ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

HOÀNG THỊ LIÊN

ẢNH HƯỞNG CỦA HIỆU ỨNG PLASMON BỀ MẶT CỦA CÁC HẠT NANO VÀNG LÊN SỰ PHÁT HUỲNH QUANG CỦA CHẤT MÀU HỮU CƠ

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

THÁI NGUYÊN – 2019

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – ĐHTN http://lrc.tnu.edu.vn

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

HOÀNG THỊ LIÊN

ẢNH HƯỞNG CỦA HIỆU ỨNG PLASMON BỀ MẶT CỦA CÁC HẠT NANO VÀNG LÊN SỰ PHÁT HUỲNH QUANG CỦA CHẤT MÀU HỮU CƠ

Chuyên ngành: Quang học

Mã số: 8440110

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Chu Việt Hà

THÁI NGUYÊN - 2019

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – ĐHTN http://lrc.tnu.edu.vn

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc nhất tới cô giáo, PGS. TS. Chu Việt Hà , người đã trực tiếp hướng dẫn, chỉ bảo tận tình và giúp đỡ em trong suốt thời gian học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận văn này.

Em xin gửi lời cảm ơn đến quý thầy giáo, cô giáo giảng dạy chúng em trong suốt quá trình học cao học tại trường Đại Học Khoa Học Thái Nguyên

Em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới tất cả các thầy cô, tập thể nhóm nghiên cứu phòng thí nghiệm Vật Lý chất rắn trường ĐH Sư Phạm – ĐH Thái Nguyên, các anh chị học viên, các bạn sinh viên sinh viên Viện Vật Lý, đã tạo điều kiện và giúp đỡ em trong việc thực hiện phép đo thực nghiệm .

Cuối cùng em xin cảm ơn toàn thể gia đình và bạn bè đã giúp đỡ và động viên em trong suốt quá trình học tập.

Thái Nguyên, ngày 13 tháng 11 năm 2019

Học viên

Hoàng Thị Liên

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – ĐHTN http://lrc.tnu.edu.vn

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN i
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT iv
DANH MỤC CÁC BẢNG v
DANH MỤC HÌNH ẢNH vi
MỞ ĐẦU 1
1. Lí do chọn đề tài 1
2. Mục tiêu nghiên cứu 2
3. Phạm vi nghiên cứu 3
4. Phương pháp nghiên cứu 3
5. Đối tượng nghiên cứu 3
6. Nội dung nghiên cứu 3
Chương 1: HIỆU ỨNG PLASMON BỀ MẶT CỦA CÁC HẠT NANO KIM LOẠI ... 4
1.1. Tính chất plasmon của các cấu trúc nano kim loại 4
1.1.1. Sự tạo thành các plasmon bề mặt 5
1.1.2. Tần số plasmon và độ dài lan truyền của sóng plasmon 6
1.1.3. Lý thuyết Mie giải thích màu tán xạ của hạt nano kim loại dạng keo 10
1.2. Tính chất quang của chất màu hữu cơ 15
1.2.1. Cấu trúc mức năng lượng và các dịch chuyển quang học của chất màu hữu cơ .. 15
1.2.2. Thời gian sống và hiệu suất lượng tử 17
1.2.3. Hiệu ứng truyền năng lượng cộng hưởng huỳnh quang (FRET) 19
1.2.4. Ảnh hưởng của hiệu ứng plasmon lên huỳnh quang của chất phát quang 21
Chương 2: VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP 26
2.1. Các phương pháp đo phổ 26
2.1.1. Phép đo phổ hấp thụ 26
2.1.2. Phép đo phổ huỳnh quang 28
2.1.3. Phép đo thời gian sống phát quang 29
2.2. Mô hình thí nghiệm 31
2.3. Các hạt nano vàng dạng keo 32

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – ĐHTN http://lrc.tnu.edu.vn

2.4. Các chất màu họ Rhodamine 34
Chương 3: ẢNH HƯỞNG CỦA HIỆU ỨNG PLASMON TỪ CÁC HẠT NANO VÀNG LÊN SỰ PHÁT XẠ CỦA CÁC CHẤT MÀU HỮU CƠ 35
3.1. Ảnh hưởng của hiệu ứng plasmon của các hạt nano vàng lên tính chất phát xạ của chất màu RhB 35
3.1.1. Tính chất quang của dung dịch chất màu RhB – hạt nano vàng kích thước 20nm 35
3.1.2. Tính chất quang của dung dịch RhB - vàng với kích thước các hạt nano vàng khác nhau 38
3.2. Ảnh hưởng của hiệu ứng plasmon của các hạt nano vàng lên tính chất phát xạ của chất màu Rh6G 41
KẾT LUẬN 46
TÀI LIỆU THAM KHẢO 47
PHỤ LỤC 49

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – ĐHTN http://lrc.tnu.edu.vn

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Nghĩa tiếng anh	Nghĩa tiếng việt
FRET	Fluorescence resonance energy transfer	Truyền năng lượng Förster
SPR	Metal-enhanced fluorescence	Cộng hưởng Plasmon bề mặt
MEF	Localized surface plasmon resonance	Tăng cường huỳnh quang trong kim loại
SP	Surface plasmon	Plasmon bề mặt
SPP	Plasmon polariton	Plasmon bề mặt
RhB		Chất màu Rhodamine B
Rh6G		Chất màu Rhodamine 6G

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – ĐHTN http://lrc.tnu.edu.vn

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Các thông số của dung dịch chất màu chất phát quang 32

Bảng 2.2. Các thông số của dung dịch các hạt keo vàng sử dụng khảo sát tính chất quang của các chất phát quang..... 34

Bảng 3.1. Tốc độ và hiệu suất truyền năng lượng từ Rh6G tới hạt vàng..... 45

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – ĐHTN http://lrc.tnu.edu.vn

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Các mức năng lượng của điện tử trong kim loại 4

Hình 1.2. Sự tạo thành plasmon bề mặt trên các hạt nano kim loại 6

Hình 1.3. Sóng plasmon bề mặt tại mặt phân cách giữa một kim loại và vật liệu điện môi có các điện tích kết hợp 6

Hình 1.4. Minh họa các hình chiếu vectơ sóng của một sóng tại mặt phân cách giữa hai môi trường 8

Hình 1.5. Đường cong tán sắc của các plasmon bề mặt. Ở giá trị k thấp, đường cong tán sắc của các plasmon trùng với đường tán sắc của photon 8

Hình1.6. Tương tác cuả ánh sáng với các hạt nano hoặc các đám kim loại có thể được mô tả đơn giản nếu λ >>2R: sự phân cực đồng nhất kích thích dao động lưỡng cực. Các trường hợp khác kích thích các dao động đa cực 12

Hình 1.7. Phổ hấp thụ cộng hưởng Plasmon của các hạt nano vàng kích thước khác nhau 14

Hình 1.8. Cấu trúc hóa học và màu phát xạ huỳnh quang của một số chất màu hữu cơ điển hình 15

Hình 1.9. Giản đồ Jablonski mô tả các chuyển dời của điện tử trong phân tử chất màu ..16

Hình 1.10. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của chất màu Rhodamine 123 17

Hình 1.11. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của donor và acceptor 20

Hình 1.12. Minh họa hương song và vuông góc của một lưỡng cực dao động dặt gần một bề mặt kim loại 22

Hình 1.13. Minh họa sự truyền năng lượng cộng hưởng huỳnh quang giữa phát chất huỳnh quang (donor) và hạt nano kim loại (acceptor) 24

Hình 2.1. Sơ đồ hệ đo hấp thụ quang UV-Vis.....27

Hình 2.2. Sơ đồ khối của phép đo quang huỳnh quang.....29

Hình 2.3. Cấu hình chi tiết của một máy phổ kế huỳnh quang Carry Eclipse.....29

Hình 2.4. Nguyên lý tổng quát của kỹ thuật đếm đơn photon tương quan thời gian . .30

Hình 2.5. Cường độ huỳnh quang phân giải theo thời gian sử dụng TCSPC 30

Hình 2.6. Mẫu thí nghiệm khảo sát tính chất quang của dung dịch chất màu hữu cơ với sự có mặt của các hạt nano vàng: 31

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – ĐHTN http://lrc.tnu.edu.vn

Hình 2.7. Minh họa hạt nano vàng – citrate và ảnh TEM các hạt keo vàng kích thước 40 nm 33

Hình 2.8. Phổ hấp thụ cộng hưởng Plasmon của các hạt vàng kích thước lần lượt là 20, 40, 60, và 80 nm 33

Hình 2.9. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của chất màu RhB 34

Hình 2.10. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của chất màu Rh6G 34

Hình 3.1. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của chất màu RhB và phổ hấp thụ cộng hưởng plasmon của các hạt Au kích thước 20nm.....35

Hình 3.2. Phổ hấp thụ của mẫu dung dịch RhB, có và không có sự xuất hiện.....36

của hạt nano vàng 36

Hình 3.3. Phổ huỳnh quang của dung dịch chất màu RhB có và không có hạt vàng kích thước 20 nm(Hình (a): cường độ huỳnh quang tăng cùng với nồng độ hạt vàng; Hình (b): huỳnh quang giảm theo nồng độ hạt vàng).....38

Hình 3.4. Sự phụ thuộc vào cường độ huỳnh quang của dung dịch chất màu RhB – hạt nano vàng kích thước 20 nm vào nồng độ hạt vàng có mặt trong dung dịch.....38

Hình 3.5. Phổ huỳnh quang của dung dịch chất màu RhB có và không có hạt vàng kích thước 40 nm(Hình (a): cường độ huỳnh quang tăng cùng với nồng độ hạt vàng;Hình (b): huỳnh quang giảm theo nồng độ hạt vàng).....39

Hình 3.6. Sự phụ thuộc vào cường độ huỳnh quang của dung dịch chất màu RhB – hạt nano vàng kích thước 40 nm vào nồng độ hạt vàng có mặt trong dung dịch.....40

Hình 3.7. Sơ đồ minh họa sự tăng cường hay dập tắt huỳnh quang của chất phát quang khi có mặt hạt nano kim loại 41

Hình 3.8. Phổ huỳnh quang của dung dịch chất màu Rh6G có và không có hạt vàng kích thước 20nm:.....42

Hình 3.9. Ảnh của một vector moment lưỡng cực phân tử trên bề mặt kim loại: 43

Hình 3.10. Đường cong suy giảm huỳnh quang của Rh6G trong H_2O khi có mặt của hạt nano vàng dưới bước sóng phân tích 550 nm ở nhiệt độ phòng, được đo bởi hệ TCSPC ở Viện Vật lý. 44

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – ĐHTN http://lrc.tnu.edu.vn

MỞ ĐẦU

1. Lí do chọn đề tài

Vật liệu nano kim loại là một trong các loại vật liệu kích thước nhỏ được quan tâm nghiên cứu trong nhiều năm trở lại đây bởi vì chúng có những tính chất quang lý đặc biệt khác với vật liệu khối. Hiệu ứng đáng chú ý gây ra tính chất quang đối với các cấu trúc nano kim loại là hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt. Hiệu ứng này làm cho cấu trúc nano kim loại có các màu sắc tán xạ khác với vật liệu khối và khác nhau khi chúng có hình dạng và kích thước khác nhau. Hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt được hiểu là hiện tượng khi ánh sáng tới kích thích các plasmon bề mặt (là dao động tập thể của điện tử tại biên phân cách giữa hai vật liệu kim loại-điện môi) trong trường hợp tần số của ánh sáng tới trùng với tần số dao động riêng của các plasmon thì hiện tượng cộng hưởng xảy ra [7], [8]. Hiện tượng này ảnh hưởng mạnh mẽ đến các tính chất quang học của cấu trúc nano kim loại và là mối quan tâm lớn cho các ứng dụng trong thiết bị quang tử. Hiệu ứng plasmon trong các cấu trúc nano kim loại cho thấy những triển vọng lớn cho sự hiểu biết và khai thác các hiện tượng liên quan đến sự giam giữ ánh sáng ở thang nano.

Các kỹ thuật và hiệu ứng quang học đã được ứng dụng từ rất lâu trong nghiên cứu các thí nghiệm sinh học, điển hình là sự truyền năng lượng cộng hưởng huỳnh quang (fluorescence resonance energy transfer - FRET) giữa hai chất phát quang đã được mô tả bởi Th. Förster [22] từ khoảng 70 năm trước. Sự truyền năng lượng cộng hưởng huỳnh quang giữa hai phân tử chất phát huỳnh quang với một chất là chất cho – donor và một chất là chất nhận – acceptor là công cụ quan trọng trong nghiên cứu các đối tượng sinh học và là một kỹ thuật cho sinh học phân tử. Do hiệu suất truyền năng lượng sự phụ thuộc vào khoảng cách giữa các phân tử donor và acceptor nên kỹ thuật FRET được ứng dụng trong các sensor và các phép phân tích sinh học để đo khoảng cách và phát hiện các tương tác phân tử, thậm chí để đo khoảng cách giữa các vùng trong một protein hay được sử dụng để phát hiện vị trí và các tương tác của gen và cấu trúc tế bào [23,16].

Sự truyền năng lượng cộng hưởng huỳnh quang còn được thực hiện giữa một phần tử chất phát quang và một cấu trúc kim loại và gây ra sự dập tắt huỳnh quang của chất phát quang. Sự truyền năng lượng này còn làm tăng cường huỳnh quang của chất phát quang tùy vào cấu hình quang học. Do tính chất hấp thụ và tán xạ mạnh ánh sáng, sự ảnh hưởng của các cấu trúc nano kim loại lên các chất phát quang – là chất đánh dấu được nghiên cứu rộng rãi với mục đích làm tăng cường hoặc dập tắt huỳnh quang của