

سنتز و مشخصه یابی نانوذرات هسته-پوسته طلا-سیلیس

سوسن رسولی

دانشیار گروه نانو فناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ

چکیده

در این مقاله تهیه نانو ذرات هسته-پوسته طلا-سیلیکا از طریق پوشش دهی ذرات طلای پوشیده شده با سترات با استفاده از روش استوبر انجام شده و محصولات توسط طیف سنجی پرتو پراش ایکس (XRD)، طیف سنجی نور مرئی و فرابنفش (uv-visible) و میکروسکوپ الکترونی (TEM) بررسی شدند. در این روش ابتدا نانوذرات طلا سنتز شده و سپس پوسته سیلیکا بدور آنها حاصل شد. نتایج نشان دادند که نانوذرات طلا با موفقیت سنتز شده و بررسی اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی نشان دهنده اندازه ذراتی در حدود ۲۰ نانومتر می باشد. لایه نشانی ذرات طلا با سیلیکا با موفقیت انجام شده و نتایج نشان دهنده ضخامت حدود ۳۵ نانومتر از سیلیکا بدور ذرات طلا می باشد. نتایج طیف سنجی نور مرئی و فرابنفش نانوذرات طلا شاخص در ۵۲۰ نانومتر و مورد ساختار هسته-پوسته پیک در حدود ۵۲۰ با جابجایی اندکی به سمت طول موجهای کوچکتر را نشان می دهد. شدت پیک جذبی در مورد ساختار هسته-پوسته بیشتر می باشد که دلیل آن تاثیر ضریب شکست سیلیکا و اثر تقویت کننده پراکنش نور بر شدت پیک می باشد.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۹/۲۷

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۱۱/۲۶

نانوذرات طلا، هسته-پوسته، طلا-سیلیس،
خواص نوری

واژگان کلیدی



AMNC

Synthesis and characterization of gold–silica core-shell nanoparticles

Sousan Rasouli

Associate professor

Department of Nanomaterial and Nanocoating,
Institute for Color Science and Technology

Abstract

In this paper, the preparation of core-shell gold-silica nanoparticles was carried out by citrate coated particles via the Stöber method and products were investigated by XRD, uv-visible and TEM. In this method, first the nanoparticles were synthesized and then the silica shell was obtained. The results showed that gold nanoparticles have been successfully synthesized and results of transmission electron microscopy showed a particle size of about 20 nm. Preparation of coated gold particles with silica is successfully performed and the results showed a thickness of the shell in order of about 35 nm. The results of the uv-visible spectroscopy of gold nanoparticles and core-shell structure indicate a strong peak at 520 nm, characteristic plasmon peak of the gold particles. However, this peak is more intense for the core-shell structure with a small blue shift, which is due to the scattering effect of silica shell having a resonant impact on the peak intensity.

Keywords

gold nanoparticles, gold-silica core-shell, optical properties

۱- مقدمه

نانومواد بخصوص نانوذرات فلزی در چند سال گذشته نقش برجسته‌ای در زمینه زیست پزشکی ایفا کرده اند [۳-۱]. در این راستا، نانوذرات طلا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۲]. در واقع، نانوذرات فلزی الکترونیهای پرنرزی نور تابیده شده را جذب کرده و دچار نوسان گروهی می‌شوند که این پدیده بنام پلاسمون نامیده می‌شود [۴-۶]. این پدیده که در سال ۱۹۵۶ کشف شد دلیل افت سریع انرژی الکترون‌ها در هنگام عبور از فلزات را بیان کرده و به جهت شباهت این نوسانات الکترون‌ها با نوسانات ذرات محیط پلاسما آن را پلاسمون نامیدند [۷]. در برخی فلزات، بسامد نوسانات پلاسمون به ناحیه فرا بنفش کشیده می‌شود بنابراین این فلزات بازتاب کننده نور در ناحیه مرئی بوده و به همین دلیل درخشانده و براق هستند.

فصل مشترک میان ماده‌ای با ثابت دی الکتریک مثبت مانند هوا و ماده‌ای با ثابت دی الکتریک منفی مثل فلزات، می‌تواند باعث انتشار امواج الکترومغناطیسی ویژه‌ای شود که امواج پلاسمون سطحی خوانده می‌شوند زیرا در محدوده نزدیک سطح باقی می‌مانند. زمانی که فرکانس نوسان پلاسمون ایجاد شده با امواج الکترومغناطیسی نور برخوردی همسان باشد آنگاه پدیده تشدید پلاسمون سطحی مشاهده می‌شود. بخش مهمی از این الکترونیهای تحریک شده که در پدیده تشدید پلاسمون سطحی^۱ شرکت می‌کنند موجب جذب نور و انتشار مجدد آن در طول موجهای مادون قرمز نزدیک می‌شوند [۸].

پدیده پلاسمون فقط در فلزات نجیب و بخصوص در پالادیوم، نقره، پلاتین و طلا مشاهده می‌شود، بدین ترتیب که زمانی که اندازه ذرات به چند ده نانومتر می‌رسد، یک جذب خیلی قوی مشاهده می‌شود که منشأ آن، نوسان الکترون‌ها در نوار هدایت از سطح یک ذره به ذره دیگر است [۹]. پلاسمون‌های سطح توسط فوتون‌های نور مرئی یا فرابنفش برانگیخته شده و هر یک از نانو ذرات فلزی در ناحیه مرئی دارای یک پیک مشخصه باند جذبی پلاسمون سطح هستند. منشأ این پیک حرکت الکترون‌های هدایت در ذرات فلزی است که منجر به جابجایی بارهای مثبت و منفی و قطبش ذرات فلزی می‌شود. مثلاً محلولی از نانوذرات طلا به دلیل جذب پلاسمون سطحی، رنگ قرمز شدیدی را از خود نشان داده و این خواص نوری ذرات طلا مربوط به الکترونیهای لایه ظرفیت 5d و 6sp هدایت می‌باشد [۱۰].

نانوذرات فلزی نجیب به واسطه پدیده پلاسمون در سالهای اخیر کاربردهای زیادی در زیست پزشکی، تصفیه آب و حتی درمان

1-Surface plasmon resonance

سرطان پیدا کرده اند [۱۱-۱۳]. این کاربردها مربوط به توانایی ذرات فلزی در جذب امواج الکترومغناطیس در محدوده نور مرئی و مادون قرمز می‌باشد و محدوده این جذب می‌تواند با توجه به نوع ذرات و اندازه آنها مهندسی بشود. مثلاً برای کاربردهای بیولوژیکی این امواج در محدوده ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر قرار دارند [۱۴]. این امر موجب ایجاد گرما بصورت نقطه‌ای (مثلاً در از بین بردن سلولهای سرطانی) می‌شود و این پدیده مربوط به پلاسمون سطح در فلزات نجیب مانند طلا و نقره می‌باشد.

با این وجود، یکی از نقاط ضعف نانوذرات فلزی تمایل شدید آنها به کلوخه‌ای شدن می‌باشد که به دلیل انرژی سطحی زیاد آنهاست. در کاربردهای نانوذرات طلا در زمینه‌های لیزر، فتونیک، پردازش تصویر و فتولتائیک به حداقل رساندن تجمع ذرات بسیار اهمیت دارد. یکی از روشهای متداول و موثر برای ایجاد ثبات شیمیایی و ترمودینامیکی و کاهش تجمع ذرات، پوشش دادن سطح نانوذرات فلزی می‌باشد که موجب تغییر ویژگیهای سطحی آنها می‌شود. با توجه به مطالعات قبلی سیلیکا یا سیلیس (SiO₂) از بهترین مواد برای پوشش دادن نانوذرات طلا می‌باشد که ثبات عالی ذرات را به همراه می‌آورد [۱۷-۱۵].

در سالهای اخیر نانوذرات هسته طلا با پوسته سیلیس به واسطه خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود در ساخت نانو دستگاهها و برای کاربردهای درمانی مورد توجه قرار گرفته اند. هسته طلا موجب تضعیف پرتو ایکس، بهبود پراکندگی طیف رامان و جذب قابل تنظیم در ناحیه مادون قرمز نزدیک میشود که بسترساز کاربرد آنها در انواع سامانه‌های تصویربرداری می‌شود [۱۸-۱۹]. به علاوه، وجود پوسته سیلیس با ممانعت از تخریب زودرس و تجمع هسته طلا موجب پایداری آنها شده و همچنین توانائی خوبی برای اتصال مولکول‌های درمانی فراهم می‌کند. البته هم سیلیس و هم طلا به عنوان مواد زیست سازگار، بی اثر و غیر سمی مطرح می‌باشند که کاربرد آنها را در زیست پزشکی بی خطر می‌کند.

روش استوبر^۲ در ابتدا برای تهیه و رشد ذرات سیلیکا با اندازه و شکل یکنواخت ارائه شده بود [۲۰]. این روش که شامل آبکافت و تراکم پیش ماده تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) در حضور آمونیاک در مخلوط آب و اتانول می‌باشد از فرآیندهای مورد استفاده در پوشش دهی نانوذرات فلزی است. در روش استوبر ذرات باید ابتدا پایدار شده و سپس تحت پوشش دهی قرار گیرند. به علاوه ذرات طلا تمایل^۳ کمی به سیلیس دارند که امر پوشش دهی یکنواخت را با مشکل روبرو می‌کند. به همین جهت، در روش

2-Stöber
3-Affinity

در حالیکه در این پژوهش تنها از عامل سیترات به عنوان اتصال دهنده استفاده می شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

اسید کلرو اوریک سه آبه ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) به عنوان پیش ماده تهیه نانوذرات طلا، تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به عنوان پیش ماده تشکیل پوسته سیلیکا، تری سدیم سیترات دو آبه ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان عامل احیا یون طلا، هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH) و اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) از اجزاء سامانه استوبر همگی از شرکت مرک تهیه شده و بدون هیچ گونه عملیات اضافی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش کار

طبق روش ذکر شده در مراجع ابتدا پیش ماده $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ را به میزان ۰/۱ گرم وزن کرده و با قاشقک پلاستیکی به ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه در بالن اضافه کرده و مایع زرد رنگی به دست می آید [۳۱]. ظرف را به بالن مبرد وصل کرده و درون حمام روغن روی هیتر استیرر قرار داده تا دما به همه نقاط یکسان برسد. وقتی مایع به جوش آمد ۱ میلی لیتر از محلول سیترات سدیم ۰/۱۷ مولار بداخل بالن اضافه می شود. پس از گذشت ۲۰ دقیقه ماندن محلول در دمای جوش کم کم به رنگ یاقوتی درآمد که بیانگر تشکیل نانوذرات طلا ست. ۵ میلی لیتر از این محلول در سانترفیوژ با دور ۱۲۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. سپس رسوب حاصله در ۳۰۰ میکرولیتر محلول ۰/۱۷ مولار سیترات سدیم را در بشر می ریزیم. در واقع، سیترات سدیمی که در بخش سنتز نانوذرات طلا استفاده شده قادر نیست که پایداری نانوذرات تشکیل شده را قبل از استفاده از سیستم استوبر فراهم نماید و به همین جهت مجددا نیاز هست که از محلول سیترات سدیم استفاده بشود. سپس مخلوط حاصله را پس از افزودن به سامانه استوبر روی هیتر استیرر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار

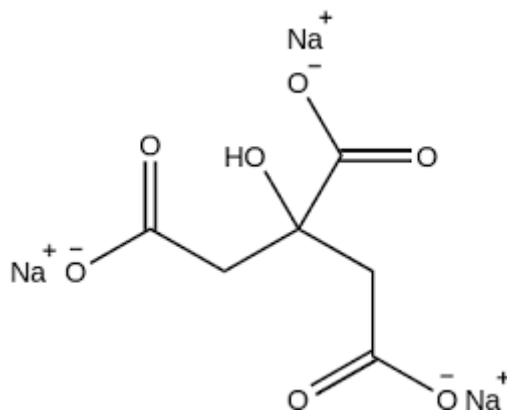
استوبر و برای پوشش دهی، ابتدا سطح ذرات طلا را با مولکولهای کوچک [۲۱-۲۴]، پلیمرها [۲۵-۲۷] و زیست پلیمرها [۲۸-۲۹] عامل دار می کنند.

در تحقیق حاضر، از عامل سیترات به عنوان عامل احیا کننده و نیز برای ایجاد پایداری ذرات استفاده می شود. قبلا تصور بر این بود که پایداری نانو ذرات فلزی باردار به تعادل بین نیروهای دافعه الکترواستاتیک و نیروهای جاذبه واندروالس مربوط می باشد و کنترل pH نقش بسزایی در ایجاد تعادل بین این نیروها داشته و می تواند موجب پایداری ذرات بشود. اما در مورد سیترات می توان گفت که با ساز و کار دیگری پایداری ذرات را ایجاد می کند. در واقع، آنیون سیترات یک مولکول نسبتا حجیم است که شکل ۱ ساختار آن را نشان میدهد.

در ساز و کاری که پارک^۴ و همکارانش ارائه می دهند ابتدا دو گروه کربوکسیلیک سیترات به سطح نانوذره طلا متصل می شوند و گروه کربوکسیلیک سوم در فضا آویزان^۵ است [۳۰]. مولکول سیترات جذب شده از طریق ایجاد پیوندهای هیدروژنی با مولکولهای مجاور اندرکنش داده و در نهایت منجر به ایجاد یک لایه آرایه شده^۶ از سیترات بدور ذره می گردد. با توجه به پیوند AuCOO^- ضخامت این لایه را بین ۸ تا ۱۰ آنگستروم تخمین می زنند. تعاملات بین مولکولی بین آنیونهای سیترات می تواند منجر به نوعی دافعه فضایی^۷ بین مولکولهای لایه دور ذرات شده و از این طریق پراکنش ذرات طلا ایجاد می شود.

در این تحقیق ابتدا نانوذرات طلا سنتز می شوند و سپس با استفاده از روش استوبر سطح آنها توسط سیلیکا پوشش داده می شود. در روشهای متداول از یک عامل سیلانی مانند تری آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان عامل اتصال^۸ استفاده می شود

- 4-Jong-Wong Park
- 5-Dangling
- 6-Self-assembled
- 7-Steric repulsion
- 8-Coupling agent



شکل ۱: ساختار آنیون سیترات

این مراحل را نشان می دهد. شکل ۳ نمودار XRD نانوذرات طلای سنتز شده را نشان می دهد.

پیک مشخص در موقعیت θ ۳۸ و با توجه به شماره کارتهای مرجع JCPDS ۱۱۷۲-۰۰۱-۰۰ وجود نانوذرات طلا را نشان می دهد. به علاوه، فاز ناخالص NaCl نیز دیده میشود. اگرچه وجود مقدار زیادی Cl- در پیش ماده طلا و افزودن محلول سیترات سدیم سبب تشکیل NaCl به عنوان فاز اصلی است که با کارت مرجع (JCPDS No. ۰۹۹۴-۰۰۱-۰۰) مطابقت دارد؛ اما بنظر میرسد فاز NaCl می تواند در اثر آماده سازی نمونه ها و فرایند خشک کردن جهت آنالیز XRD ایجاد شده باشد. از آنجاییکه مقداری کاتیون Au^{3+} واکنش نکرده نیز در نمونه وجود دارد، پیک های کوچکی در طیف پراش اشعه ایکس دیده می شوند که می توانند به فازهای کلراید و یا نیترات فلزی طلا مرتبط باشند. مشاهده فاز NaCl در طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات طلا با استفاده از $H AuCl_4$ به عنوان پیش ماده در تحقیقات قبلی نیز گزارش شده اند [۳۳-۳۴]. با استفاده از معادله شرر اندازه بلورکها محاسبه شده و در حدود ۱۸ نانومتر بدست آمد.

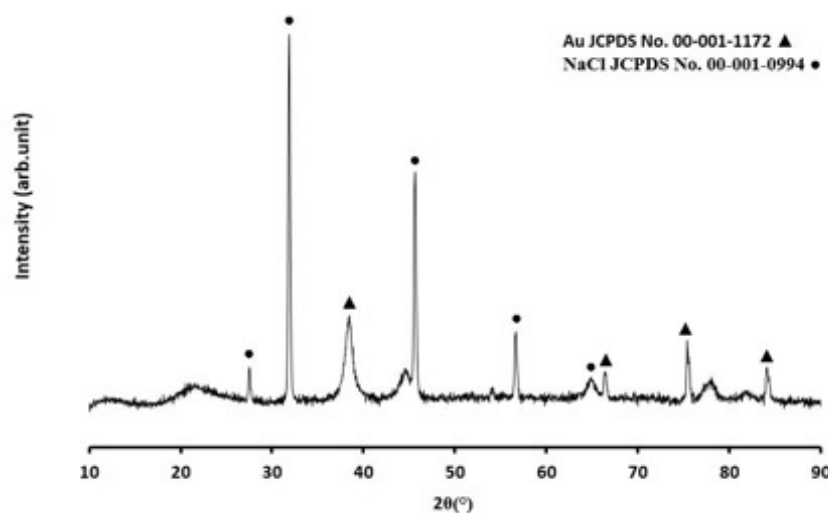
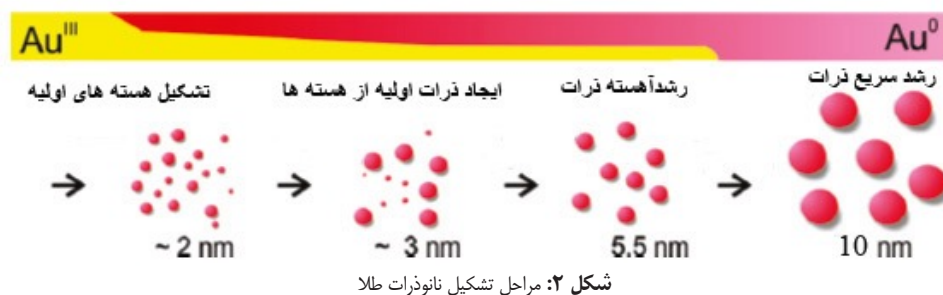
برای بررسی بیشتر نانوذرات سنتز شده از میکروسکوپی TEM

می دهیم. لازم بذکر است که سامانه استورب شامل ۱۰ میلی لیتر اتانول، ۱۵۰ میکرولیتر هیدروکسید آمونیوم و ۳۷۵ میکرولیتر آب و ۳/۵ میکرولیتر TEOS می باشد. pH مخلوط در محدوده ۶٫۵ تا ۶٫۹ نگه داشته میشود.

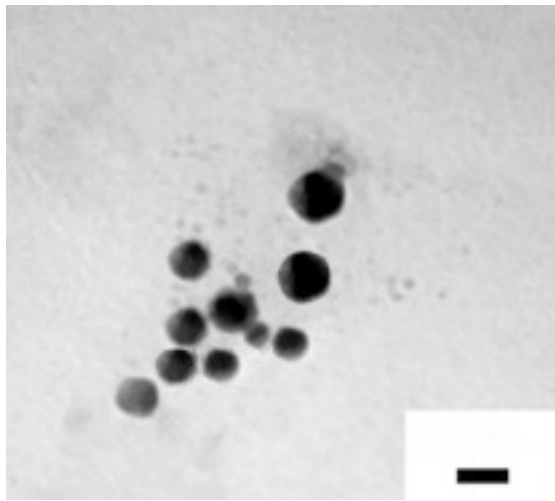
برای شناسایی محصولات از پراش اشعه ایکس XRD و UV-visible و از میکروسکوپ الکترونی TEM استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

ابتدا نانوذرات طلا مطابق فرآیند گفته شده در بخش تجربی سنتز و بررسی شدند. ساز و کار تشکیل نانوذرات طلا بر اساس یک واکنش اکسیدی-احیایی قرار دارد که در آن $Au(III)$ به $Au(0)$ احیا می شود [۳۲]. این فرآیند چهار مرحله اساسی دارد که شامل (۱) تشکیل هسته های کوچک اولیه که این مرحله بسیار سریع اتفاق می افتد، (۲) بهم چسبیدن هسته ها که موجب ایجاد ذرات بزرگتر می شود، (۳) رشد آهسته ذرات تشکیل شده در مرحله قبل که در طی آن پیش ماده $H AuCl_4$ کم کم توسط سیترات سدیم احیا می شود و به همین جهت این مرحله بسیار آهسته می باشد و (۴) رشد سریع ذرات تشکیل شده در مرحله ۳ تا رسیدن به اندازه مورد نظر که در آن باقیمانده پیش ماده طلا احیا می شود. شکل ۲



شکل ۳: نمودار آنالیز فازی XRD برای نمونه طلای سنتز شده



شکل ۴: تصویر TEM از نانوذرات طلائی سنتز شده

دارد. هر چه ذرات کوچکتر باشند λ_{max} به سمت طول موج های کوتاه تر جابجا می شود. در شکل شماره ۵ مشاهده می شود که بیشینه جذب در حدود ۵۲۰ نانومتر قرار دارد که با اندازه ذرات ۲۰ نانومتری هماهنگی مناسبی پیدا می کند. این امر با نتایج TEM نیز تایید می شود

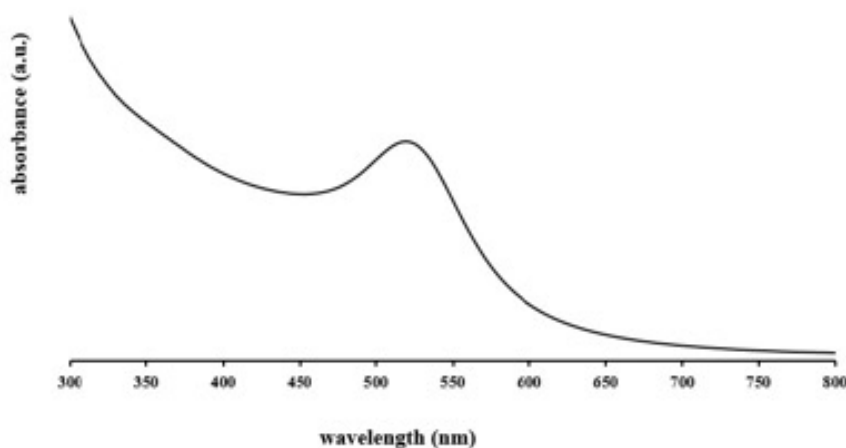
در بخش بعدی پژوهش با استفاده از روش ذکر شده در بخش تجربی با استفاده از سامانه استورب در مدت ۲۴ ساعت پوسته ای از ذرات سیلیکا بدور نانوذرات طلا قرار گرفت. برای ایجاد پایداری لازم در سامانه استورب از محلول سیترات سدیم ۰/۱۷ مولار استفاده می شود. شمای کلی پایداری نانوذرات طلا و تشکیل پوسته سیلیس بطور مختصر در شکل ۶ نشان داده شده است.

عامل سیترات که در بخش قبلی برای سنتز نانوذرات طلا و به عنوان عامل احیا کننده استفاده شد، در این بخش از سنتز علاوه بر ایجاد پایداری نانوذرات طلا موجب افزایش تمایل بین ذرات فلزی و هسته های اولیه سیلیکا می شود [۳۶]. در واقع TEOS

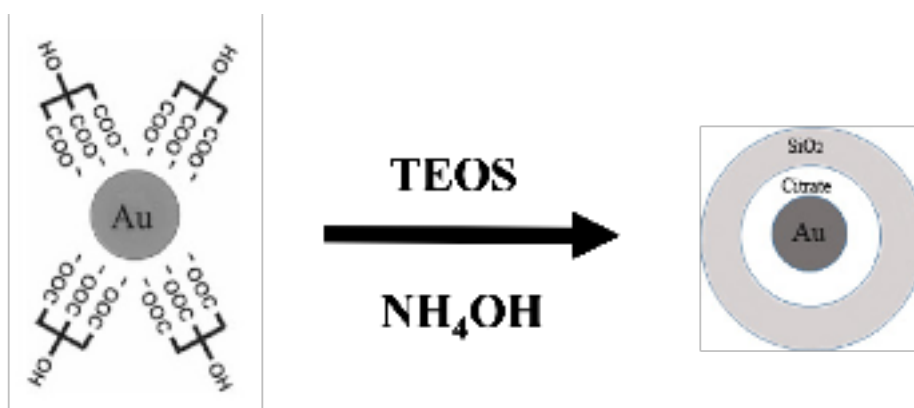
استفاده شد و شکل ۴ تصویر بدست آمده را نشان می دهد: ملاحظه می شود که شکل ذرات کروی بوده و میانگین اندازه ذرات سنتز شده در حدود ۲۰ نانومتر است که با اندازه بلوکهای محاسبه شده با معادله شرر همخوانی دارد.

جهت بررسی خواص نوری محصول از نمونه طلائی سنتز شده آنالیز uv-visible به عمل آمد و شکل ۵ طیف به دست آمده را نشان می دهد.

یک پیک قوی در ۵۲۰ نانومتر (محدوده قرمز) معمولاً به پلاسمون سطح نانوذرات کروی طلا مربوط می شود. خواص نوری مانند جذب بیشینه و یا شدت جذب به اندازه ذرات بستگی دارد. آمندولا^۹ و همکارانش نشان دادند که هر چقدر اندازه نانوذرات طلا افزایش می یابد باند پلاسمون سطح آنها به سمت اعداد بزرگتر جابجا می شود [۳۵]. در این راستا برای ذرات با اندازه بین ۱۰ تا ۵۰ نانومتر این پیک بین ۵۱۷ تا ۵۳۲ نانومتر می باشد. در واقع، موقعیت پیک رزونانس پلاسمون نانوذرات بستگی به اندازه و شکل ذرات 9-Amendola



شکل ۵: نمودار طیف سنتزی نور مرئی و فرابنفش نمونه طلائی سنتز شده



شکل ۶: شمای کلی پوشش دادن نانوذرات طلا با استفاده از عامل سیترات

که محل پیک پلاسمون طلا ارتباط نزدیکی با اندازه، شکل و محیط اطراف ذرات دارد [۳۷]. هنگامیکه نانوذرات طلا با پوسته سیلیس پوشیده می شوند در ابتدا با افزایش ضخامت پوسته شدت پیک جذبی افزایش می یابد که به دلیل افزایش نقطه ای ضریب شکست مربوط به حضور سیلیس است. با این وجود، هنگامیکه ضخامت پوسته افزایش می یابد پدیده پراکنش نور^{۱۱} مهم تر شده و منجر به افزایش شدت پیک و کوتاه تر شدن طول موج می گردد. به همین جهت شاهد جابجائی آبی پیک خواهیم بود.

از نمودار چنین بر می آید که شدت پیک هسته-پوسته اندکی افزایش پیدا کرده است که این امر به واسطه ضریب شکست سیلیکای اطراف ذرات طلا می باشد. در واقع سیلیکا از نظر الکترونی خنثی بوده و تبادل بار با ذرات طلا انجام نمی دهد اما ضریب شکست متفاوتی نسبت به الکل و آب دارد. لوئیس و همکاران نشان داده اند که هنگامیکه ضخامت پوسته سیلیکا زیادت از ۲۰ نانومتر می شود پراکنش نور اهمیت بیشتری پیدا کرده و

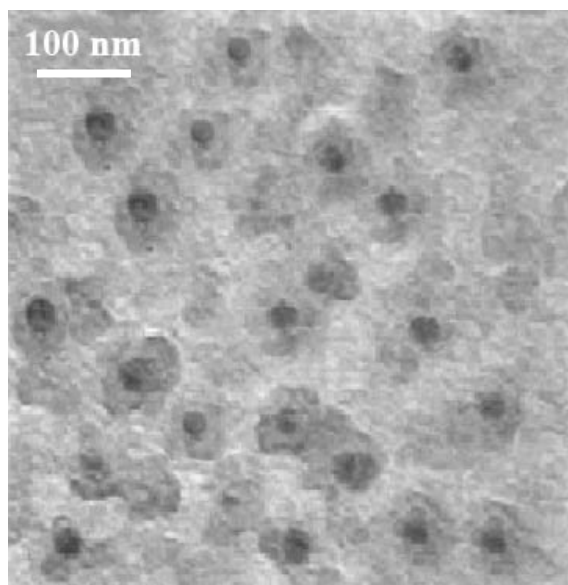
11-Scattering

در جریان فرآیند سل-ژل دو مرحله آبکافت و تراکم را متحمل می شود. با توجه به ساختار سیتریک امکان ایجاد پیوند های واندوالس با SiO_3^{2-} موجب تقویت این تمایل میشود. برای بررسی اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی TEM استفاده شد و نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. تصاویر نشان دهنده ذرات کروی هسته پوسته طلا-سیلیکا است که ضخامت متوسط پوسته در حدود ۳۵ نانومتر تخمین زده می شود.

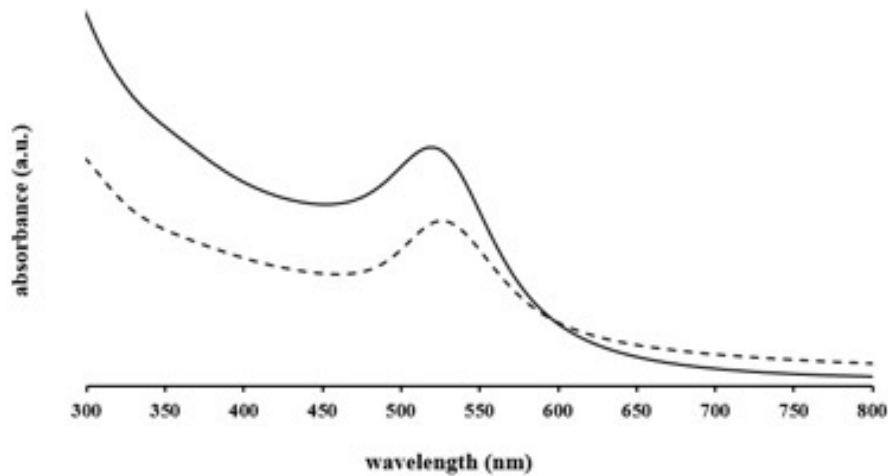
ویژگیهای نوری ساختار هسته-پوسته بدست آمده توسط طیف سنجی نور مرئی و فرابنفش بررسی شده و با نمودار نانوذرات طلا مقایسه شده و نتایج در شکل ۸ آورده شده است.

شکل ۸ نشان دهنده پیک قوی در حدود ۵۲۰ نانومتر است که مشخصه نانوذرات طلا می باشد با اینحال پیک مربوط به ساختار هسته-پوسته جابجائی کمی را به سمت طول موجهای کوچکتر نشان می دهد (جابجائی آبی). لوئیس^{۱۰} و همکارانش نشان دادند

10-Luis



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی TEM از نانوذرات هسته پوسته سنتز شده



شکل ۸: مقایسه نمودار طیف سنجی نور مرئی و فرابنفش نمونه نانوذرات طلا و ساختار هسته-پوسته سنتز شده

موجب تقویت پیک می شود.

۴- نتیجه گیری:

در این پژوهش نانوذرات طلا با موفقیت سنتز شده و سپس توسط یک لایه از سیلیکا پوشش داده شده و ساختار هسته-پوسته طلا-سیلیکا با روش استوربر حاصل شد. نتایج پراش ایکس نشان دهنده تشکیل فاز ذرات طلا به همراه ناخالصی کلرید سدیم می باشد. نانو ذرات با اندازه متوسط ۲۰ نانومتر سنتز و شناسایی شدند. بررسی خواص نوری نانوذرات طلا توسط طیف سنجی نور مرئی و فرابنفش پیک قوی پلاسمون در ناحیه ۵۲۰ نانومتر را نشان می دهد که مربوط به الکترونهای لایه ظرفیت 5d و 6sp هدایت طلا می باشد. لایه نشانی ذرات طلا با سیلیکا نیز با موفقیت انجام شده و نتایج میکروسکوپ الکترونی TEM نشانه دهنده ضخامت حدود ۳۵ نانومتر از سیلیکا بدور ذرات طلا می باشد. پیک uv-visible ساختار هسته-پوسته پیک شاخصی در حدود ۵۲۰ نانومتر با جابجائی اندکی به سمت طول موجهای کوچکتر و با شدت بیشتری را نشان می دهد که مربوط به تاثیر ضریب شکست سیلیکا و اثر تقویت کننده پراکنش نور بر شدت پیک می باشد.

۵- مراجع

- [1] Lu Wang, Morteza Hasanzadeh Kafshgari, and Michel Meunier, *Adv. Funct. Mater.* 2005400, 2020
- [2] Majid Sharifia, b, Farnooosh Attarc, Ali Akbar Sabouryd, Keivan Akhtarie, Nasrin Hooshmandf, Anwarul Hasang, h, Mostafa A. El-Sayedf, Mojtaba Falahati, *Journal of Controlled Release*, 311-312, 170-189, 2019
- [3] Harris N., Blaber M.G., Schatz G.C., *Optical Properties of Metal Nanoparticles*. In: Bhushan B. (eds) *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer, Dordrecht, 2016.
- [4] P.N. Prasad, *Introduction to Biophotonics*, Wiley-Interscience, New York, 2003.
- [5] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [6] J. Homola, *Chemical Reviews*. 108 (2), 462-493, 2008.
- [7] A.E. Rider, K. Ostrikovand S.A. Furman, *Eur. Phys. J. D*, 66: 226-244, 2012
- [8] E. Cottancin, N. Del Fatti, V. Halté, *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*, Springer-Verlag, London 2012, p. 331.
- [9] Prashant K. Jain, Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed and Mostafa A. El-Sayed, *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, Vol. 41, No. 12, 1578-1586, 2008.
- [10] X. Yang, M. Yang, B. Pang, M. Vara, Y. Xia, *Chem. Rev.* 115, 10410-10488, 2015.
- [11] C. Kim, P. Ghosh and V. M. Rotello, *Nanoscale*, 61-67, 2009.
- [12] T. Pradeep and Anshup, *Thin Solid Films*, 517, 6441-6478, 2009.
- [13] D. Raghunandan, B. Ravishankar, G. Sharanbasava, D. B. Mahesh, V. Harsoor, M. S. Yalagatti, M. Bhagawanraju and A. Venkataraman, *Cancer Nanotechnol.*, 2, 57-65, 2011.
- [14] Oldenburg SJ, Averitt RD, Westcott SL, Halas NJ. *Chem Phys Lett*, 288:243, 1998.
- [15] Chen Y, Frey W, Kim S, Kruizinga P, Homan K, Emelianov S. *Nano Lett.* 11(2):348-354, 2011
- [16] Chen Y, Frey W, Kim S, Homan K, Kruizinga P, Sokolov K, Emelianov S, *Opt.Express.*, 18(9):8867-8878, 2010
- [17] Luke GP, Bashyam A, Homan KA, Makhija S, Chen Y, Emelianov SY, *imaging. Nanotechnology*. 24(45):455101-455108, 2013
- [18] André F. Moreiraa,1, Carolina F. Rodriguesa,1, Catarina A. Reisa,b,1, Elisabete C. Costaa, Ilidio J. Correiaa, *Microporous and Mesoporous Materials* 270, 168-179, 2018
- [19] C. Radloff, N. J. Halas, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 674 - 675; b) S. Lal, S. E. Clare, N. J. Halas, *Acc. Chem. Res.* 41, 1842 - 1851, 2008
- [20] Stöber, Werner; Fink, Arthur; Bohn, Ernst, *Journal of Colloid and Interface Science*. 26 (1), 62-69, 1968
- [21] L.M. Liz-Marzan, M. Giersig, P. Mulvaney, *Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles*, *Langmuir* 12, 4329-4335, 1996
- [22] T. Ung, L.M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Controlled method for silica coating of silver colloids. Influence of coating on the rate of chemical reactions*, *Langmuir* 14, 3740-3748, 1998
- [23] S.H. Liu, M.Y. Han, *Synthesis, functionalization, and bioconjugation of monodisperse, silica-coated gold nanoparticles: robust bioprobes*, *Adv. Funct. Mater.* 15, 961-967, 2005
- [24] R.J. Nikhil, E. Christopher, Y.Y. Jackie, *Synthesis of water-soluble and functionalized nanoparticles by silica coating*, *Chem. Mater.* 19, 5074-5082, 2007
- [25] C. Graf, D.L.J. Vossen, A. Imhor, A.V. Blaaderen, *A general method to coat colloidal particles with silica*, *Langmuir* 19, 6693-6700, 2003
- [26] I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, L.M. Liz-Marzan, *Silica-coating and hydrophobation of CTAB-stabilized gold nanorods*, *Chem. Mater.* 18, 2465-2467, 2006
- [27] K.S. Mayya, D.I. Gittins, F. Caruso, *Gold-titania core-shell nanoparticles by polyelectrolyte complexation with a titania precursor*, *Chem. Mater.* 13, 3833-3836, 2001
- [28] S.M. Kang, K.B. Lee, D.J. Kim, J.S. Choi, *Biomimetic approach to the formation of gold nanoparticle/silica core/shell structures and subsequent bioconjugation*, *Nanotechnology* 17, 4719-4725, 2006
- [29] S.H. Liu, Z.H. Zhang, M.Y. Han, *Nanometer-sized gold-loaded gelatin/silica nanocapsules*, *Adv. Mater.* 17, 1862-1866, 2005
- [30] Jong-Won Park and Jennifer S. Shumaker-Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1907-1921, 2014
- [31] X.H. Ji, X.N. Song, J. Li, Y.B. Bai, W.S. Yang, X.G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 13939-13948, 2007.
- [32] Frens, G. *Nature, Phys. Sci.*, 241, 20-22, 1973
- [33] M. Blosi, S. Albonetti, F. Gatti, G. Baldi, M. Dondi, *Dyes and Pigments*, 94,355e362, 2012
- [34] Sh. Saket, S. Rasouli, A. M. Arabi and M.A. Faghihi Sani, *Journal of Ceramic Processing Research*. 17(3), 246-252, 2016
- [35] Vincenzo Amendola and Moreno Meneghetti, *J. Phys. Chem. C*, 113, 4277-4285, 2009
- [36] Y. Kobayashi, H. Inose1, T. Nakagawa, K. Gonda, M. Takeda2, N. Ohuchi and A. Kasuya, *Surface Engineering*, 28, 129-133, 2012
- [37] Luis M, Liz-Marza'n, Michael Giersig and Paul Mulvaney, *Langmuir*, 12, 4329-4335, 1996