

PyDDP 修饰的金纳米颗粒的制备及其吸收红移机制*

高丽珍¹ 张兴堂¹ 戴树奎¹ 李蕴才¹ 黄亚彬¹ 杜祖亮¹ 李铁津^{1,2}

(¹河南省特种功能材料重点实验室, 河南大学, 开封 475001; ²吉林大学光化学实验室, 长春 130021)

摘要 用柠檬酸三钠还原四氯化金制备了金纳米颗粒, 并用双十八烷氧基二硫代磷酸吡啶盐(PyDDP)对其进行修饰. 红外吸收光谱表明 PyDDP 与金颗粒表面以共价键方式结合; 透射电子显微镜(TEM)的结果表明, 所得到的 PyDDP 修饰的纳米金颗粒尺寸与修饰前基本相同; PyDDP 修饰的金纳米粒子表面等离子吸收发生了较大幅度的红移. 利用偶极子模型结合配位理论解释了 PyDDP 修饰的金纳米颗粒发生红移的机制.

关键词: 红移, 表面等离子体振荡, 偶极子, 双十八烷氧基二硫代磷酸吡啶盐(PyDDP)

中图分类号: O648, O657

纳米金颗粒具有优良的稳定性和独特的光学、电学性质^[1-3], 在许多领域表现出潜在的应用价值. 金纳米粒子与生物体系良好的相容性以及不同颗粒尺寸、不同包覆层显示不同的颜色, 可以广泛用于生物标记^[4-5]. 目前已经清楚, 金纳米粒子不同的颜色源于其表面等离子共振吸收的改变, 是纳米金颗粒的重要光学性质之一, 它对颗粒尺寸和表面修饰物的变化极其敏感.

到目前为止, 人们可以利用不同的还原剂制备出 100 nm 以下的任意粒径的金纳米颗粒. 但随着粒径的增大, 颗粒逐渐不稳定. 自 1994 年 Brust 首次^[6]制备出硫醇修饰的金纳米颗粒后, 其他研究者用不同的含巯基化合物制备出不同粒径的金纳米粒子^[7-9]. 其稳定性相当好, 并通过表面有机链的相互作用可以形成有序的纳米结构^[7], 在信息存储、微电子、非线性光学等领域都有潜在的应用, 曾在一段时间引起人们广泛的兴趣. 另一方面, 在生物标记中, 标记物或生物分子都作为修饰物直接与金纳米颗粒表面作用, 从而影响金纳米粒子的等离子吸收, 使之发生红移, 导致颜色的改变. 但目前表面修饰对颗粒本身产生的影响以及等离子吸收移动的起因还缺乏系统的解释.

本文利用一种新合成的长脂肪链表面活性剂作为修饰剂, 在金纳米颗粒制备好之后对其进行修饰. 结果发现, 修饰后的金纳米颗粒的表面等离子共振吸收与修饰前相比发生了较大程度的红移. 从金属

纳米颗粒等离子体振荡的偶极子模型出发, 结合红外光谱的表征结果, 对金属等离子体振荡的偶极子模型进行了改造, 得出了被修饰的金纳米颗粒的等离子体振荡的偶极子模型, 并用它对等离子共振吸收发生红移的原因进行了解释. 从这一模型出发, 也可以说明不同修饰剂与金属的结合方式不同, 对表面电子分布的影响也就不同, 从而引起红移的程度也不同.

1 实验部分

三水合四氯化金($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)为中国制药集团上海化学试剂公司产品, 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)均为分析纯, 双十八烷氧基二硫代磷酸吡啶盐(PyDDP)为自制药品(制备方法见文献[10]), 实验采用三次蒸馏去离子水.

1.1 金纳米颗粒的制备^[11]

首先将 1 mL 1% 的三水合四氯化金的水溶液加入含 98 mL 水的三颈瓶中, 搅拌并加热, 待溶液沸腾后, 迅速加入 1 mL 1% 的柠檬酸三钠的水溶液, 再搅拌 15 min, 得到酒红色金溶胶.

1.2 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的制备

将制备好的金溶胶与无水乙醇以 1:1 的比例(体积比)混合于三颈瓶中, 加热并搅拌, 待溶液沸腾后, 加入与四氯化金摩尔比为 1:3 的 PyDDP 乙醇溶液, 持续搅拌 1 h 即取出, 冷却后, 可见到瓶底有黑

2003-11-21 收到初稿, 2004-02-11 收到修改稿. 联系人: 杜祖亮(E-mail: zld@henu.edu.cn; Tel: 0378-2193262). *国家自然科学基金(20371015, 90306010)、河南省杰出人才创新基金资助项目

色沉淀出现. 将所得的黑色沉淀用无水乙醇冲洗三遍后, 溶于氯仿, 过滤, 得 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的氯仿溶液. 溶液颜色为粉红色, 将氯仿挥发, 就可得到黑色的 PyDDP 修饰的金纳米颗粒.

1.3 实验仪器

样品表征使用的仪器: UNICAM 公司(英国)的 He λ IOS α 紫外可见吸收光谱仪; JEM-2010 透射电子显微镜(日本); AVATAR 360FT-IR 红外光谱仪(美国).

2 结果

2.1 金纳米颗粒及 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的紫外可见吸收光谱

图 1 为金纳米颗粒及 PyDDP 修饰后的金纳米颗粒的紫外可见吸收光谱. 金纳米颗粒的吸收谱是在水溶液中测得的, 吸收峰在 524 nm 处; 而 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的吸收谱是在氯仿溶液中测得的, 吸收峰在 540 nm. 金属等离子体的共振频率与介质的关系为: $\omega_p^2 = ne^2 / \epsilon m_{\text{eff}}$, 其中, ω_p 为金属等离子体共振频率, n 为电子密度, e 为电子电荷, ϵ 为介质的介电常数, m_{eff} 为电子有效质量. 由于 $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} > \epsilon_{\text{CHCl}_3}$, 所以 $\omega_{\text{pH}_2\text{O}} < \omega_{\text{pCHCl}_3}$. 即若相同的金颗粒分别溶于水和氯仿, 溶于水的金纳米颗粒的等离子共振吸收与氯仿溶剂中相比将发生红移, 而实验中的结果与推断相反. 这说明 PyDDP 的修饰使金纳米颗粒的吸收发生了红移, 并且红移的程度超过了溶剂不同对颗粒的影响.

2.2 金纳米颗粒及 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的 TEM 图

图 2 为所做样品的透射电子显微镜图像. 图

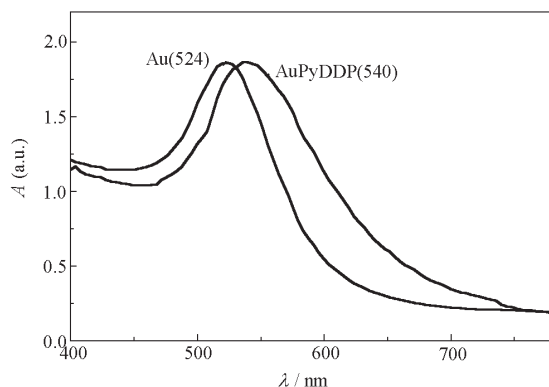


图 1 金纳米颗粒及 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的紫外-可见吸收光谱

Fig. 1 UV-Vis spectra of gold nanoparticles and PyDDP-modified gold nanoparticles

2a 为金纳米颗粒的透射电子显微镜图, 从图中可以看出, 金纳米颗粒趋于聚合, 这与水溶液中金纳米颗粒本身的性质有关系. 因为水溶液中的金颗粒表面因吸附柠檬酸根离子而带负电, 电荷之间的排斥作用使其具有很好的分散性. 但柠檬酸根离子只是靠物理吸附附着在金颗粒表面, 随着放置时间的延长, 吸附作用逐渐变弱, 在斥力小于引力的情况下, 粒子开始趋于聚合. 图 2b 为同时制得的 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的透射电子显微镜图. 从图中可见, 金纳米颗粒的粒径没有发生改变, 颗粒虽在溶剂挥发过程中有聚合的趋势, 但颗粒与颗粒之间仍存在一定的缝隙. 这是因为 PyDDP 的头基与颗粒表面金原子形成了很强的化学键, PyDDP 尾部碳链间的排斥作用使金纳米颗粒之间没有发生聚集现象, 这是物质表面改性后的一个重要特点.

2.3 PyDDP 及 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的红外光谱

为了考察 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的结构, 对 PyDDP 修饰的金纳米颗粒及 PyDDP 粉末进行红外光谱测试. 测试方法是将被测样品与溴化钾混合压片, 由于每次所得样品量较少, 这里所用样品是在同样条件下经多次合成得到的. 图 3 为 PyDDP 及 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的红外光谱图, 其中 2922 cm^{-1} 附近的吸收峰应归属于长脂肪链中 CH_2

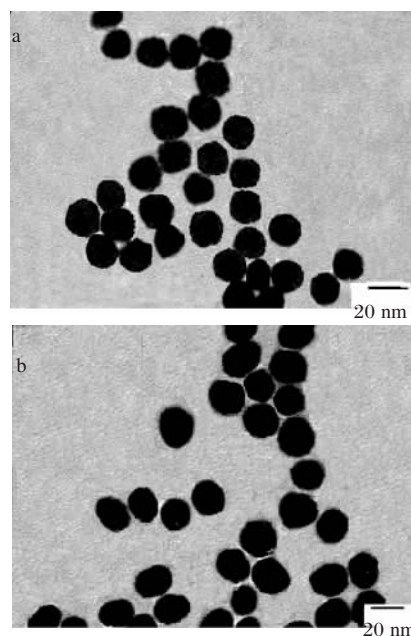


图 2 金纳米颗粒及 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of gold nanoparticles (a) and TEM image of PyDDP-modified gold nanoparticles

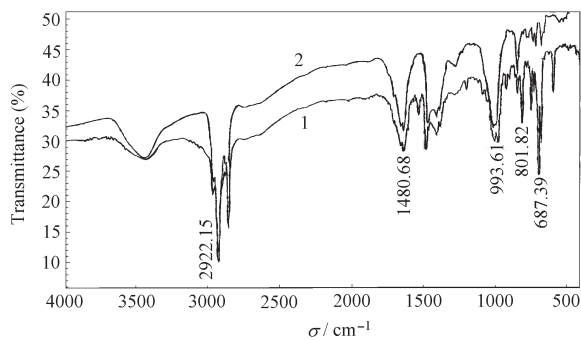


图3 PyDDP(1)及 PyDDP 修饰的金纳米颗粒(2)的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of PyDDP (1) and PyDDP-modified gold nanoparticles (2)

的对称及非对称伸缩振动峰; 1480 cm^{-1} 附近的吸收峰应归属于长脂肪链的 CH_2 的平剪式振动^[12]; 993 cm^{-1} 处的峰为 $\text{P}-\text{O}$ 的伸缩振动峰^[13]; 801 cm^{-1} 处的峰为 $\text{P}=\text{S}$ 双键的振动吸收峰^[14]; 687 cm^{-1} 附近的吸收峰为 $\text{P}-\text{S}$ 的振动吸收峰. 图 3 中曲线 (1) 为 PyDDP 的红外吸收光谱, 曲线 (2) 为 PyDDP 修饰的金纳米颗粒的红外光谱. 从图中可以看出, 在曲线 (2) 中, 801 cm^{-1} 处的 $\text{P}=\text{S}$ 双键的振动吸收峰明显消失, 这表明在反应过程中 $\text{P}=\text{S}$ 双键打开并与 Au 发生作用, 生成一种更稳定的结构. 687 cm^{-1} 处的峰向 663 cm^{-1} 移动, 是因为硫连接的吡啶脱落而与金形成新的结构^[14], 2922 cm^{-1} 处的强吸收峰和 993 cm^{-1} 处的宽吸收峰表明修饰后长烷基链依然存在.

3 讨论

从图 2 可以看出, 金纳米颗粒外面修饰 PyDDP 以后, 金纳米颗粒的粒径大小没有发生变化, 而紫外可见吸收却发生了变化(图 1), 说明 PyDDP 修饰在一定程度上改变了金纳米颗粒表面等离子体共振吸收的状况.

3.1 金纳米颗粒的偶极谐振子模型

金属表面等离子体共振与金属表面的自由电子有关. 在金属电子论中, 金属中的自由电子可以用自由电子气模型来表示, 即价电子是完全共有化的, 构成金属中导电的自由电子, 离子实与价电子的相互作用完全被忽略, 而且自由电子被视为毫无相互作用的理想气体. 为了保持金属的电中性, 可以设想将离子实的正电荷散布于整个空间之中, 和自由电子的负电荷正好中和. 正是由于这种自由电子气模型和常规等离子体相似, 所以叫做金属中的等离

子体.

等离子体在热平衡时是准电中性的, 若等离子体内部受到某种扰动而使其一些区域电荷密度不为零, 就会产生强的静电恢复力, 使等离子体内的电荷分布发生振荡, 这就是等离子体振荡. 这种振荡主要是电场和等离子体流运动相互制约而形成的. 所以当电磁波作用于等离子体时, 就会使等离子体发生振荡, 而当电磁波的频率和等离子体振荡频率相同时, 就会产生共振. 根据金属表面等离子体振荡的性质, 可以将金纳米颗粒等价为一个电偶极子^[15]. 在没有外力作用时, 这个电偶极子的正负电荷完全重合; 当有电磁场作用在这个电偶极子上时, 就会发生电荷分离, 分离的负电荷在正电荷的作用下返回原位置, 到原位置时又由于惯性的作用, 向相反的方向运动, 然后再返回原位置, 这样就形成了一个简单偶极谐振子. 图 4 为金纳米颗粒等离子体振荡的物理模型图. 这个偶极谐振子的振荡频率为:

$$\omega = (k/m_{\text{eff}})^{1/2}$$

其中, k 是谐振子的弹性系数, 与该谐振子本身的性质有关, 由 $F = -kx$ 决定. F 为简谐振动中的线性恢复力(这里为电场力), m_{eff} 为电子有效质量.

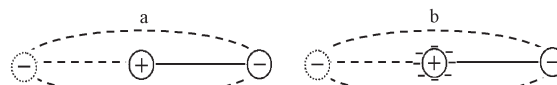


图4 金纳米颗粒(a)及 PyDDP 修饰的金纳米颗粒(b)等离子体振动的偶极子模型

Fig. 4 The dipole model of gold nanoparticles (a) and the dipole model PyDDP-modified gold nanoparticles (b)

3.2 PyDDP 修饰金纳米颗粒的偶极谐振子模型

从红外光谱图上可以看出, PyDDP 与金纳米颗粒表面发生了相互作用, 作用方式如图 5b 所示. 在此过程中, $\text{P}=\text{S}$ 打开, 与 P 相连的两个 S 上的孤对电子进入金的空轨道, 形成配位键. 金颗粒表面所有配位电子的存在, 相当于在金颗粒表面增加了一层静止的负电荷, 这层负电荷的存在将直接影响自

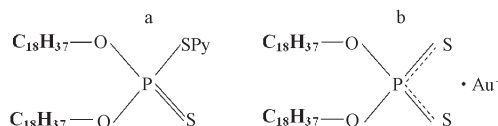


图5 PyDDP(a)和金离子作用(b)的结构示意图

Fig. 5 The structure of PyDDP (a) and the interaction of PyDDP with gold ion (b)

由电子的运动. 据此推断 PyDDP 修饰后的谐振子模型如图 4b 所示. 由 $F = -kx$, 当 x 不变时, F 与 k 成正比(负号表示 F 与 x 方向相反), 在图 4b 中, 负电荷除了受与图 4a 相同的正电荷的吸引力外, 还要受到附加负电荷对它的排斥力. 若 PyDDP 修饰前后的金颗粒分别用 b 和 a 表示, 则有 $F_a < F_b$; x 不变, $k_a < k_b$; m 不变, $\omega_a < \omega_b$ 即 PyDDP 修饰后等离子体振动频率减小, 从而使吸收发生红移.

金纳米颗粒经表面修饰后表面等离子体共振吸收红移的现象不仅出现在 PyDDP 修饰金纳米颗粒的实验中, 在许多类似的硫醇修饰金纳米颗粒的实验中都可以发现这种现象. 它们的区别只是在红移程度的大小不同, 这和纳米颗粒与有机物相互作用时形成的化学键有关. 在形成配位键时, 不同配体的结合方式不同, 配位键的数量也不同, 从而使吸收红移程度的大小不同.

4 结论

本文制备了金纳米颗粒及 PyDDP 修饰的金纳米颗粒, 用紫外-可见吸收光谱及透射电子显微镜对其等离子体共振吸收与颗粒形貌进行表征. 从表征结果可以看到, 修饰前后纳米颗粒的粒径没有发生改变, 但表面等离子体共振吸收发生了明显的红移. 用红外光谱分析了 PyDDP 与金颗粒表面的结

合方式, 并通过对等离子体振动特点的分析, 用谐振子模型解释了红移发生的原因.

References

- 1 van der Zande, B. M. I.; Böhmer, M. R.; Fokink, L. G.; Schönerberger, C. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*: 852
- 2 Fink, J.; Kiely, C. J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. *J. Chem. Mater.*, **1998**, *10*: 922
- 3 Brust, M.; Bethell, D.; Kiely, C. J.; Schiffrin, D. *J. Langmuir*, **1998**, *14*: 5425
- 4 Boyer, D.; Tamarat, P.; Maali, A.; Lounis, B.; Orrit, M. *Science*, **2002**, *297*: 1160
- 5 Cao, Y. C.; Jin, R.; Mirkin, C. A. *Science*, **2002**, *297*: 1536
- 6 Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**: 801
- 7 Andres, R. P.; Bielefeld, J. D.; Henderson, J. I.; Janes, D. B.; Kolagunta, V. R.; Kubiak, C. P.; Mahoney, W. J.; Osifchin, R. G. *Science*, **1996**, *273*: 1690
- 8 Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature*, **1996**, *382*: 607
- 9 Elghanian, R.; Storhoff, J. J.; Mucic, R. C.; Letsinger, R. L.; Mirkin, C. A. *Science*, **1997**, *277*: 1078
- 10 Zhijun, Z.; Jun, Z.; Qunji, X. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*: 12973
- 11 Frens, G. *Nature Phys. Sci.*, **1973**, *241*: 20
- 12 Hills, R. D. *J. Chem. Soc.*, **1958**, *80*: 760
- 13 Chen, S.; Liu, W. M. *Chem. J. Chinese Universities*, **1998**, *218*: 153 [陈爽, 刘维民. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexia Huaxue Xuebao*), **1998**, *218*: 153]
- 14 Thomas, L. C.; Chittenden, R. A. *Spectrochim. Acta*, **1964**, *20*: 467
- 15 de Heer, W. A. *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, *65*: 611

Preparation of PyDDP-modified Gold Nanoparticles and Mechanism for Red-shift in the Surface Plasma Resonance Absorption*

Gao Li-Zhen¹ Zhang Xing-Tang¹ Dai Shu-Xi¹ Li Yun-Cai¹ Huang Ya-Bin¹ Du Zu-Liang¹ Li Tie-Jin²

¹ Key Laboratory of Special Functional Materials of Henan Province, Henan University, Kaifeng 475001;

² Photochemistry Laboratory of Jilin University, Changchun 130021)

Abstract Gold nanoparticles were reduced by sodium from HAuCl₄ citrate and then modified by PyDDP(O, O'-Dioctadecane dithiophosphate). IR spectra indicated that PyDDP covalent bond with the surface of the gold nanoparticle. TEM results showed that nanoparticles modified by PyDDP had a similar size with that of the original nanoparticles. At the same time it had been found that the surface plasma resonance (SPR) absorbance of the PyDDP-modified gold nanoparticles had a large red shift. Furthermore, the Jellium model was used to analyze the characteristics of SPR; the dipole model and the IR spectrum were used to form a new dipole model. It can be used to explain the mechanism of the red shift.

Keywords: Red shift, Surface plasma resonance, Dipole, O, O'-Dioctadecane dithiophosphate(PyDDP)