Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 2, с. 104 – 107 © 2013 г. 25 января

Магнитный круговой дихроизм и природа ферромагнетизма в коллоидных наночастицах золота

А. Э. Соколов[+1)], *С. Г. Овчинников*[+*], *В. Н. Заблуда*[+], *А. М. Кальсин*[×], *Я. В. Зубавичус*[°]

[+]*Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[×]*Институт элементоорганических соединений им. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия*

[°]*Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий, 123182 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 апреля 2012 г.
После переработки 10 декабря 2012 г.

Измерены спектры оптического поглощения и магнитного кругового дихроизма (МКД) в интервале длин волн 350–1150 нм для серии коллоидных растворов наночастиц Au со средним размером 6.0 нм с различной степенью хиральности тиолятного покрытия. Вид спектров поглощения и МКД свидетельствует о дипольном характере межзонных переходов $5d$–$6(sp)$-орбиталей. Отсутствие зависимости (в пределах погрешности эксперимента) МКД от вида покрытия позволяет исключить гипотезу об орбитальной природе магнетизма. Делается вывод о преобладающей роли спиновой поляризации в формировании магнетизма наночастиц золота с тиолятным покрытием.

DOI: 10.7868/S0370274X13020070

Наночастицы металлов представляют большой интерес для физиков, химиков и инженеров с точки зрения их применений, таких, как хранение информации с высокой плотностью [1], катализ [2], сенсоры [3], адресная доставка лекарств [4] и устройства нового поколения (например, одноэлектронные транзисторы [5]), а также их фундаментальной физики [6]. Уникальные свойства наночастиц металлов непосредственно связаны с их размером. Они значительно отличаются от соответствующих свойств объемных материалов [7, 8]. Кроме точного контроля их размеров и форм, чрезвычайно важным вопросом является стабильность наночастиц. Для получения желаемого размера наночастиц используются различные типы стабилизаторов, например поверхностно-активные вещества (ПАВ) [9], полимеры [10] и тиол-функционализированные молекулы [11]. Тиол-стабилизированные наночастицы золота изучены значительно лучше остальных. Строение их тиолятных монослоев было установлено различными методами. Их устойчивость обусловлена сильной связью Au–S, обеспечивающей им высокую стабильность в растворах даже при повышенных температурах. Это делает их удобными объектами исследований с участием наночастиц. Обнаружение магнитных свойств (см., например, обзор [12]), а также естественного кругового дихроизма (КД) (см., например, [13]) и магнитного кругового дихроизма (МКД) [14, 15] в коллоидных растворах наночастиц золота, покрытых различными стабилизирующими молекулами, привлекло еще большее внимание к свойствам наночастиц [12]. При этом выяснилось, что КД сильно зависит от хиральности покрытия наночастиц. Поскольку в объемном золоте магнитные свойства отсутствуют, а $5d$-зоны полностью заполнены и лежат на 2.4 эВ ниже уровня Ферми [16], была предложена модель орбитального магнетизма в наночастицах золота [17]. Для проверки гипотезы об орбитальной природе магнетизма в наночастицах золота нами был получен и исследован ряд образцов наночастиц золота, отличающихся хиральностью тиолятного покрытия. Как известно, МКД пропорционален полному магнитному моменту, который складывается из спинового и орбитального моментов. Подобно тому как сферически-симметричный атом может находиться в состоянии с ненулевым орбитальным моментом, сферически-симметричная наночастица тоже может иметь отличный от нуля орбитальный момент. В свою очередь, молекулы стабилизатора могут сами иметь свои орбитальные моменты, величины которых, очевидно, зависят от степени их хиральности. Вследствие взаимодействия наночастицы с молекулами стабилизатора полный орбитальный момент также ожидается зависящим от степени

[1)]e-mail: alexeys@iph.krasn.ru

хиральности. Поэтому экспериментальное обнаружение зависимости сигнала МКД от степени хиральности подтвердило бы гипотезу о значительном вкладе орбитального магнетизма. И наоборот, независимость МКД от степени хиральности молекул стабилизатора будет свидетельствовать о малом орбитальном моменте в пользу преобладания спинового магнетизма. Ниже описаны результаты измерений спектров поглощения и спектров МКД. Мы обсуждаем механизм возбуждения поверхностного плазмонного резонанса в наночастицах золота и формирования МКД с дипольными межзонными переходами $5d$–$6(sp)$, а также роль гибридизации электронных состояний золота и серы, входящей в состав тиолятного покрытия. Независимость сигнала МКД от степени хиральности позволила нам сделать вывод о спиновой природе магнетизма. Этот вывод согласуется с прямым экспериментальным определением малого по сравнению со спиновым вклада орбитального момента для наночастиц золота с другими молекулами стабилизатора методом рентгеновского магнитного кругового дихроизма (см. ниже обсуждение работы [18]).

Наночастицы золота с тиолятными (хиральными и ахиральными) монослойными покрытиями были приготовлены по слегка модифицированной методике, подробно описанной в работе [13]. Сначала были синтезированы наночастицы золота размером 6 нм с лабильным додециламиновым покрытием по методу Пенга [19]. Затем молекулы додециламина в монослое были замещены на тиолятные фрагменты путем реакции обмена с соответствующими α,ω-тиокарбоновыми кислотами, которые впоследствии депротонировались гидроксидом тетраметпламмония для получения водорастворимых наночастиц. Нами использовались либо ахиральная 11-меркаптоундекановая кислота (MUA), либо хиральные α,ω-тиокарбоновые кислоты ($HS(CH_2)_{10}CONH$-$CH(R)COOH$, MUA-L-AA) полученные в результате сочетания MUA с L-аминокислотами в соответствии с методикой из работы [20]. Были получены хиральные наночастицы с тремя аминокислотными остатками, L-аланином ($R = Me$), L-серином ($R = CH_2OH$) и L-фенилаланином (CH_2Ph), обозначаемые в дальнейшем как Au-L-Ala, Au-L-Ser и Au-L-Phe соответственно. В данной работе исследовались наночастицы золота со средним диаметром 6.0 нм (среднеквадратичная дисперсия $\sigma = 9\%$ по данным малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) полученным в Курчатовском центре синхротронного излучения и нанотехнологий). Это подразумевает средний состав наночастиц $Au_{6670}S_{530}$, где S – хиральный или ахиральный тиолят. Таким образом, объемная концентрация тиолятных групп в растворе (на поверхности наночастиц) была в 12.6 раза меньше концентрации атомов золота. Схематическое изображение частиц представлено на рис. 1. Были изучены следующие концентрации растворов наночастиц золота.

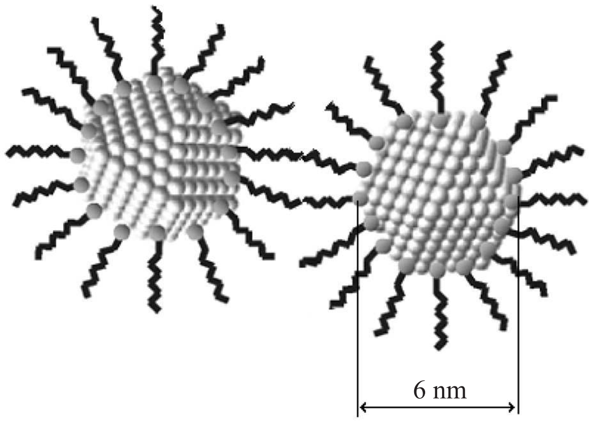

Рис. 1. Схематическое изображение наночастиц золота стабилизированных тиолятным монослойным покрытием

1. AuMUA (наночастицы с ахиральным монослоем) – 19.2 ммоль/л.
2. Au-L-Ala (хиральные наночастицы) – 2.63 ммоль/л.
3. Au-L-Ser (хиральные наночастицы) – 2.39 ммоль/л.
4. Au-L-Phe (хиральные наночастицы) – 20.2 ммоль/л.

Магнитный круговой дихроизм в области 350–1150 нм измеряли на самодельной установке для спектрополяриметрических исследований, изготовленной в Институте физики им. Л.В. Киренского на базе монохроматора МДР-2. При этом была использована модуляция состояния поляризации световой волны от правой до левой круговой поляризации. Модулятор представляет собой призму из плавленого кварца с приклеенным к ней пьезокерамическим элементом. Подача на пьезокерамический элемент переменного электрического сигнала частоты ω, соответствующей частоте собственных колебаний системы, приводит к возбуждению в кварцевой призме стоячей упругой волны. В отсутствие акустического возбуждения призма является оптически изотропной. При прохождении через нее полуволны сжатия направление распространения акустического возбуждения (вдоль горизонтальной оси призмы) становится “медленной” осью призмы. При прохождении второй полуволны (полуволны растяжения) картина изменяется на противоположную: ось растяжения становится “быстрой” осью призмы. Если на призму падает линейно поляризованный свет с плоскостью поляризации, повернутой на угол 45° по отношению к горизонтальной оси призмы, то при возбуждении в ней стоячей акустической волны на выходе свет будет поляризован по кругу, причем попеременно то по правому, то по левому с частотой акустических колебаний призмы. При наличии в исследуемом образце эффекта МКД коэффициенты поглощения световых волн, поляризованных по правому и левому кругу относительно направления магнитного момента образца, различаются. Благодаря этому световой поток, прошедший через образец и падающий затем на фотоумножитель, оказывается модулированным по интенсивности. Постоянную составляющую фототока умножителя при изменении длины световой волны поддерживали на одном уровне. В результате переменный сигнал на выходе фотоумножителя был пропорционален величине МКД. Магнитный круговой дихроизм измеряли как разность сигналов при двух противоположных направлениях внешнего магнитного поля. Калибровку абсолютной величины МКД производили по методике, описанной в [21]. Измерения МКД были проведены в магнитном поле 0.5 T при комнатной температуре. Чувствительность измерения МКД составляла 10^{-5}, спектральное разрешение – 20 см$^{-1}$. Регистрация спектров оптического поглощения проводилась с использованием прибора Shimadzu UV-3600.

На рис. 2 показаны спектры поглощения и МКД коллоидных наночастиц золота, диспергированных

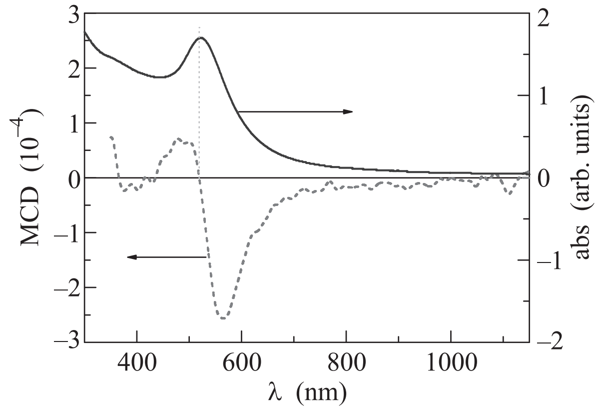

Рис. 2. Спектры поглощения и МКД для коллоидного водного раствора наночастиц золота с хиральным покрытием

в водном растворе (образец Au-L-Ala), записанные при комнатной температуре. Максимум полосы поглощения наблюдается при 523 нм. При этой же длине волны МКД изменяет знак. Видно, что S-образная кривая МКД не симметрична: амплитуда отрицательной ветви приблизительно втрое превосходит амплитуду положительной. Для всех остальных образцов картина аналогична. Приведенные к концентрации значения поглощения и МКД практически не зависят от степени хиральности покрытия (рис. 3). Пик в спектре поглощения соответствует результатам работ [22–24], в которых он сопоставляется с поверхностным плазмоном.

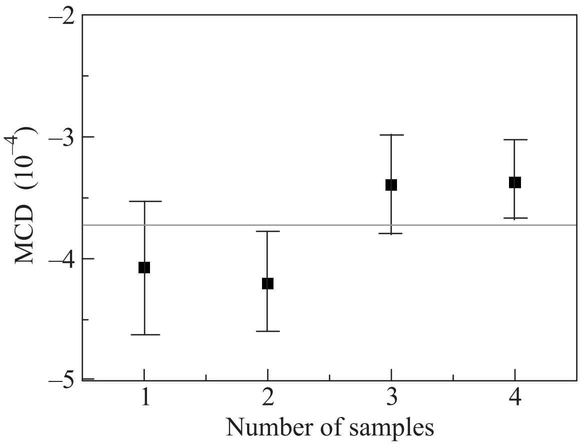

Рис. 3. Зависимость амплитуды отрицательного максимума МКД от степени хиральности покрытия образца: *1* – AuMUA (наночастицы с нехиральным монослоем), *2* – Au-L-Phe, *3* – Au-L-Ala, *4* – Au-L-Ser (наночастицы с полностью хиральным монослоем)

В общем случае МКД описывается выражением

$$\Delta k(\omega) = -\frac{4\pi}{hc} N_a \left\{ \frac{4\omega_{ja}\omega^3\left(\omega_{ja}^2-\omega^2\right)\Gamma_{ja}}{h\left[\left(\omega_{ja}^2-\omega^2\right)^2+\omega^2\Gamma_{ja}^2\right]^2} A + \right.$$
$$\left. + \frac{\omega^3\Gamma_{ja}}{(\omega_{ja}^2-\omega^2)^2+\omega^2\Gamma_{ja}^2}\left[B+\frac{C}{kT}\right]\right\} H_z. \qquad (1)$$

Где N_a – число молекул в состоянии a в единице объема, Γ_{ja} приближенно совпадает с полушириной спектральной линии, ω – текущая частота, ω_{ja} – частота перехода. Обычно он разделяется на три вклада, A, B и C (см., например, [25, 26]). Диамагнитный вклад A пропорционален расщеплению электронных состояний в магнитном поле и не зависит от температуры. Парамагнитный вклад C пропорционален разности тепловых заселенностей компонент расщепления основного состояния в магнитном поле и поэтому является функцией температуры. Вклад B обусловлен поляризацией переходов в магнитном поле. Он имеет такую же дисперсию, что и член C, и также назван парамагнитным. Этот член появляется в результате смешивания состояний магнитным полем и поэтому не зависит от температуры (в пределах ограниченного диапазона температур). Наблюдаемая нами на рис. 2 связь МКД-спектров и поверхностного плазмонного резонанса характерна для A-вклада, который обращается в нуль при резонансной частоте.

По форме спектр МКД соответствует A-вкладу МКД для электронного перехода от невырожденного основного состояния к вырожденному возбужденному. Однако при этом полосы оказываются асимметричными: отрицательная часть сигнала МКД гораздо больше, чем положительная. Эти наблюдения показывают, что кривая МКД не является чистым A-вкладом МКД. Число возбужденных состояний велико, что предполагает сильное перемешивание возбужденного спин-орбитального состояния.

Отсутствие зависимости (в пределах погрешности эксперимента) МКД от степени хиральности на рис. 3 позволяет сделать вывод о незначительном вкладе орбитального магнетизма. Для рассмотрения механизма появления спиновой поляризации требуется подробнее обсудить изменение электронных состояний на поверхности наночастицы. Легко оценить, что для частицы золота с числом атомов $N_A \sim 10^3$ число атомов на поверхности достигает $\sim 50\%$ от общего их числа [27]. Вследствие этого увеличивается степень локализации всех электронов. Однако наиболее сильно это сказывается на $5d$-электронах золота. Кроме того, усиливается роль химических связей поверхностных атомов металла с атомами молекул покрытия. Заполнение d-состояний определяет интенсивность белой линии $2p$–$5d$-возбуждений в спектрах XANES. Для объемного золота эта интенсивность очень низка и отлична от нуля благодаря слабой s–p–d-гибридизации [28]. В наночастицах с тиолятным покрытием возникает связь Au^{d+}–S^{d-} с частичным переносом заряда от золота к сере [29]. В результате гибридизации sp-состояний серы и d-состояний золота доля незаполненных d-состояний на уровне Ферми растет, что подтверждается ростом интенсивности белой линии Au $L_{2,3}$ XANES [28, 30]. Этот вывод подтверждается также и данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), которые тоже свидетельствуют об усилении локализации d-дырок золота [28]. Изменение заполнения d-электронов и их большая локализация по сравнению с объемным золотом меняет также и обменные взаимодействия, делая возможным спиновое упорядочение d-электронов. Для наночастиц с другим покрытием (Au-PAAHC) спиновый характер магнетизма был недавно установлен путем измерений рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD). В них было получено отношение орбитального и спинового моментов $\mu_L/\mu_s = 0.145$ [18].

Авторы благодарны И.С. Эдельман за полезные замечания при обсуждении результатов. Работа выполнена при поддержке грантов НШ-1044.2012.2, РФФИ (# 11-02-92001 и 11-02-00972), и интеграционного проекта СО РАН # 85.

1. S. Sun, C. B. Murray, D. Weller et al., Science **287**, 1989 (2000).
2. B. F. G. Johnson, Top. Catal. **24**, 147 (2003).
3. X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard et al., Electroanalysis **18**, 319 (2006).
4. R. Hong, G. Han, J. M. Fernandez et al., J. Am. Chem. Soc. **128**, 1078 (2006).
5. R.P. Andres, J.D. Bielefeld, W.J. Mahoney et al., Science **273**, 1690 (1996).
6. Y. Volokitin, L. J. Sinzig, J. G. de Jongh et al., Nature **384**, 621 (1996).
7. R. F. Service, Science **271**, 920 (1996).
8. G. Schmid and B. Corain, Eur. J. Inorg. Chem. **2003**(17), 3081 (2003).
9. K. Mallik, M. Mandal, N. Pradhan et al., Nano Lett. **1**, 319 (2001).
10. K. Mallick, M. J. Witcomb, and M. S. Scurrell, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **80**, 395 (2005).
11. C.K. Yee, R. Jordan, A. Ulman et al., Langmuir **15**, 3486 (1999).
12. S. Trudel, Gold Bull. **44**, 3 (2011).
13. A. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski et al., Science, **420**, 312 (2006).
14. M. A. Zaiton, W. R. Mason, C. T. Lin, J. Phys. Chem. B, **105**(29), 6780 (2001).
15. H.R. Jaw and W.R. Mason, Inorg. Chem. **30**, 275 (1991).
16. M. Cardona, *Modulation Spectroscopy, Solid State Physics Supplement II*, Academic, N.Y., 1969.
17. A. Hernando, P. Crespo, MA Garcia, J. Phys. Rev. Lett., 96:057206 (2006).
18. Y. Yamomoto and H. Hori, Rev. Adv. Mater. Sci. **12**, 23 (2006).
19. N.R.Jana and X.G. Peng, J. Am. Chem. Soc. **125**, 14280 (2003).
20. C. You, M. De, G. Han et al., J. Am. Chem. Soc. **127**, 12873 (2005).
21. Г. К. Костюк, Е. К. Галанов, М. В. Лейкин, Оптико-механическая промышленность **5**, 28 (1976).
22. H. Kozuka, G. Zhao, and S. Sakka, J. Sol Gel Sci. Technol. **2**, 741 (1994).
23. J. Matsuoka, H. Yoshida, H. Nasu et al., J. Sol Gel Sci. Technol. **9**, 145 (1997).
24. G. Mie, Ann. Phys. **25**, 377 (1908).
25. P. J. Stephens, Annu. Rev. Phys. Chem. **25**, 201 (1974).
26. W. R. Mason, *A practical guide to magnetic circular dichroism spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2007.
27. M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito et al., *Nanoparticle tecnology handbook*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
28. P. Zhang and T. Sham, Phys. Rev. Lett. **90**, 245502 (2003).
29. J. C. Love, L. A. Estroff, and J. K. Kriebeletal, Chem. Rev. **105**, 1103 (2005).
30. P. Zhang and T. Sham, Appl. Phys. Lett. **81**, 736 (2002).