

**FOTOCHEMICZNA SYNTEZA
NANOCZĄSTEK SREBRA I ZŁOTA**

**PHOTOCHEMICAL SYNTHESIS
OF SILVER AND GOLD NANOPARTICLES**

Jan Krajczewski*, Andrzej Kudelski

*Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: jkrajczewski@chem.uw.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Wybrane właściwości i zastosowanie nanocząstek srebrnych i złotych
2. Chemiczne metody syntezy nanocząstek srebra i złota
3. Metody wykorzystujące ablację laserową
4. Fotochemiczne metody syntezy nanocząstek Ag i Au
 - 4.1. Fotochemiczna redukcja soli Ag lub Au
 - 4.2. Przekształcanie nanocząstek za pomocą rezonansu plazmonowego
 - 4.3. Metoda zarodkowa kontrolowana za pomocą rezonansu plazmonowego

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Jan Krajczewski urodził się w Warszawie w 1989 roku. W 2013 roku ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, broniąc pracę pt: „Wytwarzanie sferycznych, pustych w środku nanocząstek Au i zastosowanie ich jako ramanowskich sensorów pH”. Następnie podjął studia doktoranckie pod opieką dr hab. Andrzeja Kudelskiego. Jego aktualne zainteresowania badawcze to synteza anizotropowych nanocząstek srebra i złota, w tym uruchamiana przez rezonans plazmonowy oraz powierzchniowo-wzmocniona spektroskopia Ramana (SERS).

Dr hab. Andrzej Kudelski ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Warszawskim w roku 1990. W tym samym roku podjął pracę w Zakładzie Chemii Fizycznej UW. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w roku 1996. W latach 1998–1999 i 2002–2003 odbył staże podoktorskie w Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (Niemcy), w grupie profesora Gerharda Ertla. W 2004 roku uzyskał stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych po przedstawieniu rozprawy na temat: „Analiza struktur monowarstw podstawionych tioli typu HS-(CH₂)₂-X na podłożach Ag, Au i Cu”. Jego aktualne zainteresowania naukowe dotyczą między innymi powierzchniowo-wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS), uruchamianej przez rezonans plazmonowy syntezy nanostruktur ze srebra oraz syntezy różnego rodzaju nanorezonatorów do ramanowskiej analizy powierzchni.

ABSTRACT

The activity in nanotechnology has recently increased enormously. This is due to numerous possible applications of nanomaterials in catalysis, optics, electronics, and even health protection. Many applications of silver and gold nanoparticles are possible because of their plasmonic properties. As an example of the plasmonic application of Au and Ag metal nanoparticles one can mention construction of devices for light concentration at the nanometer scale. Such deep-subwavelength optical energy concentrators are used, for example, in surface-enhanced Raman scattering (SERS) to increase the Raman signal by even 10 orders of magnitude, thus facilitating the optical identification of single molecules. Large increase in local field intensity also strongly enhances nonlinear scattering, which can be potentially useful for optical signal processing. In this article we review photochemical synthesis of silver and gold nanoparticles, especially those methods of synthesis which are driven by surface plasmon resonance (SPR) excited in Ag and Au nanoparticles. The most important step of the SPR-driven synthesis of nanoparticles is photocatalytical reduction of metal ions which occurs preferentially at such places of the nanoparticles, at which strong surface plasmons are excited (for example corners, etches). Therefore, during the growth of the nanoparticle, its anisotropy may increase. If the SPR of the seed particles is not excited – due to either the absence of photostimulation or a mismatch between the excitation wavelength and the SPR of the seeds – the deposition of metal does not occur. Therefore, SPR of nanoparticles may be also responsible for wavelength controlled size effects in the synthesis: as the nanoparticles grow and their SPRs shift from the excitation wavelength, the nanoparticles absorb less light and their growth slows. This allows for synthesis of very homogeneous samples of nanoparticles, which may be applied, for example, in various plasmonic sensors.

Keywords: plasmon-driven synthesis of nanomaterials, anisotropic metal nanoclusters, light concentration at the nanometer scale

Słowa kluczowe: uruchamiana przez rezonans plazmonowy synteza nanomateriałów, anizotropowe nanocząstki metali, nanorezonatory elektromagnetyczne

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DDA	– dyskretne przybliżenie dipolowe (ang. <i>discrete dipole approximation</i>)
SERS	– powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana (ang. <i>surface enhanced Raman scattering</i>)
TEM	– transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. <i>transmission electron microscope</i>)
Nd:YAG laser	– laser neodymowy
UV-Vis	– promieniowanie nadfioletowe i widzialne
UV-A	– promieniowanie ultrafioletowe o długości w zakresie 315–400 nm
Core-shell	– nanocząstki typu rdzeń–otoczka
M, Mt	– schematyczny zapis metali w przypadku nanocząstek typu rdzeń–otoczka
SDS	– dodecylosiarczan sodu
PVP	– poliwinylpirolidon
CTAB	– bromek cetylotrimetyloamoniowy
BSPP	– bis(<i>p</i> -sulfonatofenylo)fenylofosfina
I-2959	– fotoczułacz (1-[4-(2-hydroksyetyloksy)-fenylo]-2-hydroksy-2-metylo-1-propan-1-on

WPROWADZENIE

Nanocząstki srebra i złota są jednymi z najważniejszych nanomateriałów. Już w starożytności nanocząstki Ag i Au były stosowane do barwienia szkła i wyrobów ceramicznych. Obecnie są one szeroko stosowane do konstrukcji wielu czujników analitycznych (szczególnie do zastosowań medycznych) i jako środek przeciwbakteryjny i przeciwgrzybiczny. W niniejszej pracy przedstawiono różne metody syntezy nanocząstek Ag i Au. Szczególny nacisk został położony na metody fotochemiczne. Wśród metod fotochemicznych najbardziej istotne są metody wykorzystujące rezonans plazmonowy. W metodach tych wykorzystuje się preferencyjne fotochemiczne osadzanie metalu na tych miejscach nanoukładu, na których występuje największe wzmocnienie natężenia pola elektrycznego padającej wiązki promieniowania elektromagnetycznego. Fotokatalityczne osadzanie metalu na nanocząstce zachodzi zdecydowanie bardziej efektywnie gdy wzbudzone są w niej plazmony powierzchniowe. Jeśli próbka nie jest naświetlana, lub też użyte promieniowanie nie wzbudza plazmonów powierzchniowych, proces fotokatalitycznego osadzania metalu może zostać całkowicie zahamowany. Jak wspomniano powyżej osadzanie metalu przebiega w sposób najbardziej efektywny na tych powierzchniach nanocząstki, na których następuje najsilniejszy wzrost natężenia pola elektromagnetycznego. Są to zazwyczaj te części nanocząstki, które mają największą krzywiznę powierzchni. Tak więc, podczas wzrostu nanocząstki, preferencyjnie zachowywane są „ostre” wierzchołki i krawędzie. Wzrost nanocząstki powoduje zmianę częstości promieniowania elektromagnetycznego, dla którego otrzymuje się najsilniejszy rezonans plazmonowy. Z tego powodu, po osiągnięciu przez nanocząstkę pewnej optymalnej wielkości, absorpcja promieniowania przez nanocząstkę zaczyna się zmniejszać i dalszy jej wzrost zostaje zahamowany. Dzięki temu efektowi nanocząstki otrzymane przy użyciu promieniowania monochromatycznego często wykazują bardzo powtarzalny kształt i małą dyspersję rozmiarów. Przedstawione w niniejszej pracy fotochemiczne metody syntezy nanocząstek są więc oceniane jako jedne z najbardziej obiecujących metod syntezy materiałów do układów plazmonicznych.

1. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE NANOCZĄSTEK SREBRNYCH I ZŁOTYCH

Nanocząstki srebra i złota były stosowane już od starożytności do barwienia szkła i wyrobów ceramicznych. Aż do połowy XIX wieku nie rozumiano mechanizmu procesu pojawiania się barwy w wyniku rozkładu soli złota i srebra [1], jednak proces ten był szeroko stosowany; i tak w średniowiecznym szkłe zabarwionym na kolor czerwony można znaleźć nanocząstki złota o średnicy około 20 nm, w szkłe różowym o średnicy około 30 nm, zaś w szkłe pomarańczowym nanocząstki o średnicy około 80 nm. Barwione w ten sposób szkło wykorzystywano między innymi do konstrukcji witraży czy też luksusowych użytkowych wyrobów szkła-

nych. Warto podkreślić, że taki sposób barwienia szkła okazał się bardzo trwały, co pozwala nawet dzisiaj cieszyć się pięknymi żywymi barwami wielu średniowiecznych (a nawet starożytnych) szklanych dzieł sztuki (patrz Rysunek 1 przedstawiający witraż z kościoła Varennes-Jarcy we Francji).



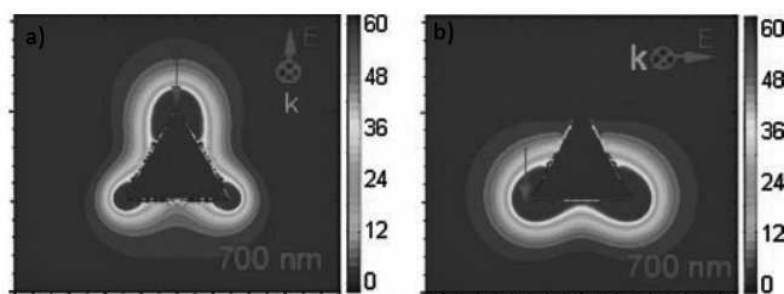
Rysunek 1. Barwiony nanocząstkami złota witraż z kościoła Varennes-Jarcy we Francji (pierwsza połowa XIII wieku). Źródło: <http://commons.wikimedia.org>

Figure 1. Gold nanoparticles colored stained-glass of the church in Varennes-Jarcy in France (first half of the thirteenth century). Source: <http://commons.wikimedia.org>

Kolor nanocząstek srebra i złota wynika z ich specyficznego oddziaływania ze światłem. Zmienne pole elektryczne z fali świetlnej oddziałuje z nanocząstkami Au i Ag wchodząc w interakcję ze swobodnymi elektronami z pasma przewodnictwa wzbudzając oscylacje tak zwanej plazmy elektronowej (kwant oscylacji plazmy nazywamy plazmonem). Plazmony mają ogromne znaczenie w optyce metali. To właśnie one odpowiedzialne są za intensywne barwy nanocząstek Au i Ag. Na przykład, nanocząstki złota o średnicy 30 nm wykazują silną ekstynkcję światła widzialnego o długości fali 450 nm, dzięki czemu nanocząstki te posiadają wyrazistą czerwoną barwę w świetle przechodzącym. Ekstynkcja światła (tj. osłabienie strumienia światła przechodzącego przez ośrodek w wyniku absorpcji i rozpraszania) nanocząstek metalicznych silnie zależy od ich rozmiaru (średnicy w przypadku nanocząstek kulistych), a także geometrii (kształtu) nanocząstek oraz materiału, z którego są wykonane. Inny kolor będą miały nanocząstki srebra i złota o takim samym kształcie i rozmiarze, inne kolory będą posiadały kuliste nanocząstki złota o różnej średnicy, kuliste nanocząstki złota (lub srebra) będą miały także inny kolor niż nanocząstki trójkątne wykonane z tego samego materiału.

Bardzo istotną z praktycznego punktu widzenia implikacją specyficznego sposobu oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z nanocząstkami Ag i Au jest lokalne występowanie znacznego wzmocnienia natężenia pola elektromagnetycznego w pobliżu oświetlanych nanocząstek. Dla promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego nanocząstki Au i Ag mogą bowiem pełnić rolę nanorezonatorów. Nanorezonatory mają największą efektywność pracy, gdy część rzeczywista przenikalności elektrycznej metalu jest równa ujemnej podwojonej wartości przenikalności elektrycznej otoczenia, zaś część urojona przenikalności elektrycznej metalu (odpowiedzialna za straty energii podczas oscylacji plazmy elektronowej) jest bliska zeru.

Dla anizotropowych nanocząstek srebra/złota rozkład wzmocnienia natężenia pola elektromagnetycznego wokół nanocząstki jest silnie niejednorodny. Największy wzrost natężenia pola elektromagnetycznego zachodzi na ostrych krawędziach nanostruktur. Zjawisko to ilustruje Rysunek 2 przedstawiający obliczony metodą DDA (ang. *discrete dipole approximation*) rozkład natężenia pola elektromagnetycznego wokół srebrnego nanotrójkąta [2]. W przypadku aglomeratów nanocząstek bardzo duży wzrost natężenia pola elektromagnetycznego obserwowany jest również w szczelinach między nanoziarnami metalu.



Rysunek 2. Rozkład pola elektromagnetycznego wokół nanotrójkąta srebra o długości krawędzi 60 nm i grubości 12 nm oświetlonego promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali 700 nm. a) i b) przedstawiają wyniki obliczeń dla dwóch różnych (zaznaczonych na rysunkach) polaryzacji pola elektrycznego. Przedrukowano zezwoleniem z E. Hao, G.C. Schatz, J. Chem. Phys., 2004, **120**, 657. Prawa autorskie (2003) należą do American Institute of Physics

Figure 2. The electromagnetic field distribution around the silver nanoprism with edge length of 60 nm and a thickness of 12 nm illuminated by electromagnetic radiation with wavelength of 700 nm. a) and b) show the results of calculations for two different (indicated in the drawings) polarities of the electric field. Reprinted with permission from E. Hao, G.C. Schatz, J. Chem. Phys., 2004, **120**, 657. Copyright 2003 American Institute of Physics

Lokalne wzmacnianie przez nanoukłady Ag i Au natężenia pola elektromagnetycznego jest bardzo istotne w wielu praktycznych zastosowaniach tych nanomateriałów. Na przykład nanocząstki Ag/Au stosuje się jako nanorezonatory do wzmacniania efektywności wielu różnego rodzaju zjawisk optycznych, takich jak rozpraszanie ramanowskie [3-5], rozpraszanie hiperramanowskie [6-9], generowanie drugiej harmonicznej [4, 10, 11] czy też wzmacnianie fluorescencji [12-17].

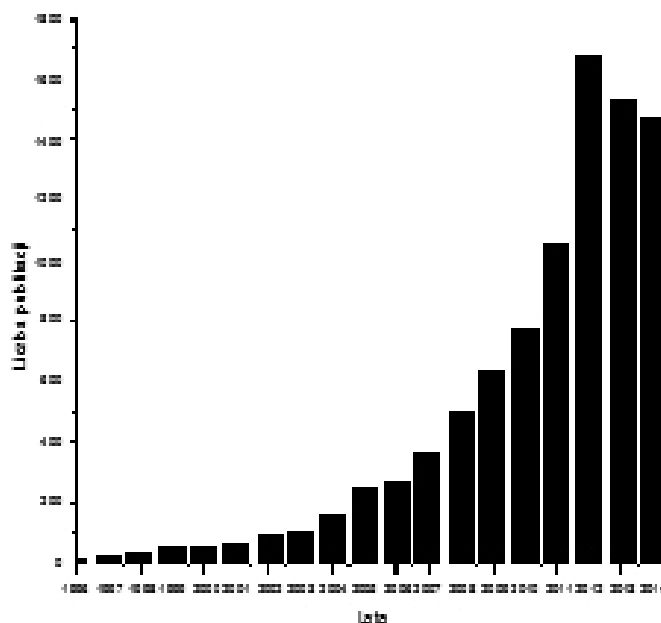
Układy takie mogą również wzmacniać procesy optyczne zachodzące z zastosowaniem promieniowania podczerwonego (na przykład absorpcję tego promieniowania [3, 18]). Najważniejszym z praktycznego punktu widzenia zastosowaniem nanorezonatorów Au i Ag jest ich wykorzystanie do wzmacniania efektywności rozpraszania ramanowskiego. Ze względów historycznych wzmacniana przez nanorezonatory spektroskopia ramanowska nazywa się spektroskopią SERS (co jest akronimem od nazwy angielskiej: surface enhanced Raman scattering, czyli powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana) [3–5]. Klasyczne rozpraszanie ramanowskie jest zjawiskiem bardzo mało efektywnym. Typowa wartość przekroju czynnego na rozproszenie ramanowskie wynosi około $10\text{--}29\text{ cm}^2$ na molekułę, podczas gdy typowe wartości przekroju czynnego na absorpcję w ultrafiolecie i podczerwieni wynoszą odpowiednio około $10\text{--}18$ i $10\text{--}21\text{ cm}^2$ na molekułę [3]. W przypadku zastosowania nanorezonatorów uśredniona efektywność rozpraszania ramanowskiego może wzrosnąć o 6–7 rzędów wielkości [3], co pozwala uzyskać widma SERS nawet gdy w próbce znajduje się pojedyncza molekuła analitu (tzw. *single molecule detection*). Metoda SERS charakteryzuje się więc bardzo niskim poziomem detekcji. Pozwala to na prowadzenie analiz próbek biologicznych przy bardzo niskich stężeniach analitów, jakie niekiedy naturalnie występują w komórkach. W literaturze opisano na przykład rejestrację widm SERS adeniny adsorbowanej z roztworu o stężeniu $10^{-8}\text{ mol dm}^{-3}$ [19]. Opisano także przykłady zastosowania nanocząstek srebra jako podłoża aktywnych w SERS do prowadzenia identyfikacji narkotyków z grupy fenyloetyloamin [20], a także substancji stosowanych jako niedozwolony doping w sporcie [21]. Interesującym przykładem zastosowania spektroskopii SERS jest analiza pojedynczych komórek bakteryjnych [22]. W niektórych przypadkach jest nawet możliwe rozróżnienie poszczególnych typów bakterii na podstawie widma SERS. Każdy rodzaj bakterii ma bowiem nieco inny skład białek wchodzących w skład błony komórkowej, co powoduje, że każdy rodzaj bakterii ma niepowtarzalne widmo SERS, swoisty odcisk palca.

Podjmuje się także próby konstrukcji nanoczuJNIKÓW SERS do pomiarów pH [22–24], czy też stężenia jonów metali ciężkich takich jak rtęć [25, 26]. Czujniki takie składają się z nanocząstki metalu szlachetnego pokrytej molekułami tzw. reportera ramanowskiego. Reporter ramanowski musi silnie wiązać się z powierzchnią nanocząstki, dawać intensywne widmo SERS, a także być czułym na warunki środowiska, które go otacza. Przykładowo, skonstruowano ramanowski czujnik pH w oparciu o molekuły kwasu para-merkaptobenzoesowego, którego stopień dysocjacji, a przez to również mierzone widmo SERS, zależy od pH otoczenia.

NanoczuJNIK SERS oparty na kwasie merkaptobenzoesowym związanym z powierzchnią nanocząstki metalicznej trwałym wiązaniem metal–siarka z powodzeniem wprowadzono do żywej komórki zwierzęcej [22]. Wykorzystując taki nanoczuJNIK udało się wykonać mapowanie ramanowskie rozkładu pH w komórce.

Ze względu na rezonans plazmonów powierzchniowych występujących w nanocząstkach metali szlachetnych nanocząstki takie znalazły się w kręgu zainte-

resowań naukowców zajmujących się fotowoltaiką [27]. Dodatek nanocząstek srebra do nanowłókien krzemu, z którego zbudowane jest fotoogniwo, powoduje znaczący wzrost absorpcji i rozproszenia światła. Skutkuje to zwiększeniem wydajności kwantowej fotoogniwa, zwłaszcza przy krótszych długościach fali światła.



Rysunek 3. Wykres przedstawiający wzrost zainteresowania tematyką nanocząstek srebra na przestrzeni lat. Wyszukane publikację w tytule zawierały zwrot „silver nanoparticl*”. Dane pochodzą z portalu Web of Knowledge

Figure 3. Graph showing increased interest in the subject of silver nanoparticles over the years. The number of publications containing in the title the term „silver nanoparticl*”. The data comes from the Web of Knowledge

Poza zastosowaniami wykorzystującymi rezonans plazmonowy nanocząstki Ag i Au są szeroko stosowane do wielu innych celów. Jedną z najczęściej obecnie wykorzystywanych cech nanocząstek srebra są ich właściwości bakteriobójcze. Mechanizm antybakteryjnych właściwości nanocząstek tłumaczy się między innymi przyczepianiem się nanocząstek do błony komórkowej bakterii, gdzie wiążą się one z białkami powierzchniowymi bakterii. Skutkuje to unieruchomieniem bakterii, a także zaburzeniem jej funkcji życiowych, co powoduje śmierć komórki bakteryjnej [28, 29]. Właściwości antybakteryjne czynią z nanosrebra jeden z najczęściej obecnie stosowanych nanomateriałów [30]. Produkty zawierające nanocząstki srebra to między innymi: ubrania, filtry wody, deski do krojenia, antybakteryjne spreje, kosmetyki, suplementy diety, skarpety, klawiatury komputerów, czy też zabawki dla dzieci. Z powodu bardzo wielu praktycznych zastosowań tematyką nanocząstek srebra zajmuje się coraz więcej badaczy z całego świata. Dzięki temu obserwuje się

dynamiczny wzrost liczby publikacji o nanocząstkach Ag i Au. Rysunek 3 ilustruje wzrost zainteresowania badaczy tą tematyką. Za pomocą słupków pokazano liczbę publikacji wydanych w poszczególnych latach, które w tytule zawierały zwrot „silver nanoparticl*”.

W niniejszej pracy przedstawimy różne metody syntezy nanocząstek Ag i Au, w tym metody fotochemiczne. Szczególny nacisk zostanie położony na metody, w których rozmiar i kształt finalnie uzyskiwanych nanocząstek kontrolowany jest przez wzbudzany w nanocząstkach rezonans plazmonowy.

2. CHEMICZNE METODY SYNTEZY NANOCZĄSTEK SREBRA I ŻŁOTA

W celu przeprowadzenia chemicznej syntezy nanocząstek srebra lub złota potrzebne jest źródło jonów metalu (najczęściej korzysta się z azotanu srebra w przypadku syntezy nanocząstek Ag i kwasu tetrachlorozłotowego w przypadku syntezy nanocząstek Au), reduktor, który zredukuje jony srebra/złota obecne w roztworze do metalicznej postaci, oraz stabilizator, który będzie otaczał wytworzone nanocząstki zapobiegając ich agregacji i późniejszemu strąceniu. W niektórych przypadkach jedna substancja pełni rolę zarówno reduktora jak też stabilizatora.

Jedną z najczęściej wykorzystywanych metod syntezy nanocząstek Au jest opisana w 1951 roku metoda Turkevicha [31]. Polega ona na redukcji wodnego roztworu kwasu tetrachlorozłotowego (HAuCl_4) przez roztwór cytrynianu sodu. Na zimno cytrynian sodu nie jest w stanie zredukować kwasu tetrachlorozłotowego do metalicznego złota, reakcja zachodzi dopiero po doprowadzeniu roztworu reakcyjnego do wrzenia. Mieszanina reakcyjna przyjmuje wtedy barwę czerwoną charakterystyczną dla nanocząstek Au. W ten sposób można otrzymać także nanocząstki Ag, z tą różnicą, że sporządza się wodny roztwór azotanu srebra. Po redukcji soli srebra pojawia się szaro-zielone zabarwienie wskazujące na powstanie nanocząstek Ag. W metodzie Turkevicha jony cytrynianowe pełnią dwie role: reduktora, a także stabilizatora. Otrzymuje się nanocząstki kuliste, o średniej wielkości 60–80 nm.

W celu syntezy nanocząstek Ag o mniejszej średnicy korzysta się zazwyczaj z metody borowodorkowej opisanej po raz pierwszy w roku 1982 przez Lee i Meisela [32]. Polega ona na redukcji azotanu srebra do metalicznego srebra pod wpływem borowodorku sodu (NaBH_4). Reakcję zazwyczaj prowadzi się w obecności stabilizatora (na przykład alkoholu poliwinylowego, jonów cytrynianowych). Mieszanina reakcyjna nie musi być podgrzewana (w wielu przypadkach reakcja jest nawet przeprowadzana w temperaturze bliskiej temperatury zamarzania wody). Reakcja redukcji jest szybka, po wkropleniu roztworu borowodorku mieszanina reakcyjna praktycznie od razu przyjmuje żółtawą barwę. Typowa wielkość utworzonych nanocząstek srebra to 3–8 nm. Z powodzeniem można zastąpić borowodorek sodu roztworem hydrazyny.

Nanocząstki srebra i złota można także syntezować w rozpuszczalnikach organicznych, na przykład w glikolu etylenowym. W metodzie tej roztwór związku sre-

bra lub złota w glikolu etylenowym doprowadza się do wrzenia (w około 197°C). W tych warunkach glikol jest w stanie zredukować wiele związków metali, w wyniku czego można otrzymać nanocząstki złota, srebra, a także platyny czy też palladu [33]. Tak uzyskane nanocząstki metali stabilizuje się następnie roztworem poliwinylpirolidonu.

Syntezę nanocząstek srebra o innym kształcie niż kula można przeprowadzić używając stabilizatorów silnie blokujących wzrost pewnych ścian krystalograficznych, co prowadzi do silnej preferencji wzrostu innych ścian nanokryształu. Używa się również matryc (w postaci ustrukturyzowanej cieczy) utworzonych z miceli związków amfifilowych, czyli detergentów. Związki amfifilowe składają się z dwóch części: hydrofilowej i hydrofobowej. W roztworach wodnych po przekroczeniu określone stężenia zwanego stężeniem micelizacji związki te tworzą micelle. W micelach hydrofobowe końce molekuł są zwrócone do środka miceli, zaś końce hydrofilowe wystają na zewnątrz i są wystawione na kontakt z wodą. W przypadku tworzenia nanocząstek Ag w układzie zawierającym micelle, utworzone micelle pełnią rolę matrycy wpływającej na kształt tworzonych nanoukładów. W zależności od kształtu miceli utworzonych w danych warunkach, można uzyskać nanocząstki o różnym kształcie. Najczęściej wykorzystywanymi związkami amfifilowymi są: dodecylsulfian sodu (SDS) i bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB).

Opracowano również syntezę nanocząstek w postaci skorupki (układów „pustych w środku”). Na przykład puste w środku sferyczne nanocząstki srebra można otrzymać stosując tak zwaną syntezę glutationową [34]. W metodzie tej do wodnego roztworu azotanu srebra dodaje się niewielką ilość zredukowanej formy glutationu, a następnie roztwór alkalizuje się poprzez dodatek roztworu wodorotlenku sodu. Mieszanka reakcyjna przyjmuje wtedy barwę jasno żółtą ze względu na tworzenie się nanokryształów Ag_2O . Następnie do roztworu dodaje się reduktor (borowoderek sodu lub stężony roztwór hydrazyny), i roztwór przyjmuje barwę słomkowo-pomarańczową pochodzącą od sferycznych pustych w środku nanocząstek Ag. Metoda ta nie sprawdza się jednak w przypadku syntezy pustych w środku nanocząstek złota, które otrzymuje się zazwyczaj metodą wymiany galwanicznej [35, 36]. W tym procesie w pierwszym etapie syntetyzuje się kuliste nanocząstki kobaltu w wyniku redukcji wodnego roztworu chlorku kobaltu (CoCl_2) roztworem NaBH_4 . Reakcję prowadzi się w atmosferze beztlenowej, co zapobiega utlenianiu się nanocząstek kobaltu pod wpływem tlenu. W drugim etapie wytworzone nanocząstki kobaltu miesza się z roztworem kwasu tetrachlorozłotowego. Zachodzi wtedy galwaniczne zastąpienie jednego metalu drugim, jony AuCl_4^- ulegają redukcji do metalicznego złota na powierzchni roztwarzających się nanocząstek kobaltu, w wyniku czego otrzymuje się struktury Au puste w środku. Poprzez zmianę ilości dodanego chlorku kobaltu i cytrynianu sodu można kontrolować średnicę wytwarzanych w pierwszym etapie nanocząstek kobaltu, co w późniejszym etapie wpływa na średnicę zewnętrzną wytworzonych nanoskorupki. Ilość dodanego kwasu tetrachlorozłotowego wpływa na grubość skorupki, im mniejszy jest stosunek ilości moli

kwasy tetrachlorozłotowego do ilości moli kobaltu (w postaci nanocząstek) tym cieńsza jest uzyskana skorupka. Istnieje pewna graniczna wielkość tego stosunku (2/3) powyżej której powstają już nanocząstki pełne w środku, podobne do tych wytworzonych metodą Turkevicha.

Puste w środku nanocząstki złota mają ciekawe właściwości optyczne [35, 36]. Wzrost grubości otoczki przy stałej średnicy zewnętrznej nanocząstki powoduje przesunięcie rezonansu plazmonowego w kierunku fal krótszych. Natomiast przy zachowaniu stałej grubości otoczki i wzroście średnicy zewnętrznej nanocząstek obserwuje się przesunięcie rezonansu plazmonowego w kierunku fal dłuższych. Dzięki temu udaje się wytworzyć sferyczne nanocząstki złota wykazujące rezonans plazmonowy w bardzo szerokim zakresie [35].

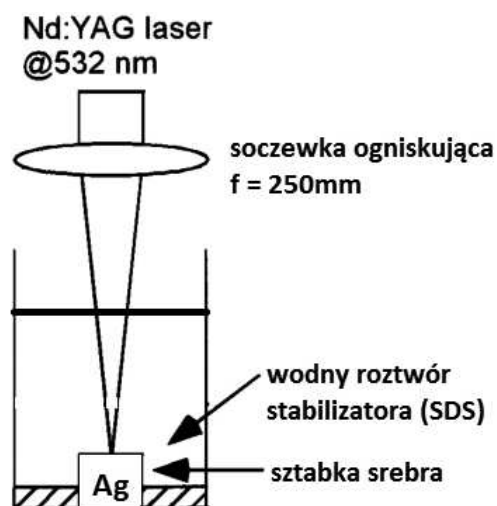
Na powyższych przykładach wyraźnie widać, iż kiedy chcemy uzyskać nanocząstki o zdecydowanie innym kształcie niż kula, lub też nanocząstki puste w środku, musimy zazwyczaj do roztworu wprowadzić wiele różnych związków chemicznych, które niekiedy jest bardzo trudno potem usunąć (szczególnie nie wpływając na kształt nanocząstek). Z tego powodu opisane w rozdziale 4 fotochemiczne metody syntezy nanocząstek metali, w których rozmiar i kształt finalnie uzyskiwanych nanocząstek kontrolowany jest głównie przez wzbudzany w nanocząstkach rezonans plazmonów powierzchniowych (czyli na końcową morfologię uzyskanych nanocząstek wpływa głównie długość fali wykorzystywanego światła i kształt zarodków) wydają się być metodami o bardzo dużym znaczeniu praktycznym.

3. METODY WYKORZYSTUJĄCE ABLACJĘ LASEROWĄ

Poprzez termin ablacji laserowej rozumiemy proces odparowania materiału z powierzchni ciała stałego do stanu gazowego lub plazmy z pominięciem stanu ciekłego. Ablacji dokonuje się za pomocą laserów impulsowych lub laserów pracy ciągłej stosując dużą moc wiązki laserowej. Źródłem materiału (Ag/Ag) są makroskopowe tak zwane targety wykonane z czystego metalu. Wiązka laserowa o dużej mocy odparowuje z powierzchni targetu atomy metalu, które przechodzą do roztworu i są otaczane przez cząsteczki stabilizatora znajdujące się w roztworze, co prowadzi do formacji nanocząstek.

Pierwsze doniesienia o możliwości syntezy nanocząstek srebra w wyniku ablacji laserowej pochodzą z roku 1993 [37]. W roku 2000 Kondow i współpracownicy zaproponowali metodę syntezy nanocząstek srebra poprzez ablację laserową w wodnym roztworze laurylosiarczanu sodu (SDS) [38]. Target srebrny zanurzony w roztworze SDS był naświetlany impulsami światła o długości fali 532 nm, z częstotliwością 10 Hz, średnia moc jednego impulsu wynosiła 90 mJ/impuls, zaś średnica wiązki laserowej wynosiła 3 mm. Na Rysunku 4 przedstawiono schemat aparatury wykorzystywanej do syntezy nanocząstek. Zauważono, że prowadząc naświetlanie w roztworze SDS o stężeniu 0,01 mol dm⁻³ uzyskuje się kuliste nanocząstki srebra o średniej średnicy 14,9 ± 8,4 nm. W przypadku użycia roztworu SDS o mniejszym

stężeniu otrzymuje się nanocząstki o większej średnicy, zaś w przypadku roztworu o stężeniu większym otrzymane nanocząstki są mniejsze. Także średnia moc wiązki lasera ma wpływ na wielkość otrzymywanych nanocząstek; wraz ze wzrostem mocy wiązki laserowej wzrasta średnica uzyskiwanych nanostruktur.



Rysunek 4. Schemat układu do syntezy nanocząstek srebra metodą ablacji laserowej. Przedrukowano za zezwoleniem z F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 9111. Prawa autorskie (2000) należą do American Chemical Society

Figure 4. Scheme of the synthesis of silver nanoparticles by laser ablation. Reprinted with permission from F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 9111. Copyright 2000 American Chemical Society

Inna metoda syntezy nanocząstek Ag zakłada użycie wodnego roztworu cytrynianu sodu zamiast SDS. W wyniku naświetlania targetu srebrnego impulsami światła o długości fali 532 nm, z częstotliwością 10 Hz i średnią energią impulsu 80 mJ powstawały sferyczne nanocząstki o średniej wielkości $8 \pm 2\text{ nm}$ [39].

Również nanocząstki złota można otrzymać na drodze ablacji laserowej. W tym celu na przykład target złoty zanurzony w roztworze cyklodekstryn naświetlano z częstotliwością 1 kHz impulsami laserowymi o długości fali 800 nm i o średniej mocy jednego impulsu 1 mJ [40]. W wyniku tego powstały sferyczne nanocząstki Au o wielkości 2,2 nm. Inna metoda [41] wykorzystuje jako czynnik stabilizujący roztwór SDS. Naświetlanie targetu złotego prowadzi się impulsami o długości fali 1064 nm, z częstotliwością 10 Hz i przy energii jednego impulsu 800 mJ. W wyniku tego powstają nanocząstki o średnicy 8,0 nm [41].

4. FOTOCHEMICZNE METODY SYNTEZY NANOCZĄSTEK Ag I Au

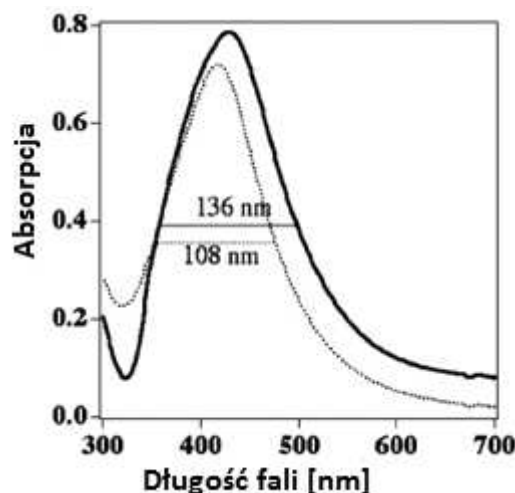
W literaturze opisywano także inne metody wykorzystujące promieniowanie elektromagnetyczne w celu syntezy nanocząstek srebra i złota [1–4, 44, 47]. Mechanizm reakcji tworzenia nanocząstek metali ma na ogół charakter rodnikowy. Powstające wolne rodniki (czy to z rozkładu wody, czy ze specjalnie dodanej substancji) redukują jony metali do postaci metalicznej, zaś środek stabilizujący (np. cytrynian) zapobiega aglomeracji i wytrącaniu nanocząstek. Warto podkreślić, że prowadząc fotochemiczną redukcję jonów metali w ustrukturyzowanej cieczy można również otrzymać nanocząstki silnie anizotropowe, takie jak nanopręty [42].

Ciekawym sposobem syntezy anizotropowych nanocząstek srebra (niestety nie udało się jeszcze przeprowadzić takiego procesu dla złota) jest fotochemiczne przekształcanie kulistych nanocząstek srebra w nanocząstki o innych kształtach. Proces ten został zaobserwowany przez Jina i współpracowników w 2001 roku. Badacze ci pokazali, że naświetlanie zolu srebra powoduje przekształcenie „prawie kulistych” nanocząstek srebra w nanoprizmaty. Jak pokazały dalsze badania możliwa była synteza nanostruktur o innej morfologii poprzez zmianę długości fali światła lub zmianę wyjściowej geometrii nanocząstek srebra [3, 5, 12]. Istotną zaletą metody przekształcania fotochemicznego jest duża czystość otrzymywanych nanocząstek. W wielu przypadkach aby otrzymać inną morfologię końcową nie trzeba dodawać specjalnych środków stabilizujących. Dodatkowo metoda fotochemiczna zapewnia wysoką wydajność i bardzo dobrą jednorodność otrzymywanych nanocząstek.

Innym sposobem otrzymywania różnego rodzaju nanostruktur jest fotochemiczny wzrost różnych nanozarodków. Metoda ta podobna jest do czysto chemicznej zasiewowej metody otrzymywania nanostruktur metali. Jak dotąd syntezy tym sposobem wykonano tylko dla nanostruktur srebrnych i srebrno-złotych. Proces prowadzi się w taki sposób, że do roztworu zawierającego jony srebra oraz substancję zapobiegającą agregacji, która zazwyczaj w sposób preferencyjny adsorbuje się na niektórych płaszczyznach krystalograficznych, dodaje się niewielką ilość zarodków srebra, a następnie substancję która umożliwia fotoredukcję jonów srebra (na przykład kwas askorbinowy). W przypadku, gdy substancją zapobiegającą agregacji będzie detergent tworzący micelle (na przykład CTAB) nanocząstki będące produktem syntezy mogą być silnie anizotropowe (jak nanopręty). Rozmiary geometryczne otrzymywanych nanocząstek można zmieniać przez zmianę ilości obecnego w roztworze detergentu i zarodków. Warto podkreślić, że w niektórych syntezach prowadzonych przy użyciu zarodków rozmiar i kształt finalnie uzyskiwanych nanocząstek kontrolowany jest przez wzbudzany w nanocząstkach rezonans plazmonowy (w tych warunkach do otrzymania silnie anizotropowych struktur, takich jak nanopręty, nie są potrzebne zewnętrzne matryce). W takich warunkach fotokataliczna redukcja jonów srebra zachodzi preferencyjnie na tych miejscach nanocząstek, gdzie występuje najsilniejszy wzrost natężenia pola elektromagnetycznego. Metoda ta pozwala na otrzymywanie nanostruktur o różnej geometrii i o bardzo małej dyspersji rozmiarów.

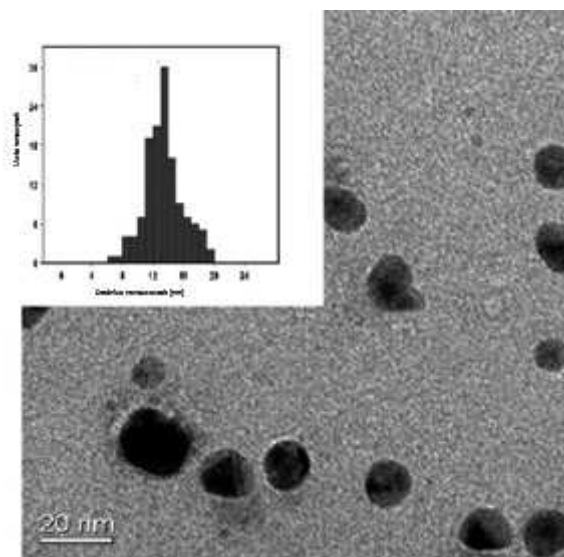
4.1. FOTOCHEMICZNA REDUKCJA SOLI Ag LUB Au

Za pomocą fotochemicznej metody syntezy nanocząstek możliwe jest uzyskanie nanocząstek bez wykorzystania typowych substancji redukujących. Na przykład Giraulta i współpracownicy [43] otrzymali nanocząstki Ag poprzez naświetlanie wiązką laserową (długość fali promieniowania około 500 nm, średnia energia jednego impulsu 12–14 mJ, częstość 10 Hz) roztworu zawierającego azotan srebra i laurylosiarczan sodu (SDS), który był stabilizatorem otrzymywanych nanocząstek. Nanocząstki srebra wytworzone tą metodą charakteryzują się maksimum absorpcji występującym przy 410 nm (Rys. 5) i średnią wielkością ziarna $13,3 \pm 2,6$ nm (Rys. 6). Warto podkreślić, że metoda ta pozwala na uzyskiwanie bardziej jednorodnych nanocząstek srebra niż klasyczna metoda Turkyevicha. Uzyskiwanie bardziej jednorodnych nanocząstek łatwo potwierdzić eksperymentalnie przez pomiar widma UV-Vis (im mniejsza szerokość połówkowa pasma plazmonowego tym mniejszy rozrzut wielkości). Dla nanocząstek srebra wytworzonych metodą fotochemiczną szerokość połówkowa pasma plazmonowego wynosi 108 nm, zaś dla nanocząstek srebra otrzymanych metodą Turkyevicha aż 136 nm.



Rysunek 5. Porównanie widm absorpcji UV-Vis nanocząstek srebra. Linia przerywana odpowiada nanocząstkom otrzymanym poprzez naświetlanie laserem, zaś linia ciągła odpowiada nanocząstkom wytworzonych metodą Turkyevicha. Przedrukowano za zezwoleniem z J.P. Abid, A.W. Wark, P.F. Brevetb, H.H. Giraulta, Chem. Commun., 2002, 792. Prawa autorskie (2002) należą do Royal Society of Chemistry

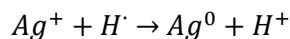
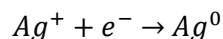
Figure 5. Comparison of the absorption UV-Vis spectra of silver nanoparticles. The dashed line corresponds to the nanoparticles obtained by laser irradiation, and the solid line corresponds to the nanoparticles produced by Turkyevich's method. Reprinted with permission from J.P. Abid, A.W. Wark, P.F. Brevetb, H.H. Giraulta, Chem. Commun., 2002, 792. Copyright 2002 Royal Society of Chemistry



Rysunek 6. Obraz TEM wraz z histogramem nanocząstek srebra otrzymanych w wyniku naświetlania roztworu azotanu srebra i SDS światłem laserowym o długości fali 500 nm. Przedrukowano za zezwoleniem z J.P. Abid, A.W. Wark, P.F. Brevetb, H.H. Giraulta, Chem. Commun., 2002, 792. Prawa autorskie (2002) należą do Royal Society of Chemistry

Figure 6. TEM picture and histogram of silver nanoparticles obtained by irradiation of the silver nitrate and SDS solution by laser light with a wavelength of 500 nm. Reprinted with permission from J.P. Abid, A.W. Wark, P.F. Brevetb, H.H. Giraulta, Chem. Commun., 2002, 792. Copyright 2002 Royal Society of Chemistry

Wyjaśniając mechanizm syntezy nanocząstek srebra poprzez naświetlanie roztworu azotanu srebra i SDS światłem laserowym postuluje się fotolizę wody i powstanie wolnych rodników. Zakłada się trój-fotonowy mechanizm procesu (potrojona energia kwantu promieniowania laserowego jest już większa niż 6,5 eV, które jest energią potrzebną do powstania rodników OH^\cdot i H^\cdot i „wolnych elektronów” e^-). Ze względu na wielofotonowy charakter procesu jego wydajność jest niewielka. Powstające rodniki lub „wolne elektrony” mimo krótkiego czasu życia mogą redukować jony srebra Ag^+ do metalicznego srebra, tworząc zarodki nanocząstek, według następującego schematu:



Zarodkowe nanocząstki srebra rosną w wyniku fotoredukcji kolejnych jonów srebra na ich powierzchni.

W bardzo podobny sposób można otrzymać nanocząstki złota [44]. Źródłem złota jest roztwór kwasu tetrachlorozłotowego, który naświetla się impulsowym

światłem laserowym o długości fali 790 nm. Po pewnym czasie roztwór przyjmuje barwę czerwoną (maksimum absorpcji przy około 520 nm), co świadczy o powstaniu nanocząstek złota. W początkowym etapie reakcji zwiększając czas naświetlania roztworu wpływa się na rozmiar otrzymywanych nanocząstek; im dłuższy czas tym większa średnica powstających nanocząstek. Gdy zredukuje się praktycznie wszystkie jony AuCl_4^- obecne w roztworze nie obserwuje się już dalszych zmian widma UV-Vis mieszaniny reakcyjnej.

Inna metoda fotochemicznej syntezy nanocząstek [45] przy wykorzystaniu promieniowania ultrafioletowego wymaga obecności w roztworze substancji, która będzie wychwytywać fotony UV. Jedną z substancji mogących pełnić taką rolę jest bis(*p*-sulfonatofenylo)fenylofosfina (BSPP). Związek ten absorbuje światło ultrafioletowe (maksimum absorpcji przypada przy 268 nm). W wyniku naświetlania przez 30 min roztworu zawierającego azotan srebra, cytrynian sodu, wodorotlenek sodu oraz BSPP światłem ultrafioletowym o długości fali 254 nm otrzymuje się pięciokątne nanocząstki srebra o wielkości około 8 nm [45].

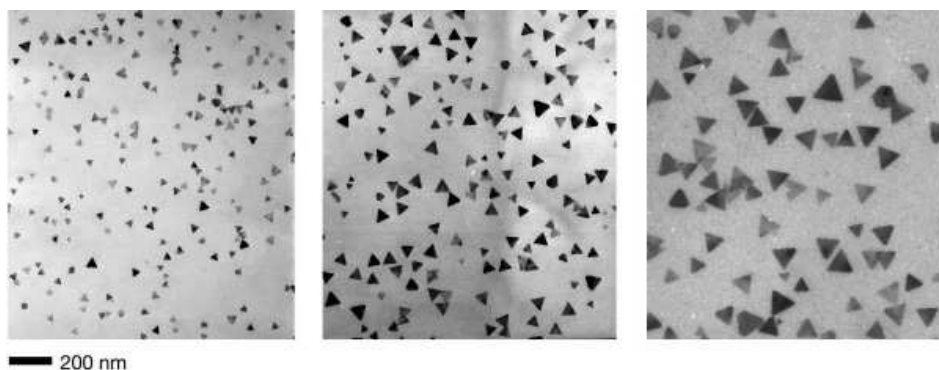
Podobną metodę otrzymywania nanocząstek srebra zaproponowali Scaiano i współpracownicy [46]. Użyli oni fotouczulacza I-2959 (1-[4-(2-hydroksyetyloksy)fenylo]-2-hydroksy-2-metylo-1-propan-1-on i produkty polimeryzacji tego związku), który wykazuje maksimum absorpcji przy 273 nm, ulega wzbudzeniu i następnie rozkładowi z wytworzeniem rodnika ketylowego, który jest w stanie zredukować jony srebra obecne w roztworze do metalicznego srebra. W celu zwiększenia wydajności procesu roztwór przed naświetlaniem odpowietrzano. Otrzymane nanocząstki miały średnicę $3,3 \pm 0,4$ nm.

Interesującą metodą fotochemicznej syntezy nanocząstek złota jest redukcja kwasu tetrachlorozłotowego w obecności nadtlenku wodoru (H_2O_2) [47]. Roztwór naświetla się przez 10 minut promieniowaniem o długości fali w przedziale 315–400 nm (czyli promieniowaniem UV-A). Podczas naświetlania roztworu powstają rodniki wodoronadtlenkowe (HO^\bullet), który są w stanie zredukować jony AuCl_4^- do metalicznej postaci. W wyniku tego procesu powstają kuliste nanocząstki złota o maksimum absorpcji położonym przy 540 nm. Średnia wielkość otrzymanych nanocząstek wynosi $12 \pm 2,5$ nm.

4.2. PRZEKSZTAŁCANIE NANOCZĄSTEK ZA POMOCĄ REZONANSU PLAZMONOWEGO

Bardzo interesującym sposobem syntezy anizotropowych nanocząstek srebra (niestety jak dotąd nie prowadzi się jeszcze takiego procesu dla nanocząstek złota) jest fotochemiczne przekształcanie jednych nanocząstek w inne. Proces ten został zaobserwowany w 2001 roku przez Jina i współpracowników [48], którzy zauważyli, że naświetlanie zolu srebra powoduje przekształcenie nanocząstek „prawie kulistych” w nanoprzymaty. Badania mechanizmu przekształcenia zaobserwowanego przez Jina i współpracowników pokazały, że proces ten zachodzi na skutek

dwóch następujących po sobie zjawisk: (a) powolnego rozpuszczania nanocząstek srebra pod wpływem obecnego w mieszaninie reakcyjnej utleniacza – w dotychczas przeprowadzonych syntezach jako utleniacz wykorzystywano tylko rozpuszczony w roztworze tlen i (b) fotokatalitycznej redukcji jonów srebra (na przykład przez dodane do roztworu cytryniany) na specyficznych miejscach nanocząstek Ag [49–52]. Fotokatalityczna redukcja jonów srebra przez jony cytrynianowe zachodzi tylko w pobliżu nanocząstek Ag, przy czym reakcja ta jest najbardziej efektywna na tych miejscach nanocząsteczki, na których następuje największy wzrost natężenia pola elektrycznego [49, 50] (przykładowy rozkład natężenia pola elektrycznego w pobliżu nanocząstek trójkątnych pokazuje Rysunek 2). Wzrost nanocząstki powyżej pewnych rozmiarów powoduje zmianę częstości promieniowania elektromagnetycznego, dla którego otrzymuje się najsilniejszy rezonans plazmonowy. Z tego powodu, po osiągnięciu przez nanocząstkę pewnej optymalnej wielkości, absorpcja promieniowania przez nanocząstkę zaczyna się zmniejszać i dalszy jej wzrost zostaje zahamowany. Dzięki temu efektowi nanocząstki otrzymane przy użyciu promieniowania monochromatycznego mogą wykazywać małą dyspersję rozmiarów [54]. Wielkość uzyskanych nanocząstek silnie zależy zaś od długości fali promieniowania, którym oświetlano mieszaninę reakcyjną (Rys. 7) [53].

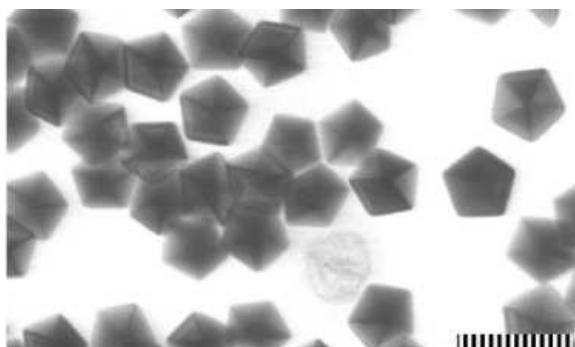


Rysunek 7. Obrazy TEM nanoprismatów Ag uzyskanych przez naświetlanie kulistych zarodków Ag promieniowaniem o różnej długości fali (zdjęcia od lewej do prawej przedstawiają próbki uzyskane odpowiednio przy użyciu promieniowania o długości fali 450, 520 i 750 ± 40 nm). *Przedrukowano za zezwoleniem z R. Jin, Y.C. Cao, E. Hao, G.S. Metraux, G.C. Schatz, C.A. Mirkin, Nature, 2003, 425, 487. Prawa autorskie (2003) należą do Nature Publishing Group*

Figure 7. TEM pictures of Ag nanoprism obtained by irradiation of spherical silver seeds with radiation of a different wavelength (pictures left to right respectively represent samples obtained by using radiation with a wavelength of 450, 520, and 750 ± 40 nm). Reprinted with permission from R. Jin, Y.C. Cao, E. Hao, G.S. Metraux, G.C. Schatz, C.A. Mirkin, Nature, 2003, 425, 487. Copyright 2003 Nature Publishing Group

4.3. METODA ZARODKOWA KONTROLOWANA ZA POMOCĄ REZONANSU PLAZMONOWEGO

Innym sposobem otrzymywania różnego rodzaju nanostruktur jest kontrolowany przez rezonans plazmonowy wzrost nanozarodków. Na przykład Pietrobon i Kitaev [54] zaobserwowali fotochemiczny wzrost zarodków Ag w wyniku którego z dobrą wydajnością otrzymuje się dwunastościenne nanocząstki srebra. W pierwszym etapie procesu wytwarza się zarodki Ag o kształcie zbliżonym do kuli. W tym celu do wodnego roztworu zawierającego azotan srebra, cytrynian sodu i PVP (substancje stabilizujące) oraz L-argininę dodaje się niewielką ilość czynnika redukującego jakim jest borowodorek sodu. Roztwór przez kilka minut miesza się aż do pojawienia się jasnożółtego koloru, sygnalizującego powstanie zarodków Ag. Następnie roztwór naświetlano przez 15 godzin światłem o długości fali 500 nm. Mniejsza długość fali użytego promieniowania oraz większa jego intensywność sprzyja powstawaniu dwunastościennych nanocząstek o krótszych krawędziach. Na Rysunku 8 przedstawiono przykładowe zdjęcie TEM wytworzonych nanocząstek. Zadaniem argininy obecnej w roztworze jest przyspieszenie fotochemicznej transformacji oraz ograniczenie tworzenia się większych agregatów, które przy długim naświetlaniu stają się głównym produktem.



Rysunek 8. Obraz TEM przedstawiający wytworzone metodą opisaną przez Pietrobona i Kitaeva dwunastościenne nanocząstki srebra, skala na zdjęciu – 100 nm. Przedrukowano za zezwoleniem z B. Pietrobon, V. Kitaev, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5186. Prawa autorskie (2008) należą do American Chemical Society

Figure 8. TEM picture of dodecahedron silver nanoparticles prepared by the method described by Pietrobon and Kitaev, the scale bar is 100 nm. Reprinted with permission from B. Pietrobon, V. Kitaev, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5186. Copyright 2008 American Chemical Society

Innym ciekawym przykładem syntezy nanocząstek przy wykorzystaniu kontrolowanej przez rezonans plazmonowy metody zarodkowej jest produkcja nanoprętów Ag z zarodków srebra w postaci pięciokątnych bliźniaczych struktur [45]. W celu otrzymania nanoprętów Ag do roztworu zawierającego azotan srebra i cytrynian sodu dodaje się niewielką ilość zarodków, a następnie mieszaninę reakcyjną naświetla się przez 24 godziny światłem o długości fali w zakresie 600–750 nm. W zależ-

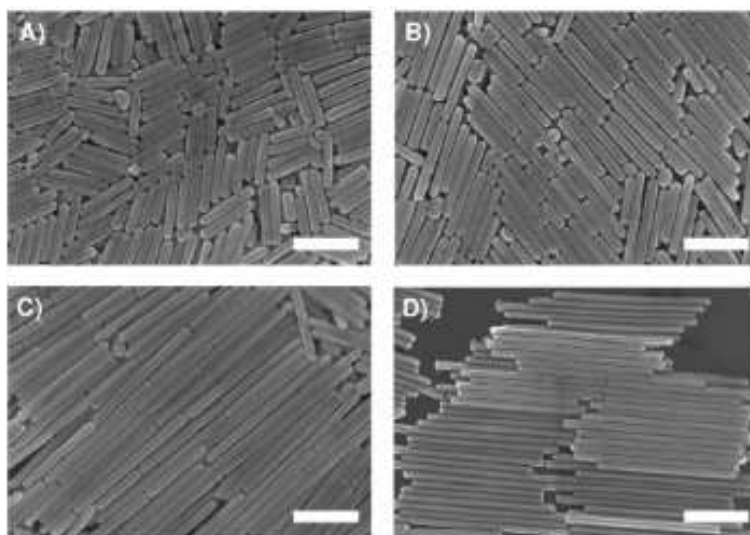
ności od długości fali użytego światła otrzymuje się nanopręty o różnej długości i grubości; w przypadku światła o długości fali 600 nm otrzymuje się nanopręty długie na 330 ± 85 nm i o grubości 67 ± 5 nm, zaś w przypadku światła o długości fali 700 nm otrzymane nanopręty mają długość 870 ± 250 nm i grubość 61 ± 5 nm. Więcej danych pokazujących zależność między długością fali światła i morfologią otrzymywanych nanoprętów przedstawiono w Tabeli 1. Przykładowe obrazy TEM otrzymanych nanocząstek są przedstawione na Rysunku 8. Dane w Tabeli 1 pokazują, że wraz ze wzrostem długości fali światła wzrasta długość wytworzonych nanoprętów – dzięki temu przez zmianę długości fali światła w łatwy sposób można kontrolować końcową morfologię otrzymywanych struktur. W przypadku zastosowania promieniowania o mniejszej długości fali (na przykład 500 i 550 nm) otrzymuje się mieszaninę nanoprętów oraz innych nanostruktur takich jak nanoprzyrządy i nanobipiramidy.

Tabela 1. Zestawienie pokazujące wpływ długości fali użytego światła na końcową morfologię otrzymanych nanoprętów srebra [45]

Table 1. Data showing the influence of the wavelength of light on the final morphology of silver nanorods [45]

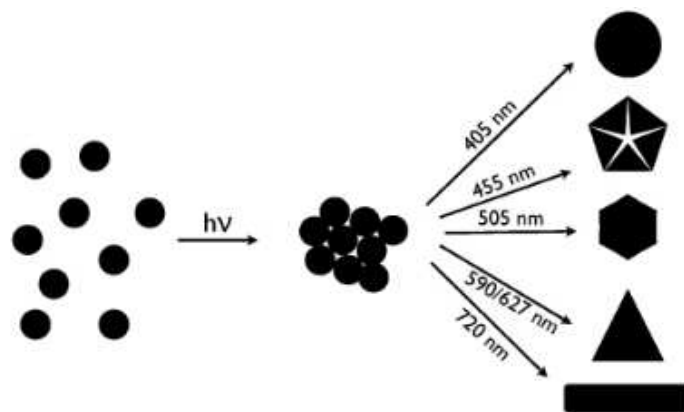
Długość światła [nm]	Średnica nanoprętów [nm]	Długość nanoprętów [nm]
6	67 ± 5	330 ± 85
650	66 ± 6	460 ± 130
70	61 ± 5	870 ± 250
750	51 ± 5	1010 ± 230

Dobrym przykładem pokazującym wpływ długości fali użytego promieniowania na morfologię otrzymywanych nanocząstek Ag jest eksperyment wykonany przez Stampelcoskie i Scaiano [46]. W eksperymencie tym za pomocą diod LED emitujących światło o różnej barwie naświetlano roztwór zawierający zarodkowe nanocząstki Ag, azotan srebra, fotouczulacz I-2959 i cytrynian sodu. Stwierdzono, że w zależności od długości fali światła, którym oświetla się roztwór, możliwe jest uzyskanie zdecydowanie różnych nanocząstek srebra (szczegóły przedstawia Rysunek 10). Zauważono, że końcowy roztwór nanocząstek srebra wykazuje maksimum absorpcji w pobliżu długości fali światła użytego do naświetlania. Na przykład, przy naświetlaniu światłem o długości fali 505 nm maksimum absorpcji produktu leży przy 541 nm, zaś przy naświetlaniu światłem o długości fali 627 nm maksimum absorpcji produktu jest przy 690 nm. Za pomocą tej metody zmieniając jedynie barwę światła, którym naświetla się roztwory, udaje się uzyskiwać z dobrą wydajnością nanocząstki kuliste, dwunastościenne, heksagonalne, trójkątne oraz w kształcie wydłużonych prętów.



Rysunek 9. Obrazy TEM nanoprętów srebra uzyskanych przez naświetlanie zarodków srebra światłem o różnej długości fali: a) 600 nm, b) 650 nm, c) 700 nm i d) 750 nm. Długość markera widocznego na zdjęciu odpowiada – 400 nm. Przedrukowano za zezwoleniem z J. Zhang, M.R. Langille, C.A. Mirkin, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2495. Prawa autorskie (2008) należą do American Chemical Society

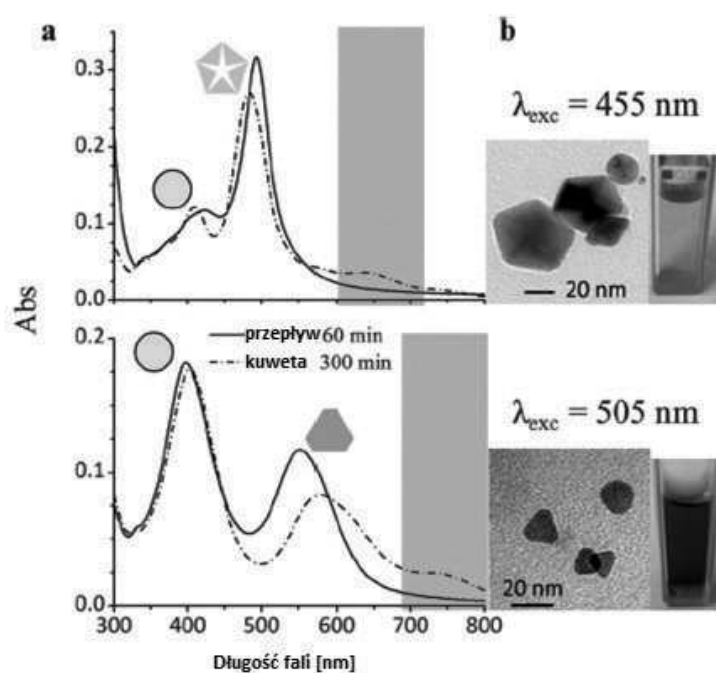
Figure 9. TEM pictures of silver nanorods obtained by irradiating of the silver seeds by light of a different wavelength of: a) 600 nm, b) 650 nm, c) 700 nm, and d) 750 nm; the scale bar is 400 nm. Reprinted with permission from J. Zhang, M.R. Langille, C.A. Mirkin, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2495. Copyright 2008 American Chemical Society



Rysunek 10. Zależność kształtów otrzymywanych nanocząstek srebra od długości fali światła użytego do naświetlania roztworu zawierającego zarodkowe nanocząstki Ag, azotan srebra, fotocuczulacz I-2959 oraz cytrynian sodu. Przedrukowano za zezwoleniem z K.G. Stamplecoskie, J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1825. Prawa autorskie (2010) należą do American Chemical Society

Figure 10. The dependence of shapes of silver nanoparticles obtained by irradiation of solution containing silver seeds nanoparticles, silver nitrate, I-2959 (photosensitizer) and sodium citrate with light of a different wavelength. Reprinted with permission from K.G. Stamplecoskie, J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1825. Copyright 2010 American Chemical Society

Wadą większości fotochemicznych metod otrzymywania nanocząstek jest ograniczona objętość roztworu, który poddaje się naświetlaniu (związane jest to z zazwyczaj dużą ekstynkcją takich roztworów). Ciekawe rozwiązanie tego problemu zaproponowali Maggini i współpracownicy [55]. Rozwiązanie to polega na zastąpieniu szklanego lub kwarcowego naczynia specjalnie skonstruowanym fotoreaktorem przepływowym do pracy ciągłej. Dzięki temu objętość mieszaniny reakcyjnej może być bardzo duża, a naświetlanie zachodzi praktycznie w całej objętości próbki. Dodatkową zaletą przekształcania w fotoreaktorze przepływowym jest zdecydowanie mniejsze tworzenie się agregatów, dzięki czemu uzyskane koloidy mają zdecydowanie mniejszą ekstynkcję w długofalowej części widma światła widzialnego.



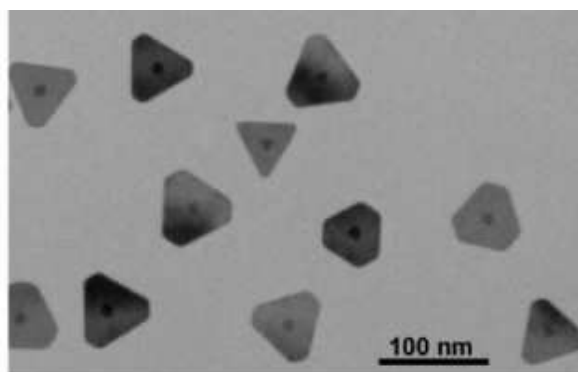
Rysunek 11. Widma UV-Vis koloidów uzyskanych przez naświetlanie roztworów zawierających zarodki Ag, azotan srebra, fotouczulacz I-2959 i cytrynian sodu za pomocą diod LED emitujących promieniowanie o długościach fali 455 i 505 nm. Obok zamieszczono obrazy TEM uzyskanych nanocząstek oraz zdjęcia kuwet zawierających uzyskane zole. Ciąglą linią na widmie UV-Vis przedstawiono absorpcję próbki naświetlanej w fotoreaktorze przepływowym, zaś linią przerywaną widmo próbki naświetlanej w kuwecie. Przedrukowano za zezwoleniem z S. Silvestrini, T. Carofiglio, M. Maggini, Chem. Commun., 2013, **49**, 84. Prawa autorskie (2012) należą do Royal Society of Chemistry

Figure 1.. UV-Vis spectra of colloid solutions obtained by the irradiation of solution containing silver seed nanoparticles, silver nitrate, I-2959 photosensitizer and sodium citrate. Irradiation was carried out using LED diodes emitting at 455 and 505 nm. TEM pictures of obtained nanoparticles and photos of cuvettes containing sols are also presented. UV-vis absorption spectrum of a sample prepared in the flow system is drawn using the solid line, whereas adsorption of the sample prepared in cuvette is drawn using the dashed line. Reprinted with permission from S. Silvestrini, T. Carofiglio, M. Maggini, Chem. Commun., 2013, **49**, 84. Copyright 2012 Royal Society of Chemistry

Na Rysunku 11 pokazano porównanie widm UV-Vis tych samych roztworów (zarodki Ag, azotan srebra, fotouczulacz I-2959 i cytrynian sodu) naświetlanych światłem o długości fali 455 i 505 nm w kuwecie oraz w fotoreaktorze przepływowym.

Bardzo ważnym z praktycznego punktu widzenia typem nanocząstek są tzw. nanocząstki „core-shell” (rdzeń–otoczka) [56]. Tego typu układy składają się z dwóch części, wewnętrznej (tzw. rdzenia) oraz zewnętrznej (tzw. otoczki). W przypadku nanocząstki zbudowanej z dwóch metali schematyczny opis M@Mt oznacza, że metal M stanowi rdzeń nanocząstki, zaś metal Mt znajduje się na jej powierzchni. Warto podkreślić, że w wielu przypadkach właściwości filmu metalu Mt osadzonego na jądrze z metalu M mogą być zdecydowanie inne niż właściwości filmu metalu Mt na jądrze z tego samego metalu. Z tego powodu nanocząstki M@Mt mogą mieć na przykład lepsze właściwości katalityczne niż jednoskładnikowe nanocząstki Mt o tej samej wielkości [57–59].

Fotocemiczną metodę syntezy nanocząstek *core-shell* Au@Ag zaproponowali Mirkin i współpracownicy [60]. W metodzie tej miesza się nanocząstki srebra z nanocząstkami złota, po czym uzyskaną mieszaninę naświetla się światłem niebieskim przez kilka godzin. W rezultacie otrzymuje się trójkątne nanocząstki ze złotym rdzeniem i srebrną otoczką (Rys. 12). Wzrost długości fali światła padającego na roztwór skutkuje jedynie wzrostem długości krawędzi nanocząstek. Grubość otrzymanych nanostruktur zależy od średnicy zarodkowych nanocząstek złota użytych do eksperymentu i jest praktycznie niezależna od długości fali światła. Na przykład w przypadku zarodkowych nanocząstek Au o średnicy 5 nm uzyskuje się nanoukłady o grubości 8 nm, zaś kiedy użyje się większych zarodków o średnicy 25 nm, grubość uzyskanych nanoukładów wynosi 30 nm.



Rysunek 12. Obraz TEM przedstawiający nanocząstki core-shell Au@Ag wytworzone metodą fotochemiczną. Przedrukowano za zezwoleniem z C. Xue, J.E. Millstone, S. Li, C.A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 8436. Prawa autorskie (2007) należą do John Wiley and Sons

Figure 12. TEM picture of core-shell Au@Ag nanoparticles produced by photochemical method. Reprinted with permission from C. Xue, J.E. Millstone, S. Li, C.A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 8436. Copyright 2007 John Wiley and Sons.

PODSUMOWANIE

Nanocząstki metaliczne, w tym szczególnie nanocząstki ze srebra i złota, znajdują coraz więcej zastosowań praktycznych. W niniejszej pracy przedstawiono różne metody syntezy takich nanocząstek, w tym metody fotochemiczne. Szczególny nacisk położono na metody, w których rozmiar i kształt uzyskiwanych nanocząstek kontrolowany jest przez wzbudzany w nanocząstkach rezonans plazmonowy. Warto podkreślić, że metody fotochemiczne są w wielu przypadkach szybkie, wydajne i prowadzą do uzyskiwania jednorodnych nanocząstek. Przez zmianę długości fali użytego światła udaje się często precyzyjnie kontrolować morfologię otrzymywanych nanostruktur. Otrzymywane za pomocą metod fotochemicznych nanocząstki metaliczne charakteryzują się mniejszą dyspersją rozmiarów niż te otrzymywane metodami chemicznymi. W najbliższych latach prawdopodobnie będziemy obserwować znaczący wzrost zainteresowaniem fotochemicznymi metodami syntezy nanocząstek jako że jest to również metoda relatywnie tania. Do naświetlania nanocząstek wystarczą bowiem zwykłe diody LED, które można kupić za kilkanaście czy też kilkadziesiąt złotych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1857, **147**, 145.
- [2] E. Hao, G.C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 657.
- [3] R. Aroca, *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2006.
- [4] A. Brolo, P. Germain, G. Hager, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 5982.
- [5] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillam, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **26**, 163.
- [6] W.H. Li, X.Y. Li, N.T. Yu, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **305**, 303.
- [7] J.C. Hulteen, M.A. Young, R.P. Van Duyne, *Langmuir*, 20006, **22**, 10354.
- [8] W. Leng, A.M. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3492.
- [9] C. B.Milojevich, D.W. Silverstein, L. Jensen, J.P. Camden, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 3046.
- [10] C.J. Addison, S.O. Konorov, A.G. Brolo, M.W. Blades, R.F.B. Turner, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 3586.
- [11] B. Park, M.S. Kim, Y.D. Kim, E.C. Jung, C.S. Jung, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5080.
- [12] P.P. Pompa, L. Martiradonna, A. Della Torre, F. Della-Sala, L. Manna, M. De Vittorio, F. Calabi, R. Cingolani, R. Rinaldi, *Nat. Nanotechnol.*, 2006, **1**, 126.
- [13] O. Stranik, H.M. McEvoy, C. McDonagh, B.D. MacCraith, *Sens Actuators B*, 2005, **107**, 148.
- [14] F. Yu, D. Yao, W. Knoll, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 2610.
- [15] T. Neumann, M.L. Johansson, D. Kambhampati, W. Knoll, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 575.
- [16] K. Aslan, I. Gryczynski, J. Malicka, E. Matveeva, J.R. Lakowicz, C.D. Geddes, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2005, **16**, 55.
- [17] L. Touahir L, A.T.A. Jenkins, R. Boukherroub, A.C. Gouget-Laemmel, J.N. Chazalviel, J. Peretti, F. Ozanam, S. Szunerits S, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 22582.
- [18] T. Imae, H. Torii, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9218.
- [19] L. Lu, A. Kobayashi, K. Tawa, Y. Ozaki, *Chem. Mater*, 2006, **18**, 4894.
- [20] D. O'Donnell, *Trave Evidency Symposium*, 2011.

- [21] W.R. Premasiri, D.T. Moir, M.S. Klemper, N. Krieger, G. Jones, L.D. Ziegler, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 312.
- [22] J. Kneipp, H. Kneipp, B. Wittig, K. Kneipp, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 2819.
- [23] L. Zhao, Y. Shingaya, H. Tomimoto, Q. Huang, T. Nakayama, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4759.
- [24] J.K. Lim, S.W. Joo, *App. Spectrosc.*, 2008, **60**, 847.
- [25] L. Xu, H. Yin, W. Ma, H. Kuang, L. Wang, Ch. Xu, *Biosens. Bioelectron.*, 2015, **67**, 472.
- [26] W. Ma, M. Sun, L. Xu, L. Wang, H. Kuang, Ch. Xu, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4989.
- [27] K. Liu, S. Qu, X. Zhang, F. Tan, Z. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, **8**, 88.
- [28] M. Guzman, J. Dille, S. Godet, *Nanomed-Nanotechnol*, 2012, **9**, 37.
- [29] I. Sondi, B. Salopek- Sondi, *J. Colloid. Intern. Sci.*, 2004, **275**, 177.
- [30] C. Marambio-Jones, E.M.V. Hoek, *J. Nanopart. Res.*, 2010, **12**, 1531.
- [31] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday. Soc.*, 1951, **11**, 55.
- [32] P.C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3391.
- [33] S. Wojtysiak, M. Kamiński, J. Krajczewski, P. Dłużewski, A. Kudelski, *Vib. Spectrosc.*, 2014, **75**, 11.
- [34] A.B. Moshe, G. Markovich, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1239.
- [35] H. Liang, L. Wan, Ch. Bai, Li Jiang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7795.
- [36] A. Schwartzberg, T. Olson, Ch. Talley, J. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 19935.
- [37] A. Fojtik, A. Henglein, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 252.
- [38] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9111.
- [39] N. Binh, D. Ly, N. Hue, L. Quyen, *VNU Journal of Science, Mathematics – Physics*, 2008, **24**, 1.
- [40] A.V. Kabashin, M. Meunier, Ch. Kingston, J.H.T. Luong, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4527.
- [41] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7575.
- [42] K. Esumi, K. Matsuhisa, K. Torigoe, *Langmuir*, 1995, **11**, 3285.
- [43] J.P. Abid, A.W. Wark, P.F. Brevetb, H.H. Giraulta, *Chem. Commun.*, 2002, 792.
- [44] B. Tangeysh, K. Moore Tibbetts, J. Odhner, B. Wayland, R.J. Levis, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 18719.
- [45] J. Zhang, M.R. Langille, Ch.A. Mirkin, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2495.
- [46] K.G. Stamplecoskie, J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1825.
- [47] C. Bueno-Alejo, C. D'Alfonso, N. Pacioni, M. Gonzalez-Bejar, M. Grenier, O. Lanzalunga, E. Alarcon, J. Scaiano, *Langmuir*, 2012, **28**, 8183.
- [48] R. Jin, Y.W. Cao, Ch.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, *Science*, 2001, **294**, 1901.
- [49] C. Xue, G.S. Metraux, J.E. Millstone, C.A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8337.
- [50] X.M. Wu, P.L. Redmond, H.T. Liu, Y.H. Chen, M. Steigerwald, L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9500.
- [51] C. Xue, C.A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2036.
- [52] J.E. Millstone, S.J. Hurst, G.S. Metraux, J.I. Cutler, C.A. Mirkin, *Small*, 2009, **5**, 646.
- [53] R. Jin, Y.C. Cao, E. Hao, G.S. Metraux, G.C. Schatz, C.A. Mirkin, *Nature*, 2003, **425**, 487.
- [54] B. Pietrobon, V. Kitaev, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5186.
- [55] S. Silvestrini, T. Carofiglio, M. Maggini, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 84.
- [56] B.J. Jankiewicz, J. Choma, D. Jamiola, M. Jaroniec, *Wiad. Chem.*, 2010, **64**, 943.
- [57] J. Choma, A. Dziura, D. Jamiola, P. Nyga, M. Jaroniec, *Ochrona Środowiska*, 2010, **32**, 3.
- [58] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M.F. Toney, A. Nilsson, *Nature Chem.*, 2010, **2**, 454.
- [59] M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 3273.
- [60] C. Xue, J.E. Millstone, S. Li, Ch.A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 8436.

