通过重氮盐分子表面修饰金纳米帽子探究其对等离子体共振吸收的影响

张爱堂[1,3]，王睿智[1,2]，崔　亮[1*]，刘敬权[1,3*]

1. 临沂大学材料科学与工程学院，山东 临沂　276000
2. 临沂国际学校，山东 临沂　276000
3. 青岛大学材料科学与工程学院，石墨烯应用技术研究院，山东 青岛　266071

摘　要　以玻璃基底作为聚苯乙烯纳米球的载体，首先将聚苯乙烯纳米球旋涂在玻璃基底上，然后通过热沉积的方法将金熔融沉积在聚苯乙烯纳米粒子的表面，再通过超声的方式将负载有金纳米帽子的聚苯乙烯微球从玻璃基底上分离下来，最后用二氯甲烷将聚苯乙烯微球溶解掉，成功制备了空心的金纳米帽子材料。通过共价键链接的方式在这些空心的金纳米帽子的表面成功修饰上苯的衍生物，通过测试分析发现，修饰带有不同电性的基团，金纳米帽子的等离子体共振吸收会发生不同的红移或蓝移现象，推测这是由于金纳米帽子表面结构电子密度的变化所导致。

关键词　重氮盐分子；金纳米帽子；聚苯乙烯微球；复合粒子
中图分类号：O53　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2073-04

引　言

制备在近红外区域能够产生红移现象的等离子共振吸收的新材料对于光学，表面等离子体光子学，玻璃装配产业和医药治疗行业具有十分重要的意义[1-2]。很多研究已经表明，非常多的因素可能会影响等离子体的共振吸收，这些影响因素包括：材料的几何结构，材质类型，尺寸大小和外界环境的影响等等。除此之外，其他作用导致粒子表面电子均衡力失衡也将会引起等离子体共振吸收偏移的现象[3-4]。因此，用半导体或者其他材料来修饰纳米粒子时将会改变其表面的电子密度分布，相应的会诱导产生等离子体共振吸收发生偏移的结果。Mulvaney等[5]科学家已经对电子密度导致等离子体共振吸收偏移的现象进行了实验上和理论上的细致研究。另外，一些科学研究小组也已经证明通过烷烃硫醇来修饰纳米粒子会使等离子共振吸收发生偏移，但是偏移的程度不会太大并且偏移现象不尽相同[6]。

通过硫醇修饰金纳米材料的化学方法已经被广泛的应用于制备生物传感器，免疫传感器和异质电子传输的研究[7-10]。末端含有硫醇官能团的分子能够被轻易的接枝到含有金材料的基质上，其原因是两者能够形成硫醇和金的类似于共价键形式的化学键。有科研论文曾经报道，当烷烃硫醇修饰到银纳米粒子上时，银等离子体共振吸收几乎不会受到烷烃硫醇的影响，而对于金纳米粒子，则会发生轻微的红移现象[11]。能够形成重氮盐的一类化学小分子最近引起了科学家的关注和广泛研究。苯基衍生物通过比较稳定的碳碳键或者碳金属键已经被成功的固定在碳材料和一些金属材料的表面(比如金，银，铁等金属材料)[12-14]。一些具有电子给予或者吸引能力的分子也已经被应用于表面修饰，这类分子的优势是能够最大程度减少电子在粒子表面和吸附的分子之间传输的阻碍。

本研究探讨了聚苯乙烯球接枝金纳米帽子制备复合粒子的实验方法，采用具有电子给予能力，中性和电子吸引能力的分子来修饰金纳米帽子的表面，进一步探索和研究金材料的表面电子分布对于其等离子共振吸收的影响。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

高分辨透射电镜(德国 Bruker 公司)。扫描电镜的型号 JEOL JSM-6700F。紫外-可见分光光度计(美国 PERKINELMER 公司)。硝基苯，苯基，十六硫醇(山东莱阳

收稿日期：2017-10-31，**修订日期**：2018-05-12
基金项目：国家自然科学基金项目(51173087)，青岛自然科学基金项目(12-1-4-2-2-jch)，青岛领军人才项目和泰山学者基金项目资助
作者简介：张爱堂，1992年生，青岛大学材料科学与工程学院博士研究生　　e-mail：2018010015@qdu.edu.cn
*通讯联系人　　e-mail：clzkzy@163.com；jliu@qdu.edu.cn

经济和技术开发区化工厂)。实验室自制去离子水，室温电阻率约 18 MΩ·cm。

1.2 方法

首先将聚苯乙烯纳米球旋涂在玻璃基底上制备单层聚苯乙烯纳米粒子覆盖在玻璃基底的模板，随后通过热沉积的方法将金沉积在聚苯乙烯球的表面并控制条件使金的厚度大约保持在 20 nm，得到具有帽子形貌的金和聚苯乙烯球的复合材料[15]。然后通过超声的方法将制备的聚苯乙烯与金的复合粒子从玻璃基底上分离下来，再通过二氯甲烷溶解聚苯乙烯纳米微球来制备中空的金纳米帽子。金纳米帽子的等离子体共振吸收通过 Cary 5 分光光度计进行测量。

2 结果与讨论

碳材料和金属材料基底能被形成重氮盐的分子通过还原吸附的方法和非电诱导的方法进行表面修饰[16-17]。被表面修饰上化学分子之后，在被吸附的分子和金材料之间能够形成碳-金的化学键。通过精准的控制修饰条件，可以在金材料的表面形成一层致密的单分子层膜。聚苯乙烯微球负载金纳米帽子复合材料的制备流程和将小分子修饰在金纳米帽子表面的方法见意图 1。

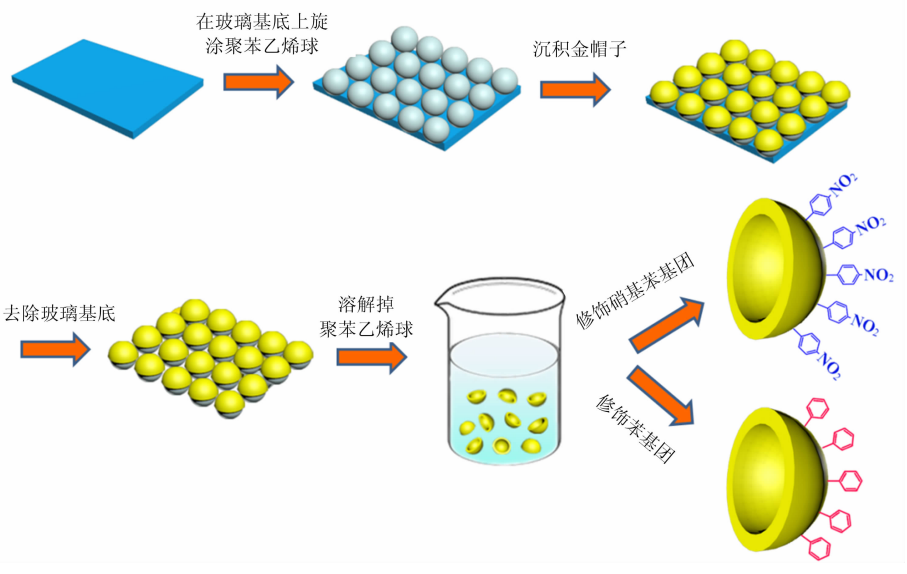

图 1 制备金(壳)-聚苯乙烯(核)纳米帽子结构的复合材料和在金纳米帽子的表面修饰小分子的流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration for the fabrication of the gold (shell) -polystyrene (core) nanocomposites and the modification of small molecule on surface of gold nanocaps

先将聚苯乙烯纳米微球旋涂在玻璃基底上，再在聚苯乙烯球上沉积上一层金纳米粒子。从图 2(a)的扫描电镜图可以看出，金纳米层覆盖在聚苯乙烯微球模板的最上层，并相互以 50°角隔离开来，这是由于 50°的蒸发角造成的。从图中可以清晰地看到在金纳米层下面的聚苯乙烯微球的边缘部分。从图 2(b)够看出来一个金纳米帽子单独的附盖在一个聚苯乙烯微球的顶部。用二氯甲烷溶解掉聚苯乙烯微球后得到了空心的金纳米帽子结构，如图 2(c)所示，可以清楚地看见空心的金纳米帽子结构。

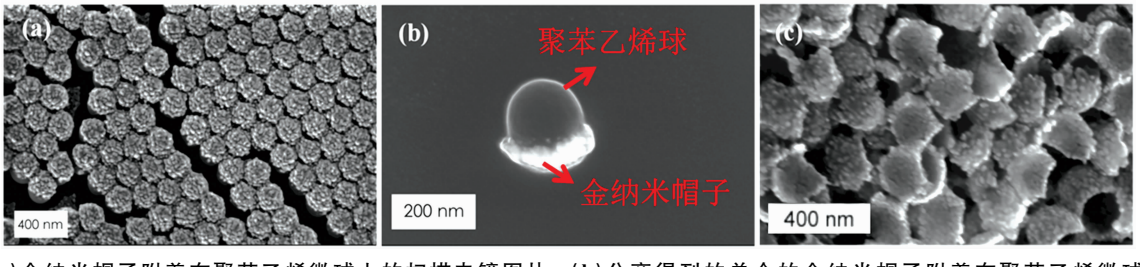

图 2 (a)金纳米帽子附着在聚苯乙烯微球上的扫描电镜图片；(b)分离得到的单个的金纳米帽子附着在聚苯乙烯微球顶端的扫描电镜图片；(c)刻蚀掉聚苯乙烯球后得到的空心的金纳米帽子

Fig. 2 (a) Scanning electron microscopy (SEM) image of the gold (shell)-polystyrene (core) nanocaps (b) Transmission electron microscopy (TEM) image of the single gold (shell)-polystyrene (core) nanocap (c) TEM image of the obtained hollow nanocaps

根据图 3(a)可以看出，当金纳米帽子的表面被用电子接受体-硝基苯修饰时，金纳米结构的等离子体共振吸收发生了红移的现象，大约红移了 150 nm。相反，当用电子提供者苯基修饰金纳米帽子时，发现金材料的等离子体共振吸收发

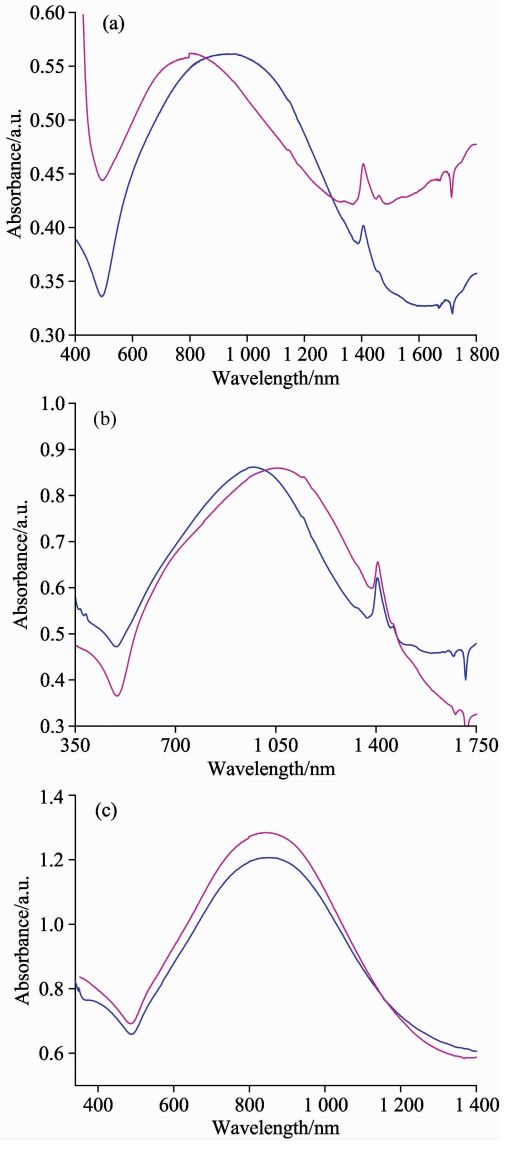

图 3　金纳米帽子修饰前与修饰后的紫外吸收变化

(a)：硝基苯；(b)苯基；(c)：十六硫醇

Fig. 3　UV absorption spectra of hollow gold nanocaps modified

(a)：Nitrobenzene；(b)：Phenyl group；(c)：Hexadecanethiol

生了蓝移的现象，蓝移了大约 98 nm。这种实验结果可以解释为，当金纳米帽子被修饰上电子提供者或电子接受者时，金材料表面的电子状态发生了改变，表面电子密度减小会导致等离子体共振吸收发生红移的现象。相反，电子密度增加会造成等离子体共振吸收发生蓝移。Sun 等[17]已经报道过，小尺寸的金纳米粒子的等离子体共振吸收会表现出对环境折射率的响应性。与他们报道不同的是，当金纳米帽子修饰上十六硫醇时实验中并没有产生明显的偏移现象。实际上测得的修饰十六硫醇的金纳米材料的等离子体共振吸收只发生了大约 8 个纳米的偏移现象，这与 Takei[18]报道相一致。值得注意的是，这些纳米结构的形貌和尺寸是不尽相同的，环境因素会影响偏移现象，不同的实验结论很难做出一个恰当的对比。

需要指出的是，纳米颗粒的聚集能力仅仅依赖于很少的因素，比如形貌，尺寸等等。纳米帽子特殊的非对称形貌相比于其他形貌匀称的纳米粒子很难使它们团聚在一起。当用苯基和硝基苯来修饰这些复合材料的表面时，实验得出了相反的结论。通过在纳米帽子表面修饰十六硫醇用来作为对照组实验，从图 3(c)能够看出，被修饰上十六硫醇分子之后，纳米帽子的等离子体共振吸收基本没有发生明显变化，在表面修饰之前吸收峰是在 850 nm，而修饰之后吸收峰出现在 853 nm，只发生了 3 nm 的改变。

3　结　论

金纳米帽子的等离子体共振吸收能够被不同的偶极分子进行调节。当这个分子能提供电子时，将会产生蓝移的现象；当这个分子能够吸引电子时，能够产生红移现象；中性分子几乎不影响吸收的偏移，可能仅仅改变周围环境的衍射指数。这些小分子对于表面等离子体吸收的调节作用能够在光学，表面等离子体光学，医药治理和功能化玻璃产业中产生巨大的影响。更重要的是，通过制备金纳米帽子与载药的高分子微球的复合材料可以应用于药物输送体系和肿瘤治疗领域。研究中同样意识到可以通过被吸附分子偶极距的理论计算来预估对于特定粒子的理论吸收偏移的重要性，我们下一步将进一步通过理论计算来研究被吸附分子对于纳米材料等离子体共振吸收的影响，也欢迎其他研究小组加入到我们的研究进程中来。

References

[1] Peter Zijlstra, Pedro M R, Michel Orrit. Nat. Nanotechnol., 2012, 7: 379.
[2] Lang Xingyou, Qian Lihua, Guan Pengfei, et al. Appl. Phys. Lett., 2011, 98: 093701.
[3] Dowd A, Geister M, Zhu S, et al. RSC Advances, 2016, 6: 115284.
[4] Raj D, Prasanth S, Vineeshkumar T, et al. Optics Communications, 2016, 367: 102.
[5] Mulvaney P. Langmuir, 1996, 12: 788.
[6] Jung L S, Campbell C T, Chinowsky T M, et al. Langmuir, 1998, 14: 5636.
[7] Sumi T, Motono S, Ishida Y, et al. Langmuir, 2015, 31: 4323.
[8] Kao C Y, Liao J D, Huang I W, et al. Surface & Coatings Technology, 2012, 206: 4887.
[9] Liu J Q, Paddon-Row M N, Gooding J J. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 8460.
[10] Liu J Q, Gooding J J, Paddon-Row M N. Chem. Commun., 2005, 631.

[11] Hiramatsu H, Osterloh F E. Chem. Mater., 2004, 16: 2509.
[12] LI Zhe, ZHAO Ya-li, JU Jun-yan(李 哲, 赵亚丽, 鞠军燕). Applied Chemical Industry(应用化工), 2013, 42(12): 2188.
[13] LIANG Ai-hui, SHANG Guang-yun, ZHANG Xing-hui, et al(梁爱惠, 尚广运, 张杏辉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(8): 2576.
[14] ZHANG Ling-yue, CHI Nan, SHAN Gui, et al(张龄月, 迟 楠, 单 桂, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2016, 37: 1239.
[15] Liu J, Maaroof A I, Wieczorek L, et al. Adv. Mater., 2005, 17: 1276.
[16] Liu G, Liu J, Böcking T, et al. Chemical Physics, 2005, 319: 136.
[17] Sun Y, Xia Y. Anal. Chem., 2002, 74: 5297.
[18] Takei H, Himmelhaus M, Okamoto T. Opt. Lett., 2002, 27: 342.

Plasmon Adsorption of Gold Nanocaps Modified by Diazonium Salt Molecules

ZHANG Ai-tang[1,3], WANG Rui-zhi[1,2], CUI Liang[1*], LIU Jing-quan[1,3*]
1. Material Science and Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China
2. Linyi International School, Linyi 276000, China
3. Material Science and Engineering, Qingdao University, Research Institute of Graphene Application Technology, Qingdao 266071, China

Abstract In this work, gold nanocap-polystyrene particle (PSP) conjugates have been prepared using thermal deposition of gold flux onto PSP particle pre-coated on glass substrate, followed by the lift-up and separation into acetonitrile solvent under sonication. The hollow gold nanocaps were obtained after the PSPs were dissolved with dichloromethane. When the nanocaps were covalently modified with phenyl derivatives in diazonium salt form, the optical absorptions were found as red- or blue-shift, which was probably due to the changing of the electron density of the nanocap surface by the surface-bound electron donating or electron withdrawing functional groups.

Keywords Diazonium salt molecules; Gold nanocaps; Polystyrene microspheres; Nanocomposites

(Received Oct. 31, 2017; accepted May 12, 2018)

* Corresponding authors