

УДК 541.18.046.7

## КОНСТРУИРОВАНИЕ ПЛАЗМОННОЙ ЛИНЕЙКИ НА ОСНОВЕ ПАРЫ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ БЫСТРОЙ КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЕЙ ЗОЛОТА

Долинный А.И.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН**119071 Москва, Ленинский проспект, 31*

Основы теории устойчивости дисперсных систем Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) были заложены в знаменитой статье Дерягина и Ландау, опубликованной 75 лет назад [1], и в вышедшей чуть позже книге Фервея и Овербека [2]. До сих пор эта теория сначала в своем классическом варианте [1, 2], а затем и в расширенном [3, 4] занимает центральное место в науке о коллоидах и оценивает стабильность коллоидов путем рассмотрения потенциальной энергии взаимодействия двух частиц. Если, как в классическом варианте, между частицами действуют только вандерваальсовы силы притяжения и электростатические силы отталкивания, которые связаны с присутствием двойных электрических слоев, формирующихся в силу тех или иных причин на границе частиц с окружающей средой, то в определенных условиях на кривой потенциальной энергии взаимодействия частиц возникают две «потенциальные ямы». Так называемая, дальняя яма отделена от бесконечно глубокой ближней ямы высоким потенциальным барьером. Существование барьера, высота которого превышает среднюю кинетическую энергию частиц, и обеспечивает стабильность лиофобных коллоидов. Изменить высоту барьера (а, следовательно, и стабильность коллоидов) можно посредством варьирования величины поверхностного электрического потенциала частиц и ионной силы дисперсионной среды. По теории ДЛФО в тот момент, когда высота барьера становится нулевой, начинается быстрая коагуляция, при которой частицы вступают в тесный контакт и слипаются.

Огромные усилия теоретиков и экспериментаторов были направлены на проверку основных выводов теории и на ее применение для объяснения резуль-

татов экспериментов по устойчивости разнообразных дисперсных систем. Развитию теории устойчивости и лучшему пониманию природы сил, действующих между частицами, должно способствовать получение полной информации о том, как формируется прямой контакт между частицами: возникает ли он сразу после их столкновения или при старении системы.

Очевидно, что расстояние между частицами в образующихся при коагуляции агрегатах должно быть малым, но ответы на вопросы: какова его величина, как оно изменяется со временем, до сих пор не получены. Причина этого понятна: отсутствуют надежные методы, позволяющие измерять расстояния в нанометровом диапазоне *in situ*. Тем не менее, в литературе было предпринято несколько попыток проведения подобных измерений. Так, с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов Вонг с коллегами [5] установили, что прямой контакт между частицами SiO<sub>2</sub> в флокулах возникает, когда коагуляция происходит вблизи изоэлектрической точки кремнезема или при высокой ионной силе раствора. Тирадо-Миранда и др. [6] оценивали расстояние между частицами полимерного латекса в агрегатах из данных по коэффициентам диффузии агрегатов. Они нашли, что две соседние микросферы полистирольного латекса находятся в тесном контакте. Эти результаты находятся в прекрасном согласии с выводом теории ДЛФО о положении первичной энергетической ямы.

В то же время в литературе имеются данные о том, что прямой контакт между частицами не формируется немедленно на начальных стадиях быстрой коагуляции. На это косвенно указывает наблюдаемая многими исследователями обратимость агрегации в условиях, когда коагулирующий агент удаляется из реакционной смеси. Френс и Овербек [7] даже ввели специальный термин «расстояние ближайшего подхода» частиц, которое должно указывать на отсутствие прямого контакта сталкивающихся частиц и которое они оценили в 0.4–1.0 нм (это примерно соответствует удвоенной толщине слоя Штерна).

Чтобы определять расстояния между частицами в агрегатах и их изменение в процессе коагуляции, необходимо иметь инструмент, который бы работал в нанометровом диапазоне длин, обладал высокой чувствительностью и не тре-

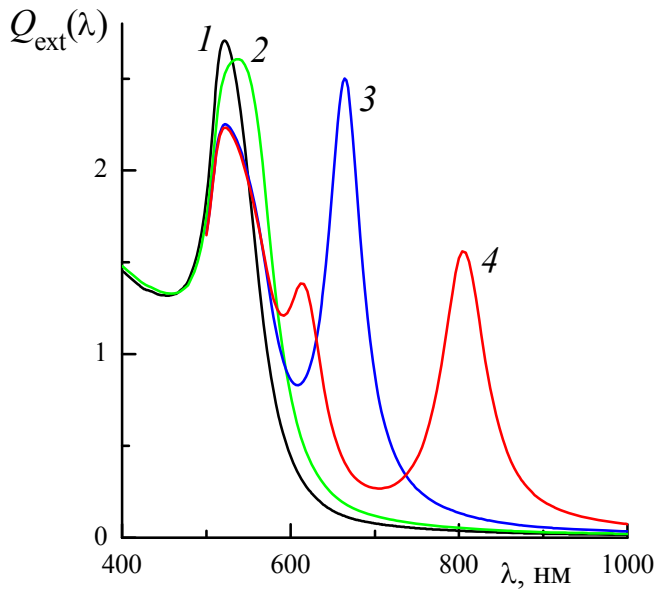
бывал дополнительной подготовки образцов (которая может исказить реальную картину). Настоящая работа и посвящена конструированию такого инструмента и его применению для определения расстояния между частицами в агрегатах, образующихся на самых ранних стадиях быстрой коагуляции.

При конструировании измерительного устройства будем исходить из того, что для исследования коагуляции весьма удобно применять методы, основанные на рассеянии или ослаблении (рассеяние+поглощение) проходящего через изучаемую систему электромагнитного излучения. Преимуществом подобных методов является то, что они, с одной стороны, позволяют непрерывно следить за протекающими процессами, а, с другой, не вносят в их ход каких-либо серьезных искажений. Весьма привлекательными для модельных исследований выглядят дисперсии благородных металлов. Связано это с тем, что их оптические свойства обусловлены плазмонным резонансом [8] (т.е. способностью свободных электронов возбуждаться под действием падающего электромагнитного поля определенных частот) и оказываются весьма чувствительными к взаимному расположению частиц [9].

Исходя из вышесказанного, мы теоретически исследовали оптические свойства димеров, сформированных из двух одинаковых сферических наночастиц золота. В рамках строгой теории рассеяния света кластерами частиц (обобщенная теория Ми [10-16]) рассчитывали спектры экстинкции димеров для различных расстояний между составляющими их частицами. Полагали, что димеры случайно ориентированы в пространстве и облучаются неполяризованным светом. Это полностью соответствует условиям проведения экспериментов по коагуляции золей. Принимали, что частицы погружены в воду. Диаметр частиц варьировали в пределах от 8 до 80 нм, а расстояние между их поверхностями - от 120 до 0.1 нм.

В качестве примеров на рис. 1 приведены рассчитанные спектры экстинкции димеров, которые образованы 40 нм частицами золота и разделены слоем дисперсионной среды толщиной 7, 0.7 и 0.2 нм (спектры 2-4, соответственно). По оси ординат отложена эффективность экстинкции,  $Q_{\text{ext}}(\lambda)$ , по оси

абсцисс – длина волны падающего света,  $\lambda$ . Рис. 1 отчетливо демонстрирует, что спектры весьма чувствительны к расстоянию между частицами: чем меньше расстояние, тем большие изменения они претерпевают из-за взаимного влияния индивидуальных частиц.



**Рис. 1.** Рассчитанные спектры экстинкции для пар сцепленных 40 нм частиц золота. Расстояние между поверхностями наночастиц:  $\infty$  (1), 7 (2), 0.7 (3) и 0.2 нм (4)

Для удобства анализа полученных данных выделим три диапазона межчастичных расстояний (большие, средние и короткие) в димере, каждому из которых соответствует свой вид спектра. Для первого диапазона (большие расстояния) в спектрах димеров наблюдается единственный плазмонный пик (спектр 2 на рис. 1). Его положение и ширина слабо отличаются от таковых для одиночной частицы (спектр 1). Если в указанном диапазоне частицы сближаются, то имеет место экспоненциальный рост длины волны плазмонного пика для димера,  $\lambda_{p1}$ , относительно таковой для изолированной частицы,  $\lambda_0$ :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda_{p1} - \lambda_0}{\lambda_0} = a \exp\left(-\frac{x}{\tau}\right), \quad (1)$$

где  $x = s/D$ ,  $s$  – расстояние между поверхностями частиц,  $D$  – диаметр частиц. Отметим, что параметр затухания  $\tau \approx 0.19$  при  $D < 50$  нм, тогда как величина  $a$  сильно изменяется с размером частиц [16].

В среднем диапазоне расстояний между частицами ( $0.02 < s/D < (s/D)_{\text{split}}$ ) в спектрах присутствуют два пика:  $\lambda_{p1}$  и  $\lambda_{p2}$  (спектр 3 на рис. 1), которые отражают возбуждение колебаний свободных электронов в паре сцепленных частиц

вдоль и перпендикулярно оси, проходящей через их центры. Сдвиг второго пика как функция ширины зазора описывается уравнением (рис. 2):

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = a_0 + a_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right), \quad (2)$$

где параметры  $a_1$  ( $= 0.352$ ) и  $t_1$  ( $= 0.032$ ) остаются постоянными, а  $a_0$  растет практически линейно с размером частиц (рис. 3).

На коротких расстояниях, составляющих малые доли размера частиц ( $s/D < 0.02$ ), в спектре димера появляется третий пик  $\lambda_{p3}$  (спектр 4 на рис. 1). Теперь сдвиг второго пика  $\lambda_{p2}$  еще сильнее зависит от величины  $s$  и может быть описан суммой двух экспоненциальных функций (рис. 2):

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = a_0 + a_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right), \quad (3)$$

где  $t_2 = 0.004$  и  $a_2 = 0.643$ . Обнаруженное постоянство коэффициентов в описании сдвига второго пика для второго и третьего диапазонов межчастичных расстояний означает, что для частиц различного размера скорректированные на величину  $a_0$  относительные сдвиги плазмонной полосы могут быть представлены единой кривой (рис. 2).

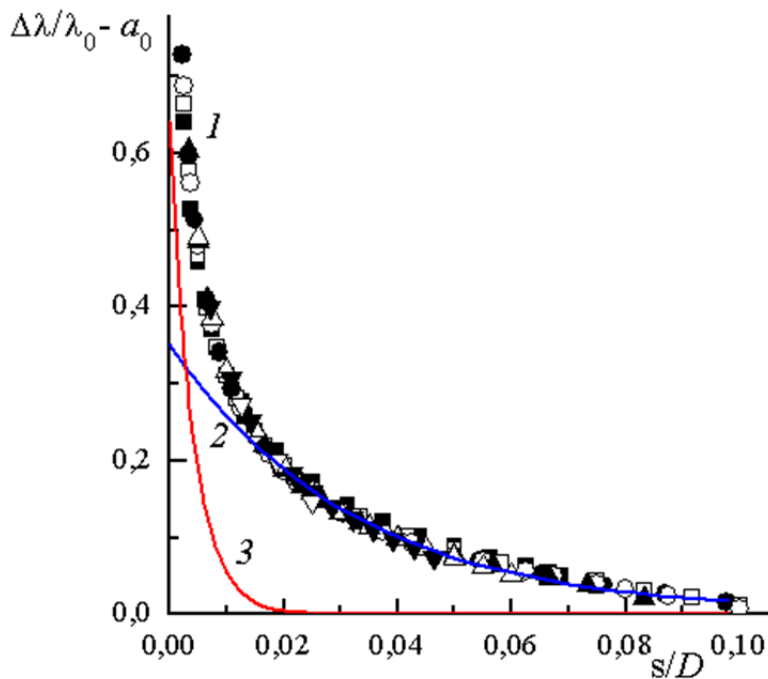


Рис. 2. Универсальная зависимость разности  $\Delta\lambda/\lambda_0 - a_0$  от приведенного расстояния между поверхностями частиц, построенная на основании результатов расчетов спектров экстинкции пар сцепленных 8-80 нм частиц золота в воде. Непрерывные кривые на рисунке соответствуют второму и третьему слагаемым в правой части уравнения (3).

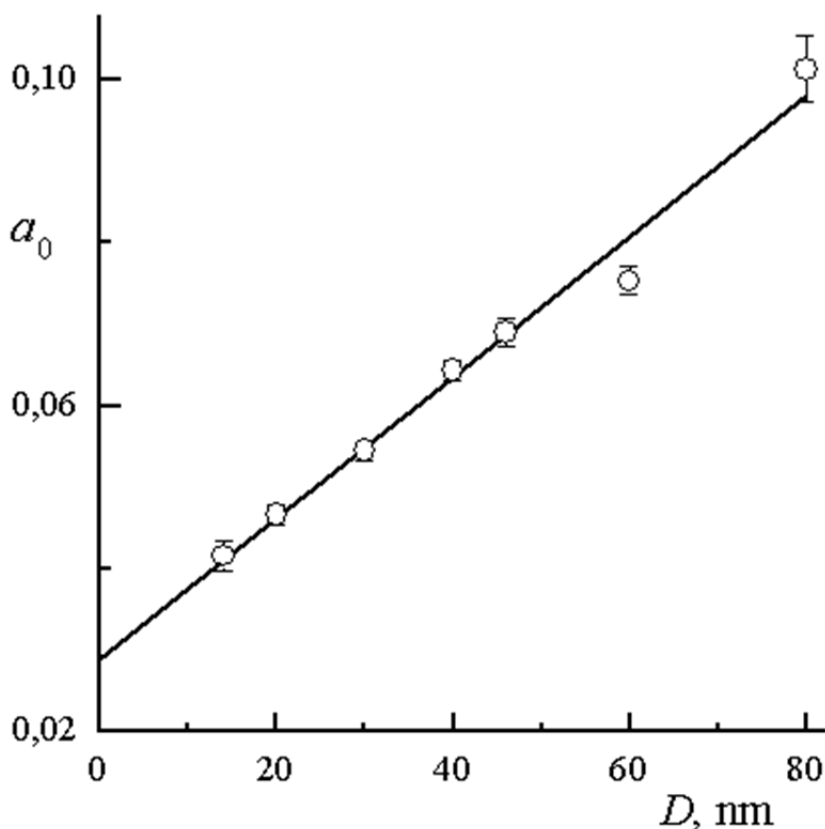


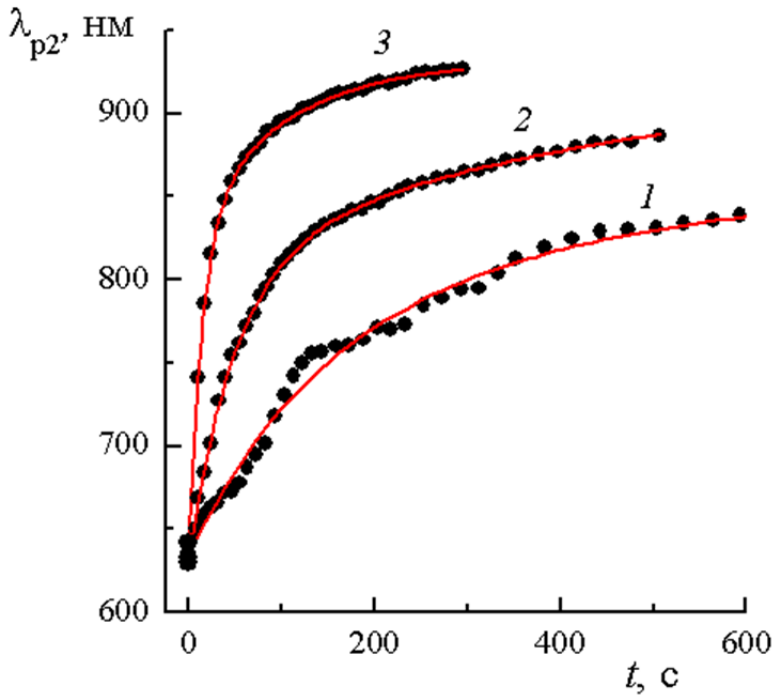
Рис. 3. Свободный член в правой части уравнений (2) и (3) как функция размеров сцепленных наночастиц в димере.

Построенная на рис. 2 зависимость представляет собой «плазмонную линейку», которая связывает относительный сдвиг плазмонного резонанса димеров с взаимным расположением золотых наночастиц. С ее помощью можно на основании измерений длин волн, соответствующих положению пиков плазмонного резонанса в спектрах поглощения индивидуальных частиц и димера (положение продольного пика), оценить их взаимное расположение. По рис. 2 легко проследить, что чем ниже величина  $x = s/D$ , тем сильнее сдвиг продольной полосы плазмонного резонанса димера относительно таковой для изолированной частицы. Другими словами, если ширину зазора между частицами поддерживать фиксированной, а варьировать размер частиц, то сдвиг полосы плазмонного резонанса в спектрах частиц большего размера оказывается сильнее. Универсальность приведенной плазмонной линейки позволяет использовать ее для изучения межчастичного расстояния в сцепленной паре частиц различного размера.

Применим теперь сконструированную плазмонную линейку к исследованию конкретной системы. Используем синтезированный по методу Френса [17]

гидрозоль золота с 46 нм частицами, стабилизированными цитрат-ионами. Коагуляцию наночастиц инициируем индифферентным электролитом (хлорид натрия). Концентрация соли в золях составляла 75 mM, что заметно превосходит его критическую концентрацию коагуляции. В таких условиях, согласно теории ДЛФО, потенциальный барьер подавляется, и индивидуальные частицы должны слипаться при каждом столкновении. Мониторинг коагуляции осуществляли методом спектрофотометрии в области появления полос поглощения наночастиц золота. Оптические спектры зольей регистрировали на спектрофотометре Agilent UV-Vis, который позволяет через короткие промежутки времени (7-10 с) фиксировать ослабление падающего излучения одновременно для длин волн из интервала 300 - 1100 нм с шагом 1 нм. По измеренным спектрам можно проследить [см. 18], что оптические свойства агрегатов существенным образом изменяются в процессе коагуляции: развивается второй плазмонный пик, его положение постепенно смещается в сторону больших длин волн, а его интенсивность сначала растет, проходит через максимум и падает.

Интерпретация экспериментальных спектров экстинкции является исключительно сложной задачей, поскольку для этого необходимо обладать полной информацией о концентрации каждого типа кластеров, а также их оптических свойствах в момент проведения измерений. Упростим ситуацию. Сведем ее к рассмотрению димеров. Будем тестировать самые ранние стадии процесса, когда основной вклад в экстинкцию скоагулированных зольей вносят димеры. Подробное описание того, как из общего спектра экстинкции исключали вклады от тримеров, тетрамеров и частиц большего размера, можно найти в работе [18]. Там же было доказано, что на самых ранних стадиях процесса коагуляция золотых наночастиц, инициируемая индифферентным электролитом (NaCl), может рассматриваться как бимолекулярная реакция.



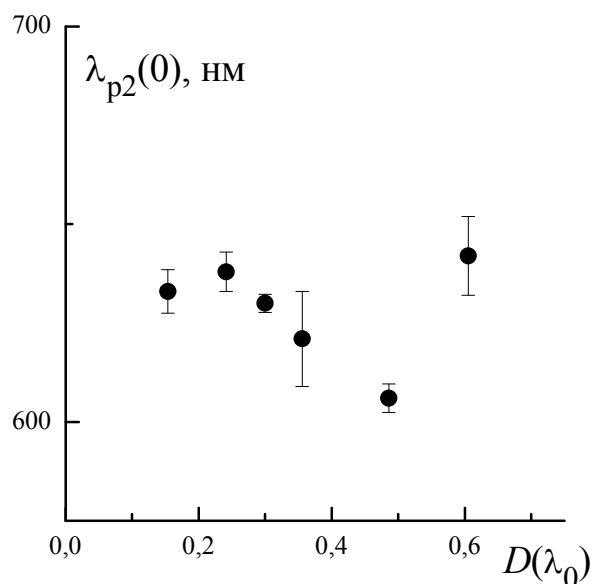
**Рис. 4.** Кинетика изменения положения второго плазмонного пика,  $\lambda_{p2}$ , в процессе коагуляции золь золота с концентрацией частиц  $N_0 = 0.66 \times 10^{10}$  (1),  $1.29 \times 10^{10}$  (2) и  $2.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$  (3). Сплошные кривые на рисунке соответствуют сглаживанию экспериментальных данных посредством уравнения (4).

Тщательный анализ кинетики изменения положения второго плазмонного пика показал, что экспериментальные данные  $\lambda_{p2}(t)$  хорошо сглаживаются при помощи функций типа (рис. 4):

$$\lambda_{p2}(t) = y_0 + a_1(1 - \exp(-t/t_1)) + a_2(1 - \exp(-t/t_2)), \quad (4)$$

где  $y_0$ ,  $a_i$  и  $t_i$  – параметры сглаживания. Соответствующие моменту времени  $t = 0$  значения  $y_0$  относили к положению продольного пика плазмонного резонанса димеров, которые возникают при столкновении индивидуальных частиц. Из приведенных на рис. 5 данных следует, что при концентрациях золя  $N_0 \approx (0.6-2.5) \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$  соответствующий димерам пик  $\lambda_{p2}(0)$  оказывается в интервале длин волн  $628 \pm 13 \text{ нм}$ . Используя значения  $\lambda_{p2}(0) (= 628 \pm 13 \text{ нм})$  и «плазмонную линейку», приведенную на рис. 2, находим, что расстояние между 46 нм частицами золота в димерах, которые образуются на ранних стадиях коагуляции золь, составляет 1.3-2.0 нм.





**Рис. 5.** Зависимость положения второго пика для димеров в момент времени  $t = 0$ ,  $\lambda_{p2}(0)$ , которое оценивалось с помощью кривых сглаживания на рис. 4, от концентрации наночастиц в золе, представленной оптической плотностью первого пика в момент времени  $t = 0$ .

Насколько мне известно, подобные измерения на начальных стадиях быстрой коагуляции коллоидов (стадии димеризации) не были проведены до настоящего времени. Полученные данные действительно подтверждают то, что прямой контакт между двумя наночастицами золота не возникает немедленно при их столкновении. Причем не только поверхности частиц, но даже имеющиеся адсорбционные слои (толщина адсорбционных слоев цитрат-ионов составляет приблизительно 0.5 нм) не находятся в прямом контакте. Данный факт следует учитывать при оценке стабильности золей на основании диаграмм потенциальной энергии двух взаимодействующих частиц.

### Литература

1. Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 802; Derjaguin B.V., Landau L.D. // Acta physicochim. URSS. 1941. V. 14. P. 633,
2. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. New York: Elsevier, 1948.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
4. Minor M., van Leeuwen H.P. In: Fundamentals of Interface and Colloid Science. Lyklema J., Ed. V. IV. Chapter IV. Amsterdam: Elsevier, 2005.

5. Wong K., Cabane B., Duplessix R. // *J. Colloid Interface Sci.* 1988. V. 123. P. 466.
6. Tirado-Miranda M., Schmitt A., Callejas-Fernandez J., Fernandez-Barbero A. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 9251.
7. Frens G., Overbeek J.Th.G. // *J. Colloid Interface Sci.* 1972. V. 38. P. 376.
8. Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley: New York, 1983.
9. Quinten. M. *Optical Properties of Nanoparticle Systems*; Wiley-VCH Verlag & Co. KgaA: Singapore, 2011.
10. Xu Y.-l. // *Appl. Opt.* 1995. V. 34. P. 4573.
11. Xu Y.-l. // *Appl. Opt.* 1997. V. 36. P. 9496.
12. Xu Y.-l., Wang R. T. // *Phys. Rev. E* 1998. V. 58. P. 3931.
13. Xu Y.-l., Khlebtsov N.G. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2003. V. 79–80. P. 1121.
14. Mishchenko M.I., Videen G., Babenko V.A., Khlebtsov N.G., Wriedt Th. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2004. V. 88, P. 357.
15. Marhaba S., Bachelier G., Bonnet C., Broyer M., Cottancin E., Grillet N., Lermel J., Vialle J.-L., Pellarin M. // *J. Phys. Chem. C* 2009. V. 113. P. 4349.
16. Dolinnyi A.I. // *J. Phys. Chem. C* 2015. V. 119. P. 4990-5001.
17. Frens G. // *Nature Phys. Sci.* 1973. V. 241. P. 20-22.
18. Долинный А.И. // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. С. 611.