp810711a>.

149. Lee, G. P.; Minett, A. I.; Innis, P. C.; Wallace, G. G. A New Twist: Controlled Shape-Shifting of Silver Nanoparticles from Prisms to Discs. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (44), 8294. <https://doi.org/10.1039/b913811k>.

150. Li, K.; Wu, Q.; Shan, Y.; Qiu, S.; Cui, F.; Lin, Y.; Chen, Z.; Guo, C.; Zheng, T. Shape Transformation of Ag Nanospheres to Triangular Ag Nanoplates: Hydrogen Peroxide Is a Magic Reagent. *Integrated Ferroelectrics* **2016**, 169 (1), 22–28. <https://doi.org/10.1080/10584587.2016.1162594>.

151. Tsuji, M.; Gomi, S.; Maeda, Y.; Matsunaga, M.; Hikino, S.; Uto, K.; Tsuji, T.; Kawazumi, H. Rapid Transformation from Spherical Nanoparticles, Nanorods, Cubes, or Bipyramids to Triangular Prisms of Silver with PVP, Citrate, and H₂O₂. *Langmuir* **2012**, 28 (24), 8845–8861. <https://doi.org/10.1021/la3001027>.

152. He, D.; Garg, S.; Waite, T. D. H₂ O₂ -Mediated Oxidation of Zero-Valent Silver and Resultant Interactions among Silver Nanoparticles, Silver Ions, and Reactive Oxygen Species. *Langmuir* **2012**, 28 (27), 10266–10275.

<https://doi.org/10.1021/la300929g>.

153. Ho, C.; Yau, S. K.; Lok, C.; So, M.; Che, C. Oxidative Dissolution of Silver Nanoparticles by Biologically Relevant Oxidants: A Kinetic and Mechanistic Study. *Chemistry An Asian Journal* **2010**, *5* (2), 285–293.

<https://doi.org/10.1002/asia.200900387>.

154. Korop, A.; Korop, M.; Vakulenko, T.; Khalavka, Y. An Extension of MNPBEM Toolbox for the Simulation of Decahedral Silver Nanoparticles' Electromagnetic Properties. In *Seventeenth International Conference on Correlation Optics*; Zenkova, C. Y., Angelsky, O. V., Eds.; SPIE: Chernivtsi, Ukraine, 2025; p 140. <https://doi.org/10.1117/12.3093135>.

155. Bulavinets, T.; Rokhiv, V.; Akopian, V.; Bulavinets, B.; Hladun, M.; Yaremchuk, I. Impact of Shape on Plasmon Resonance in Single Silver Nanoparticles: Theoretical Study. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2025**, *769* (15–18), 1360–1371. <https://doi.org/10.1080/15421406.2025.2521883>.

156. Charles, D. E.; Aherne, D.; Gara, M.; Ledwith, D. M.; Gun'ko, Y. K.; Kelly, J. M.; Blau, W. J.; Brennan-Fournet, M. E. Versatile Solution Phase Triangular Silver Nanoplates for Highly Sensitive Plasmon Resonance Sensing. *ACS Nano* **2010**, *4* (1), 55–64. <https://doi.org/10.1021/nn9016235>.

157. Miller, M. M.; Lazarides, A. A. Sensitivity of Metal Nanoparticle Surface Plasmon Resonance to the Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (46), 21556–21565. <https://doi.org/10.1021/jp054227y>.

158. Jain, P. K.; Lee, K. S.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (14), 7238–7248. <https://doi.org/10.1021/jp057170o>.

159. Muldarisnur, M.; Fridayanti, N.; Oktorina, E.; Zeni, E.; Elvaswer, E.; Syukri, S. Effect of Nanoparticle Geometry on Sensitivity of Metal Nanoparticle Based Sensor. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2019**, *578* (1), 012036. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/578/1/012036>.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:

1. Korop, A.; Vakulenko, T.; Khalavka, Y. An Application of The Thermodynamic Approach to Explain the Shape Selection During Light-Induced Growth of Silver Nanoparticles. *Phys.Chem.Sol.State* **2026**, 27 (1), 20–26. <https://doi.org/10.15330/pcss.27.1.20-26> (Scopus). (Внесок авторів: Короп А.: експериментальний синтез НЧ, обробка результатів, візуалізація результатів, написання оригінальної чернетки; Вакуленко Т.: математичний розрахунок форми НЧ, співавторство; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування статті).

Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus:

2. Ivanova-Tolpintseva, A. (Korop, A.); Tynkevych, O.; Diaconu, A.; Rotaru, A.; Khalavka, Y. Synthesis and light-induced aggregation of benzoate-stabilized silver nanoparticles. *Applied Nanoscience* **2019**, (9), 709–714. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0847-0> (Scopus, Q2 – <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100886227&tip=sid>). (Внесок авторів: Короп А.: синтез НЧ срібла, стабілізованих натрій цитратом, натрій бензоатом, натрій саліцилатом, дослідження їхніх оптичних властивостей, візуалізація результатів, написання оригінальної чернетки; Тинкевич О.: проведення ЦВА дослідження, обговорення результатів; Діакону А.: СЕМ-аналіз НЧ срібла, обговорення результатів; Ротару А.: СЕМ-дослідження НЧ срібла, наукове керівництво; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, обговорення результатів, перевірка та редагування статті, пошук фінансування).

3. Korop, A.; Khalavka, Y. Dynamic Processes during the Light-Induced Synthesis of Silver Nanoparticles. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 12938, Sixteenth International Conference on Correlation Optics, 129382I (5 January 2024). <https://doi.org/10.1117/12.3016087> (Scopus). (Внесок авторів: Короп А.: проведення синтезів НЧ, дослідження їхніх оптичних властивостей, обговорення результатів, написання оригінальної чернетки, постерна доповідь; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, обговорення результатів, перевірка та редагування статті).

4. Korop, A.; Korop, M.; Vakulenko, T.; Khalavka, Y. An Extension of MNPBEM Toolbox for the Simulation of Decahedral Silver Nanoparticles' Electromagnetic Properties. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 13813, Seventeenth International Conference on Correlation Optics, 138132Y (10 November 2025). <https://doi.org/10.1117/12.3093135> (Scopus). (Внесок авторів: Короп А.: експериментальний синтез НЧ, написання тез, обговорення результатів, моделювання спектрів, побудова карти чутливості, написання оригінальної чернетки, постерна доповідь; Короп М.: розробка програмного пакету MNPBEM для моделювання електромагнітних властивостей декаедричних НЧ срібла; Вакуленко Т.: математичний розрахунок форми НЧ, співавторство; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Ivanova-Tolpintseva, A (Korop, A.); Khalavka, Y. Plasmon induced synthesis of silver nanoparticles. *International Research and Practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials"* (NANO-2017), 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine, P. 683. (Внесок авторів: Короп А.: експериментальний синтез НЧ, написання тез, обговорення результатів, написання оригінальної чернетки; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та

редагування тез).

6. Каланча В.; Іванова-Толпінцева А. (Короп А.); Войтович С.; Халавка Ю. Фотостимульований синтез наночастинок срібла. *X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017): тези доповідей*, Вінниця, Україна, 2017. С. 84. (Внесок авторів: Каланча В.: синтез НЧ срібла, обговорення результатів; Короп А.: синтез НЧ срібла, обговорення результатів, написання тез; Войтович С.: Одержання мікрофотографій НЧ срібла за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування тез, пошук фінансування).

7. Korop A.; Khalavka Y., Photostimulated synthesis of decahedral silver nanoparticles. *International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVIII)*, 11-16 October 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 38. (Внесок авторів: Короп А.: синтез НЧ срібла, обговорення результатів, написання тез; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування тез).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

8. Драпак, С. І., Іванова-Толпінцева, А. О., Халавка, Ю. Б. Фотостимульований синтез наночастинок благородних металів. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія*. Чернівці, 2019. № 819. С. 57–82. (Внесок авторів: Драпак С.: аналіз літератури, написання оригінальної чернетки; Короп А.: обговорення та вибір джерел для огляду літератури, написання частини тексту про декаедричні НЧ срібла; Халавка Ю.Б.: наукове керівництво, формулювання концепції дослідження, співавторство, обговорення результатів, перевірка та редагування тексту огляду).

Апробація матеріалів дисертації:

1. Міжнародна дослідницька та практична конференція *«Нанотехнологія та наноматеріали»* (НАНО-2017) (м. Чернівці, 23–26 серпня 2017 року), форма участі – очна, постерна доповідь.
2. X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених *«Хімічні проблеми сьогодення»* (ХПС-2017) (м. Вінниця, 27–29 березня 2017 року), форма участі – дистанційна з публікацією тез.
3. XVIII Міжнародна *Фрейківська конференція з фізики та технології тонких плівок та наносистем* (ICPTTFN-XVIII) (м. Івано-Франківськ, 11–16 жовтня 2021 року), форма участі – дистанційна з публікацією тез.
4. Шістнадцята міжнародна конференція *«Кореляційна оптика 2023»*, (м. Чернівці, 18–23 вересня 2023 року), форма участі – онлайн, постерна доповідь з публікацією статті у журналі.
5. Сімнадцята міжнародна конференція *«Кореляційна оптика 2025»*, (м. Чернівці, 8–12 вересня 2025 року), форма участі – очна, постерна доповідь з публікацією статті у журналі.