

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СОПРОВОЖДАЮЩИХ ЕГО ЦВЕТОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

А. В. Пантелеев, Д. Н. Вавулин, А. В. Альфимов,
О. В. Андреева, Е. М. Арысланова, С. А. Чивилихин

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

pantandrej@yandex.ru, rudima-vavulin@mail.ru, alfimov.anton@gmail.com,
olga_andreeva@mail.ru, elizabeth.aryslanova@gmail.com, sergey.chivilikhin@gmail.com

В работе исследован метод химического синтеза коллоидного золота, предложены оригинальные зависимости среднего объёма частиц от их концентрации в растворе. Была исследована стабильность получившегося коллоидного золота — измерены спектры пропускания и поглощения. Также были проведены сравнения размеров частиц, измеренных на наносайзере и сканирующем электронном микроскопе.

Ключевые слова: Коллоидное золото, поверхностный плазмонный резонанс, зависимость концентрации от объёма, химический синтез, метод Френса.

1. Введение

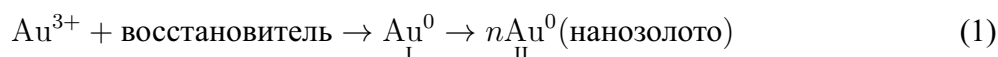
Нанотехнология — это качественный скачок от работы с веществом к манипуляции отдельными атомами: в наноразмерном состоянии изменяются многие механические, термодинамические, магнитные и электрические характеристики. Наночастицы золота, в отличие от объёмного золота, обладают каталитическими, ферромагнитными, настраиваемыми оптическими свойствами, способностью к самосборке. Они хорошо поглощают и рассеивают свет, нетоксичны, химически стабильны, биосовместимы. Их интенсивная окраска используется для детектирования, визуализации и количественного определения биомедицинских объектов [1–6]. Золотые наночастицы перспективны для создания целого спектра приборов — от средств диагностики до различных сенсоров, волоконной оптики и компьютерных наносхем [7, 8].

Данная работа посвящена исследованию химического синтеза наночастиц золота.

2. Объект исследования

2.1. Синтез наночастиц золота

Для химического синтеза наночастиц золота «мокрым способом» преимущественно применяют реакцию окисления-восстановления:

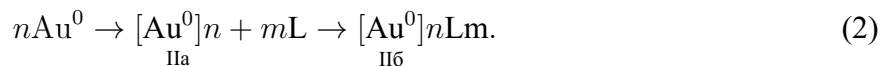


Этап I в этой реакции соответствует элементарному акту окисления-восстановления. Обычно в качестве исходного вещества используют тетрахлорауровую кислоту — $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Восстановителями могут быть самые разнообразные реагенты: водород и водородсодержащие соединения (например, тетрагидробораты), фосфор, хлористое олово, цитрат

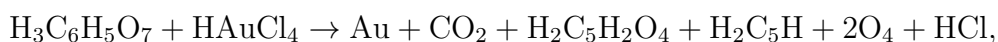
натрия, гидразин, спирты, этиленгликоль, крахмал, глюкоза, аскорбиновая кислота и другие. Восстановление проводят в присутствии стабилизирующих органических веществ — лигандов, которые могут также наделить наночастицы способностями к биораспознаванию, транспортировке и катализу.

В этапе II следует выделить ступени:



Ступень IIa соответствует стадии роста наночастицы; здесь лиганды формально не участвуют в процессе, однако, их присутствие сказывается на размере частиц и придании им соответствующей формы. На стадии IIб происходит окончательная стабилизация наночастицы. Кинетические параметры реакций зависят от природы восстанавливающего агента и условий реакции.

В данной работе для синтеза наночастиц золота используется цитратный метод. Отличительной особенностью этого метода является то, что цитрат-анион одновременно выступает в роли стабилизатора и восстановителя, поэтому концентрация этого иона играет критическую роль: её изменение одновременно влияет на скорость восстановления и на процессы роста частиц. Кроме того, в результате реакции в растворе образуются продукты окисления цитрат-аниона — 1,3-ацетондикарбоновая и итаконовая кислоты:



где $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ — $(\text{HOOC})\text{—CH}_2\text{—C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{—CH}_2\text{—}(\text{COOH})$ — лимонная кислота; $\text{H}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{C} = \text{C}(\text{COOH})\text{—CH}_2\text{COOH}$ — итаконовая (метилентантарная, метилентандионовая) кислота; $\text{H}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{C} = \text{C}(\text{COOH})\text{—CH}_2\text{COOH}$ — 1,3-ацетондикарбоновая кислота.

Присутствие этих кислот в растворе может вызвать необходимость дополнительной очистки золя.

Во время синтеза цвет реакционной смеси изменяется. Первоначально слабо желтая окраска иона AuCl_4^- исчезает, раствор становится темно синим, далее фиолетовым и окончательно рубиново-красным (наночастицы Au). Изменение цвета раствора указывает на структурные превращения, происходящие в системе. Методом пропускающей электронной микроскопии установлено, что бесцветный раствор, образующийся сразу после добавления цитрата, содержит золотые нанокластеры диаметром 3–5 нм (Рис. 1а) [9]. В темно синем растворе формируется сложная структура, которую можно описать как разветвленная сеть из нанопроволок с диаметром 5 нм (Рис. 1б). В стадии темно фиолетового цвета возникают небольшие сегменты, которые образуются в результате разрыва основной разветвленной сети нанопроволок (Рис. 1с). Сферические наночастицы с диаметром 10–13 нм начинают откалываться от нанопроволок, когда раствор становится фиолетовым (Рис. 1d,e). Окончательно золотые наносферы формируются, когда раствор становится рубиново-красным (Рис. 1f).

Рассмотрим каким образом первичные нанокластеры собираются в линейные нанопроволоки. Согласно экспериментальным данным первичные нанокластеры имеют усеченную октаэдрическую геометрию с четкими плоскими гранями [10]. Выдвинута гипотеза [9], что линейные формирования возникают в результате слияния этих наночастиц путём планарного контакта между гранями решетки. Усеченная угловая поверхность октаэдров запрещает объединение соседних граней в силу стерических препятствий. Этот запрет и приводит к формированию линейной структуры (Рис. 2).

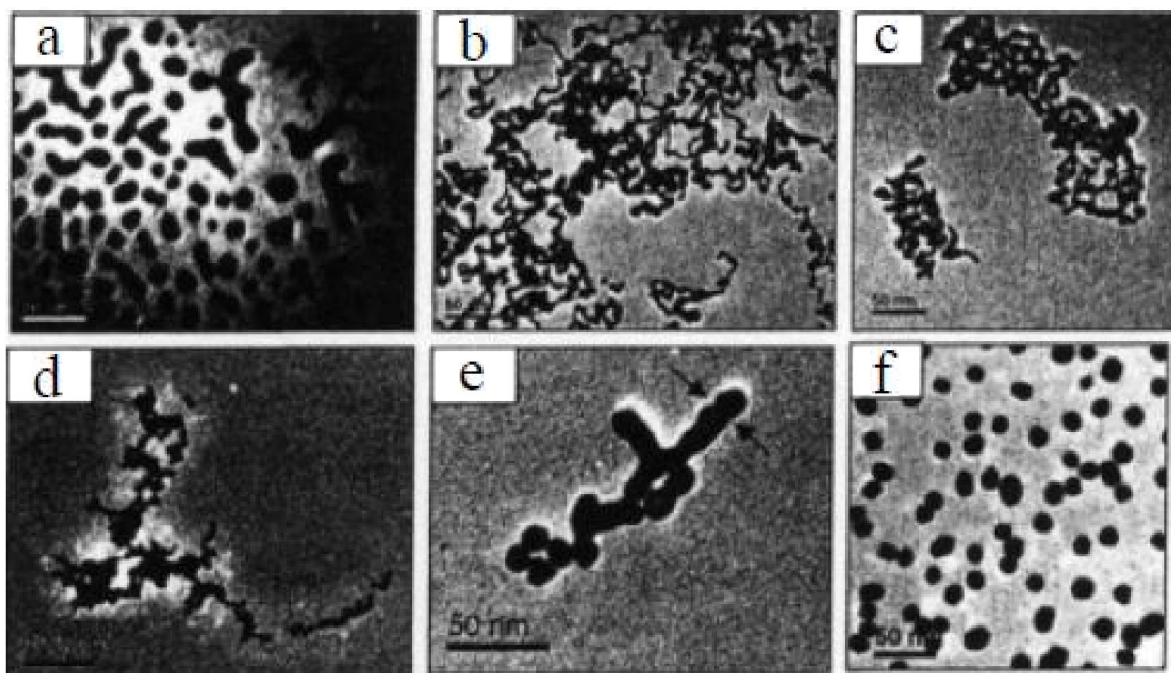


РИС. 1. Изображения золотых наночастиц на разных стадиях синтеза, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа [2]

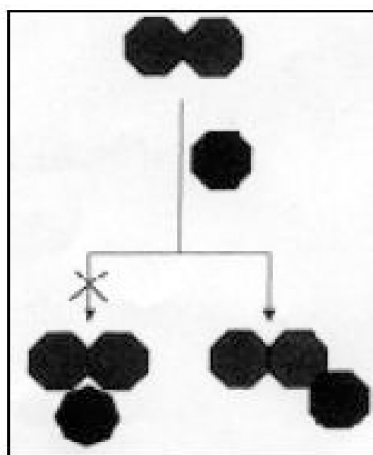


РИС. 2. Соединение двух смежных граней запрещено стерическими препятствиями [2]

По мере протекания процесса нанопроволоки увеличиваются в толщине, и, когда их диаметр приближается к ~ 8 нм, система становится нестабильной и начинает фрагментироваться. К этому времени концентрация ионов AuCl_4^- истощается, и цитрат-ионы оказываются доминирующими. Они покрывают наночастицы, сообщая им отрицательный заряд, вызывающий сильный отталкивающий эффект, способствующий раскалыванию линейной структуры и образованию сферической формы. Для окончательного созревания золя и полной дезинтеграции частиц необходимо выдержать раствор при комнатной температуре в течение 10–15 мин. Благодаря этой процедуре предотвращается возможность сохранения слипшихся частиц в виде так называемых близнецов. На рис. 3 представлена схема строения получаемого золя.

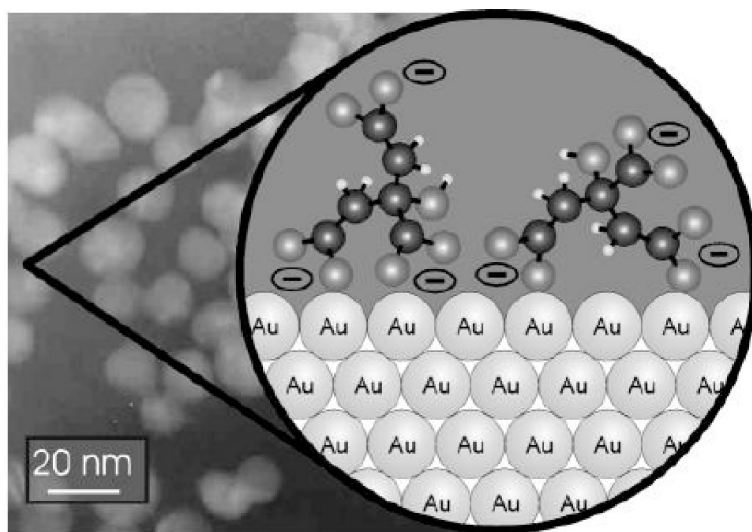


РИС. 3. Слева — микроснимок наночастиц золота диаметром 13 нм. Справа — иллюстрация поверхности наночастиц золота. Каждая наночастица состоит из ~ 500000 атомов Au. Цитрат-анионы покрывают поверхность наночастицы [3]

2.2. Оптические свойства растворов наночастиц золота. Поверхностный плазмонный резонанс

При взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими наночастицами подвижные электроны проводимости частиц смещаются относительно положительно заряженных ионов металлов решетки. Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов согласованно по фазе. Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя. В результате возникает сила, стремящаяся вернуть электроны в положение равновесия. Величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения, как для типичного осциллятора, поэтому можно говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в частице. Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний свободных электронов вблизи поверхности металлической частицы, наблюдается резкое увеличение амплитуды колебания «электронной плазмы», квантовым аналогом которой является плазмон. Это явление получило название поверхностный плазмонный резонанс (ППР) (рис.4).

В спектре поглощения света появляется пик. Для частиц благородных металлов с размером порядка 10–100 нм ППР наблюдается в видимой области спектра и в ближнем инфракрасном диапазоне. Его положение и интенсивность зависит от размера, формы наночастиц и локального диэлектрического окружения. Золотые наночастицы сферической формы с диаметром 10–25 нм имеют пик поглощения вблизи 520 нм (рис. 5, 6).

Положение ППР в спектре изотропных сферических наночастиц золота относительно в малой степени зависит от размера частиц в отличие от частиц анизотропной формы. Например, золотые наностержни (gold nanorod) имеют анизотропную симметрию, и поэтому в спектре поглощения наблюдаются два пика, соответствующие поперечному и продольному плазмонам (рис. 7) Поперечный плазмон дает абсорбционный пик при 520 нм,

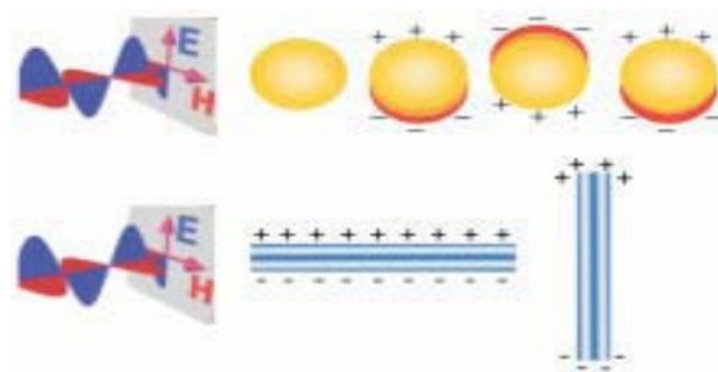


РИС. 4. Схема образования поверхностного плазмонного резонанса для наночастиц в виде сферы и стержней [5]

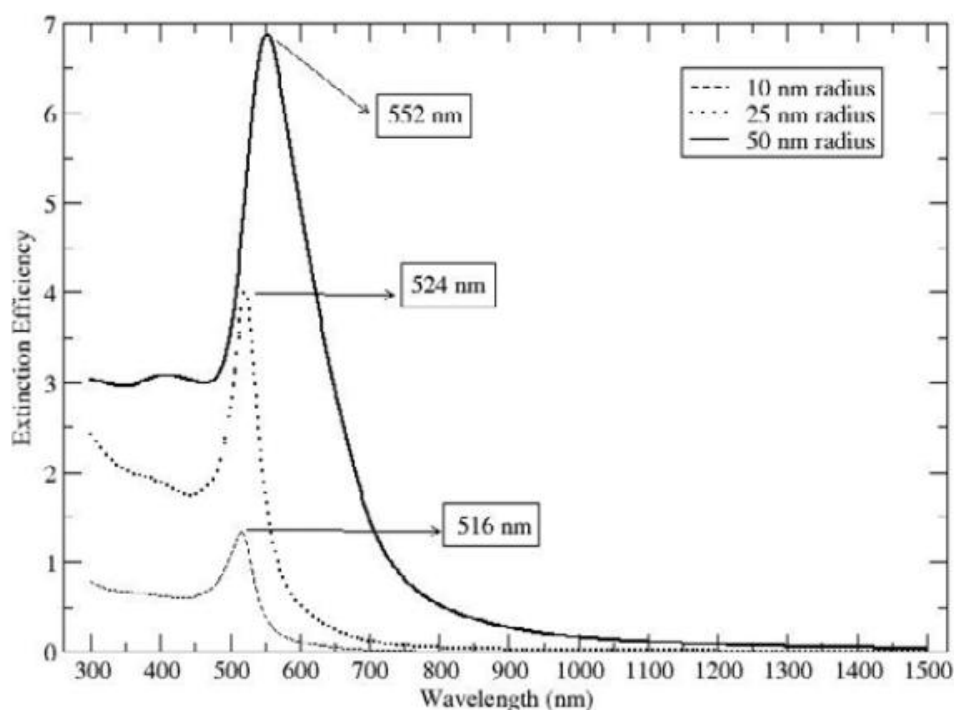


РИС. 5. Спектры поглощения золотых сферических наночастиц [5]

а продольный может проявляться в интервале от 600–1000 нм, т.е. в ближней инфракрасной области. Его положение определяется размерными факторами наностержня, а именно отношением длины к ширине (рис. 7).

3. Методика эксперимента

Для решения поставленных в работе задач был проведён химический синтез коллоидного золота методом Френса. При этом использовали компоненты — дистиллированную воду, тетрахлорауровую кислоту и цитрат натрия.

Сначала налили в колбу 48 мл H_2O и довели до кипения на электрической плитке. Затем добавили стеклянной пипеткой 0,5 мл 1% HAuCl_4 и кипятили 2 мин (рис. 7). После

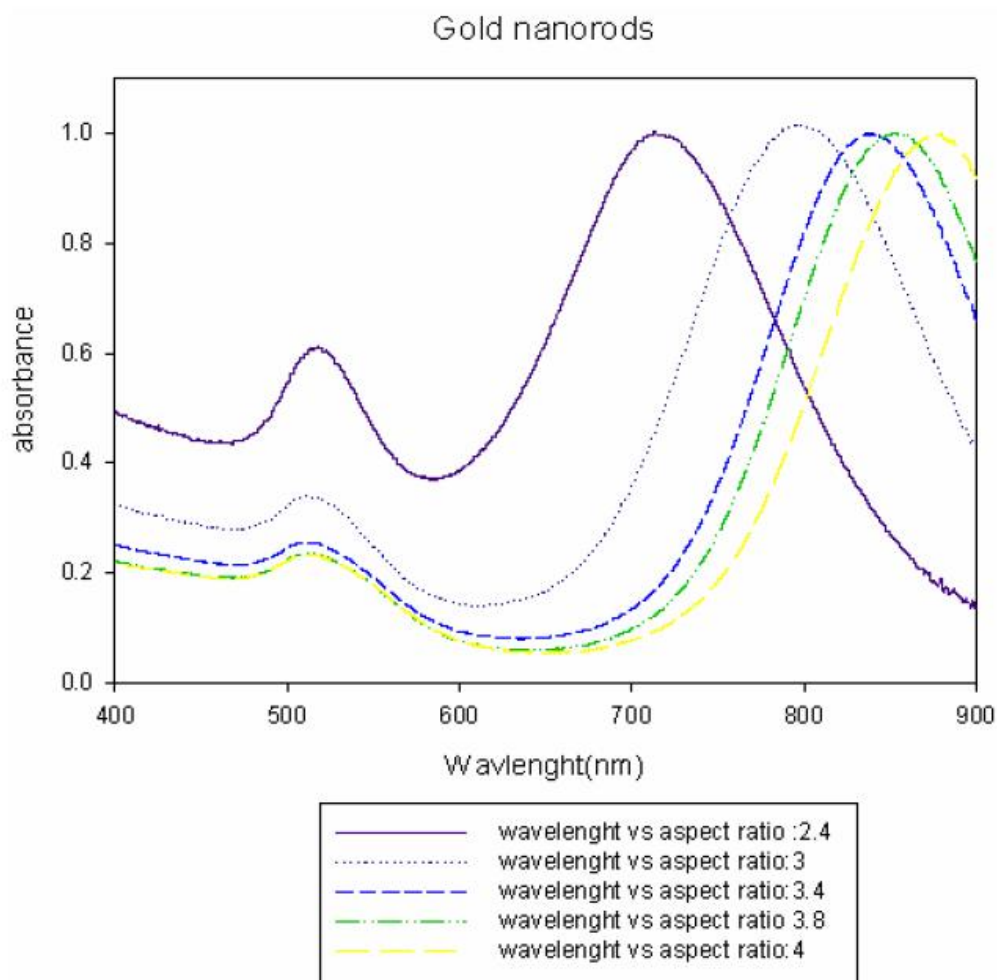


РИС. 6. Спектры поглощения золотых наностержней в зависимости от их размерных факторов (отношения длины к ширине) [5]

добавили стеклянной пипеткой 1,5 мл 1% Na_3Cit и кипятили 20 мин (цветовые превращения раствора, происходящие при этом, показаны на рис. 8 и рис. 9). Затем выключили плитку и после прекращения кипения перелили раствор в стерильную емкость, подогретую в сушильном шкафу.

В результате синтеза у нас получилось 50 мл раствора коллоидного золота.

Данный раствор мы подвергли ряду экспериментальных исследований на спектрофотометре, наносайзере и сканирующем электронном микроскопе.

Целью измерений на спектрофотометре было посмотреть стабильность раствора и проверить изменения спектров пропускания и поглощения за две недели.

В результате у нас получились зависимости, изображенные на рис. 10 и рис. 11.

Для измерения размеров наночастиц используется метод динамического рассеяния света (ДРС). Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии наночастиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц.

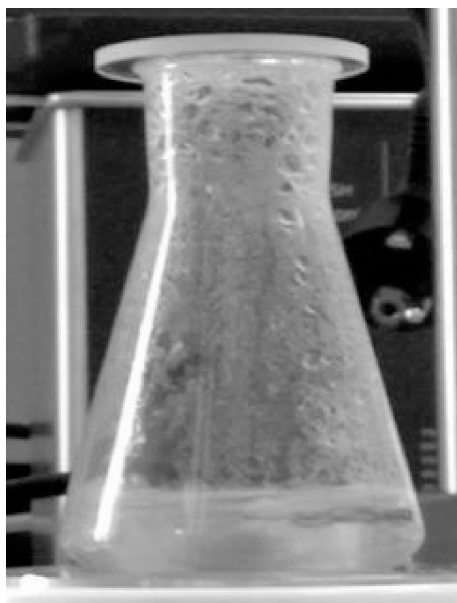


Рис. 7. Смесь тетрахлорауровой кислоты с дистиллированной водой (цвет жёлтый)

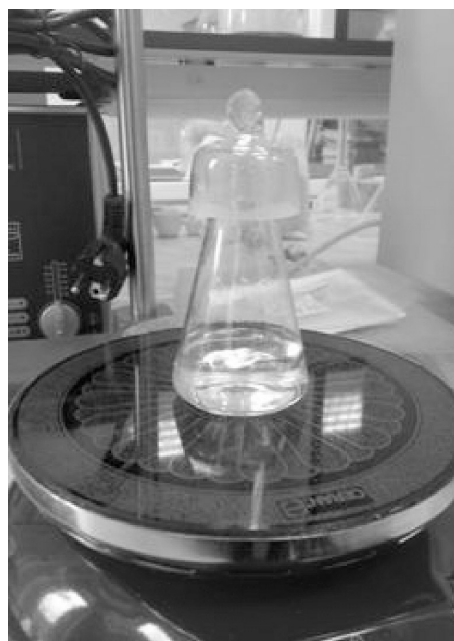


Рис. 8. Обесцвечивание раствора после добавления цитрата натрия

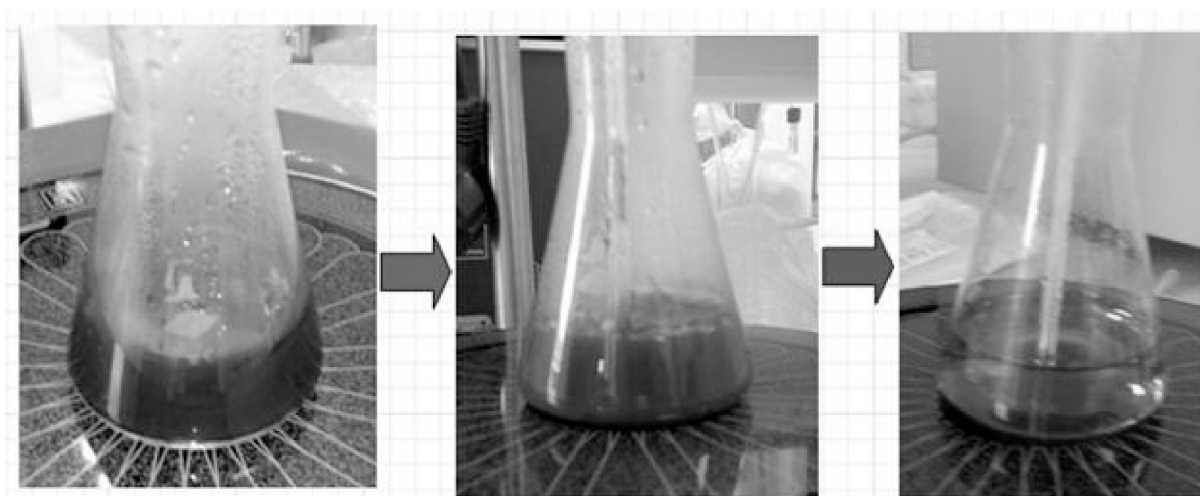


Рис. 9. Процессы смены цвета при синтезе коллоидного золота Слева — раствор приобретает тёмно-синюю окраску (формируется сеть нанопроволок); Центр — тёмно-фиолетовый цвет (откалывание наночастиц); Справа — окончательное формирование золотых наносфер

Сначала мы произвели измерения исходного раствора (с концентрацией 0,18 г/моль), затем этот раствор мы начали разбавлять дистиллированной водой в соотношении 1:1, таким образом, проделав 6 измерений. Таким образом, мы проводили 2 этапа измерений с разницей в две недели.

Результаты изображены на рис. 12. По этому графику (рис. 12) можно сделать вывод, что с уменьшением концентрации раствора, уменьшается и средний диаметр частиц.

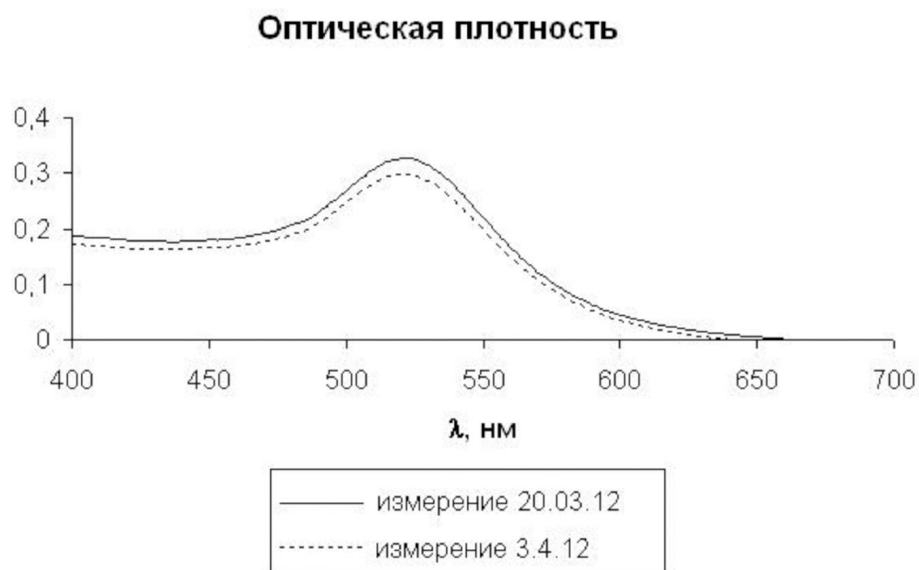


Рис. 10. График зависимости оптической плотности от длины волны

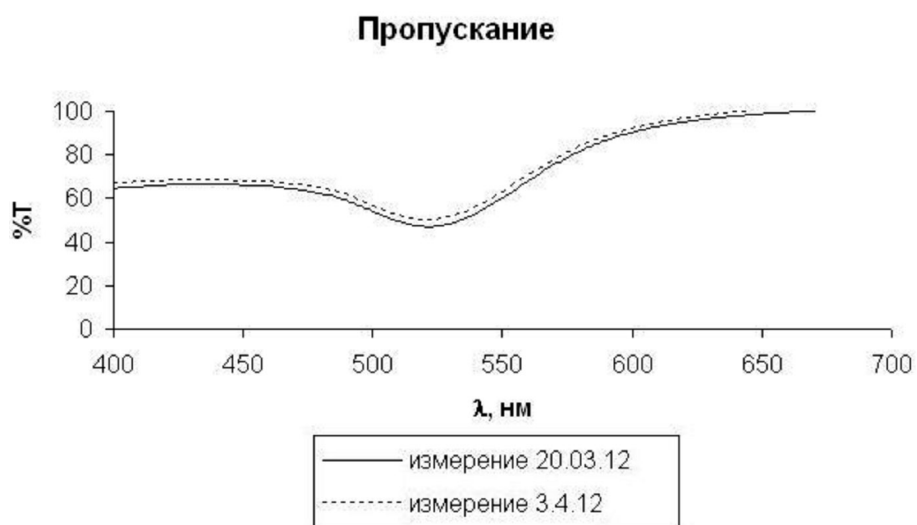


Рис. 11. График зависимости пропускания от длины волны

При сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхность образца сканируется точно сфокусированным пучком электронов. Облучение электронами приводит к излучению вторичных электронов, обратному рассеянию электронов высокой энергии и возникновению рентгеновских лучей, характеристики которых зависят от элементов образца. Нами были получены фотографии раствора коллоидного золота от 3.03.2012 (рис. 13, 14).

По результатам сканирующей электронной микроскопии можно сделать вывод, что размеры частиц, видимых на фотографии схожи с размерами частиц, измеренных наносайзером. Абсолютно точно их сравнивать смысла не имеет, т.к. временной промежуток между экспериментами был сравнительно большим.

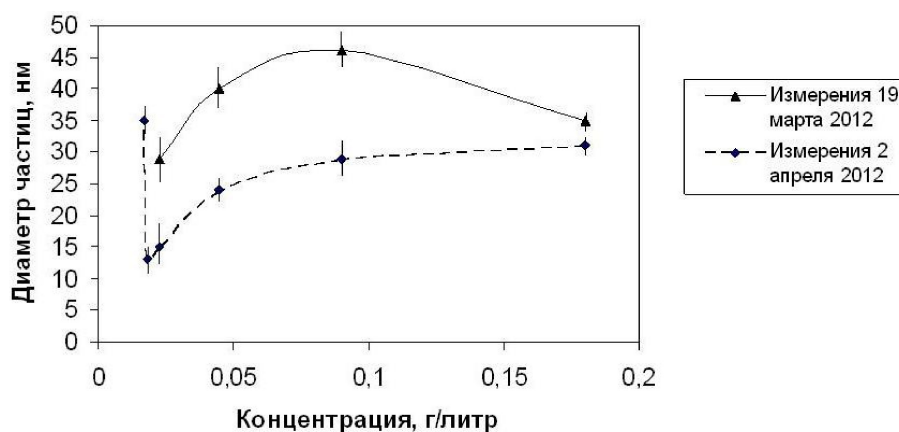


Рис. 12. График зависимости среднего диаметра частиц от концентрации

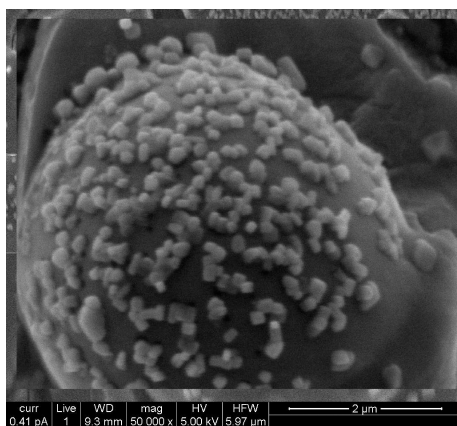


Рис. 13. Фотография СЭМ. Напыление наночастиц на плёнку

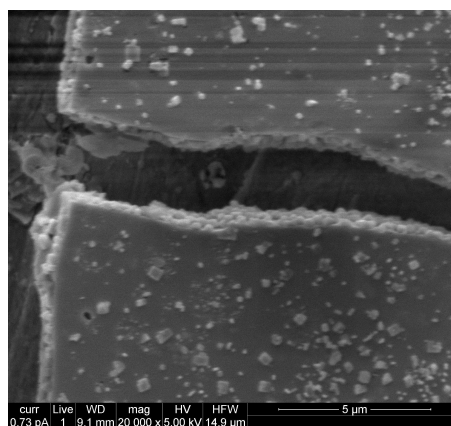


Рис. 14. Фотография СЭМ. Разрыв плёнки с наночастицами

4. Применение коллоидного золота

В последние 10–15 лет расширилась область применения наночастиц золота в качестве эффективных оптических преобразователей результатов биоспецифических взаимодействий (например, антетело-антиген, адсорбированный на частицах КЗ) в детектируемый оптический сигнал в устройствах, называемых биочипами и биосенсорами. В основе работы таких устройств лежат уникальные оптические свойства коллоидного золота, в частности, явление поверхностного плазмонного резонанса. Для регистрации изменений физико-химических параметров биочипов и биосенсоров, происходящих в процессе биоспецифической реакции, используют визуальные наблюдения, а также методы светорассеяния, колебательной спектроскопии и др.

В настоящее время опубликовано большое число работ, описывающих биоспецифические взаимодействия биомолекул, адсорбированных на наночастицах золота, в системах, где наночастицы представлены в виде упорядоченных самосборных структур (тонких плёнок) или входят в состав полимерных матриц. Подобные структуры активно используются для детектирования биомолекул и микроорганизмов, для создания ДНК-чипов и т.д. В таких системах благодаря усилению возбуждающего локального поля в сформированном

из наночастиц золота агрегате происходит резкое усиление оптического сигнала от маркера.

Среди наноразмерных структур, фундаментальные исследования которых сейчас активно развиваются, особый интерес вызывают кластеры. Последние занимают промежуточное положение между отдельными атомами и твердыми телами и проявляют свойства, отличные от свойств тех и других. В частности, их физические характеристики существенно зависят от вида и числа входящих в них атомов, причем ослабление этой зависимости с ростом числа атомов свидетельствует о переходе материала из кластерного состояния в объемное (квантово-размерные эффекты). Среди кластеров простых веществ особое место занимают кластеры металлов (типичный пример — наночастицы золота). Пристальное внимание к ним объясняется особенностями их электронной структуры, а также относительной простотой получения.

Началом современного этапа развития физики кластеров металлов можно считать экспериментальное открытие у них в 1993 г. Оболочечной электронной структуры, которая во многом напоминает оболочечную структуру атомов. Практически одновременно с экспериментальным открытием электронных оболочек у многоатомных кластеров существование таких оболочек было подтверждено и теоретически.

В основу теоретического подхода было положено свойство валентных электронов металла покидать свои атомы (делокализовываться) и образовывать зону проводимости. Оказалось, что именно эти обобществленные электроны определяют энергетическую структуру кластера и его необычные «коллективные» свойства. В частности, делокализованные электроны в металлическом кластере влияют на характер поведения кластера в процессах взаимодействия с внешними полями. Так, в результате исследований взаимодействия кластеров металлов с электромагнитными полями, которые интенсивно проводятся в последние годы, было обнаружено, что в спектрах поглощения электромагнитной энергии наблюдаются гигантские максимумы — резонансы. Эти резонансы связаны с возбуждением коллективных колебаний электронной системы, аналогичных плазменным колебаниям электронного газа в плазме и макроскопических металлических телах. Такие колебания называют плазмонными, а резонанс — поверхностным плазмонным резонансом. Амплитуда и частотный диапазон плазмонного резонанса в кластерах отличаются от таковых в макроскопических кристаллах.

Эти частицы формируют агрегаты, соответствующий плазмонный пик смещается в сторону длинных волн или уширяется в результате диполь-дипольного взаимодействия индуцированных светом дипольных моментов частиц в агрегате. Таким образом, оптические возбуждения в агрегатах, построенных из наночастиц металла, имеют коллективную природу, в результате локальные оптические поля, действующие на металлическую частицу во фрактальном агрегате, могут значительно превышать среднее поле, что приводит к гигантски нелинейным эффектам [13].

Принципиально важно, что оптически отклик от наночастиц или их агрегатов (особенно упорядоченных существенно зависит от размера и формы частиц, межчастичного расстояния, а также от их локального диэлектрического окружения. Это дает возможность настраивать оптические параметры сенсоров.

При создании биосенсорных устройств в настоящее время используют новые уникальные технологии, в частности монослойную самосборку металлических частиц, нанолитографию, вакуумное испарение и др. Биосенсоры на основе наночастиц золота применяют в иммуноанализе, для определения нуклеотидных последовательностей. Недавно были получены рекордные показатели чувствительности (в септомолярном диапазоне) подобных

сенсоров и показана возможность регистрации спектров резонансного рассеяния от отдельных частиц. Это открывает путь к регистрации межмолекулярных взаимодействий на уровне индивидуальных молекул [14].

Уникальные оптические свойства наночастиц золота, обусловленные локализованным поверхностным плазмонным резонансом, в настоящее время широко используются в одноэлектронных транзисторах, в оптической микроскопии ближнего поля, в усиленном поверхностно комбинационно рассеянии (в том числе и на уровне отдельных молекул), в SPR-микроскопии, SPR-спектроскопии и др. [13, 14].

5. Выводы

В ходе работы был исследован химический синтез коллоидного золота и процессы, его сопровождающие. Получившийся раствор исследован на спектрофотометре — получены спектры поглощения и пропускания, наносайзере — получен график зависимости объема наночастиц от концентрации. В ходе исследований было доказано, что полученный раствор стабилен т.к. спектры пропускания и поглощения за время существенно не изменились. Вследствие измерений на наносайзере доказано, что при уменьшении концентрации уменьшается и средний объем частиц.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (контракты НК-526Р, 14.740.11.0879, 16.740.11.0030) и грантом 11-08-00267 РФФИ.

Литература

- [1] Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: Синтез, свойства и биомедицинские применения. — М.: Наука, 2008. — 318 с.
- [2] Евдокимов Ю.М., Сычов В.В. Принципы создания наноконструкций с использованием нуклеиновых кислот в качестве строительных блоков // Успехи химии. — 2008. — Т. 2. — С. 194–206.
- [3] Крутяков Ю.А., Кудринский А.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. — 2008. — Т. 77, № 3. — С. 242–265.
- [4] Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. — М.: ООО «Азбука-2000», 2006. — 156 с.
- [5] Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Щеголев С.Ю. Золотые наноструктуры с плазмонным резонансом для биомедицинских исследований // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2, № 3–4. — С. 69–86.
- [6] Пантелеев А.В., Вавулин Д.Н., Альфимов А.В., Арысланова Е.М., Чивилихин С.А. Исследование химического синтеза коллоидного золота цитратным методом // Доклады конференции «Фундаментальные основы МЭМС- и Нанотехнологий», Новосибирск. — 2012. — 281 с.
- [7] Quan-Yu Cai, Sun Hee Kim, et al. Colloidal gold nanoparticles as a blood-pool contrast // Invest. Radiol. — 2007. — V. 42. — P. 797–806.
- [8] Grieshaber D., MacKenzie R., Voros J., Reimhult E. Electrochemical Biosensors-Sensor Principles and Architectures // Sensors. — 2008. — V. 8. — P. 1400–1458.
- [9] Daniel Huang, Frank Liao, et al. Plastic-Compatible Low Resistance Printable Gold Nanoparticle Conductors for Flexible Electronics // Journal of The Electrochemical Society. — 2003. — V. 150, No. 7. — P. 412–417.
- [10] Pong B.K., Elim H. I., Jian-Xiong Chong, Wei Ji, Bernhardt L. Trout, Jim-Yang Lee Gold nanoparticles // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111, No. 17. — P. 6281–6288.
- [11] Whetten R. L., Khoury J. T., et al. Picosecond resonant two-photon ionization of cold sodium clusters // Adv. Mater. — 1996. — V. 8, No. 5. — P. 428–433.
- [12] McFarland A.D., Haynes C.L., Mirkin C. A., Van Duyne R.P., Godwin H. A. Color My Nanoworld // J. Chem. Ed. — 2004. — V. 81, No. 4. — P. 544A–B.
- [13] Liz-Marzan L. M. Metallic Janus and patchy particles // Materials Today. — 2004, February. — P. 26–31.
- [14] Rayford II C. E., Schatz G., Shuford K. Optical Properties of Gold Nanospheres // Nanoscale. — 2005. — V. 2, No. 1. — P. 27–33.