

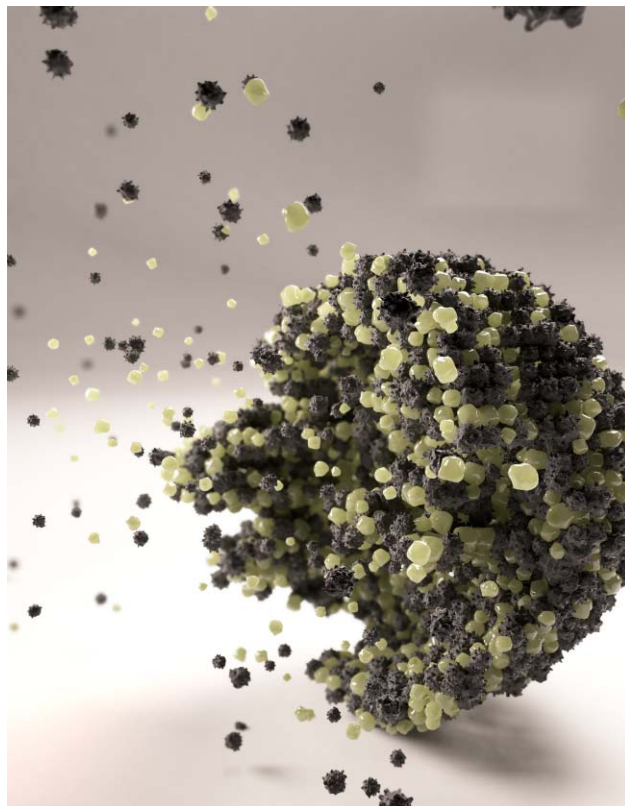
A nanorészecskék világa rendkívül változatos és gazdag, ami elsősorban annak köszönhető, hogy az anyag jellemző kiterjedését 100 nm alá csökkentve sokszor megjelennek olyan (optikai, mágneses, elektromos) tulajdonságok, amelyek a makroszkopikus, tömbi anyagra nem, vagy csak alig észlelhetően jellemzők. Ugyanez igaz nanorészecskékből létrehozott nagyobb rendszerekre is (1. ábra), amelyekben az ígéretes részecsketulajdonságok ötvözödhetnek vagy felerősödhetnek.

Parányi részecskével a gyakorlatban legtöbbször folyadékfázisban találkozni. Ennek oka elsősorban az, hogy a részecskék alulról történő felépítése (nedveskémiai szintézise) rendkívül változatos előállítási utakat tesz lehetővé. Emellett a létrehozott részecskével való munka gyakorlatilag folyadéktechnológiává redukálható – adott mennyiségű részecskét egy egyszerű pipetta segítségével könnyen áthelyezhetünk egyik helyről a másikra (edény, felület, táptalaj stb.). Ugyanakkor fontos kiemelni, hogy csak akkor ilyen könnyű a dolgunk, ha az adott feladatra megfelelő nanorészecskéket „tervezünk”, és itt elsősorban a részecskék felületi tulajdonságaira kell gondolni. Ilyen kis méretnél az egész részecske egy hatalmas felület, és azt, hogy milyen kölcsönhatásba lép az őt körbe vevő világgal – mérete és alakja mellett –, elsősorban felület „milyensége” szabja meg. A nanorészecskék felülete szinte mindig valamilyen molekulával vagy ionos specieszekkel borított (felületi csoport), ugyanis ez biztosítja a részecskés rendszer kinetikai stabilitását, és megszabja, hogy a nanorészecskék miként hatnak kölcsön egymással, felületekkel vagy (bio)-makromolekulákkal [1].

Kutatómunkánk során elsősorban optikai és szerkezetvizsgálati módszerekre támaszkodva igyekszünk pontosabb betekintést nyerni modell-nanorészecskék felületkémiaja és a részecskék kölcsönhatása közötti összefüggésekbe. Azt vizsgáljuk, hogy a nanorészecskék méretének, alakjának, valamint felületi csoportjainak minőségével és elrendeződésével hogyan tudjuk a részecskék közötti kolloid kölcsönhatásokat befolyásolni, és ez milyen lehetőséget nyújt irányítottan önszerveződő szerkezetek kialakítására. Az alábbiak-



Deák András (1978) az MTA Energetikai Tudományi Kutatóintézet tudományos főmunkatársa. BME-n szerzett vegyészmérnöki végzettséget, majd PhD fokozatot 2007-ben. Két éves külföldi kutatói ösztöndíjat (Ludwig-Maximilians-Universität München) leszámítva a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetben dolgozik. Kutatómunkája nanorészecskék, nanostrukturált és önszerveződő rendszerek kolloidikai és optikai aspektusaira fókuszál.



1. ábra. Az *Advanced Materials* folyóiratban megjelent cikkünk inspirálta grafika: létrejön egy nanorészecskés klaszter (Christoph Hohmann, Nanosystem Initiative Munich engedélyével).

ban néhány, saját kutatási eredményeinkből kiragadott példán keresztül szeretnénk érzékeltetni, hogy a modern anyagtudomány milyen változatos és izgalmas területét képezik a nanorészecskével kapcsolatos kutatások.

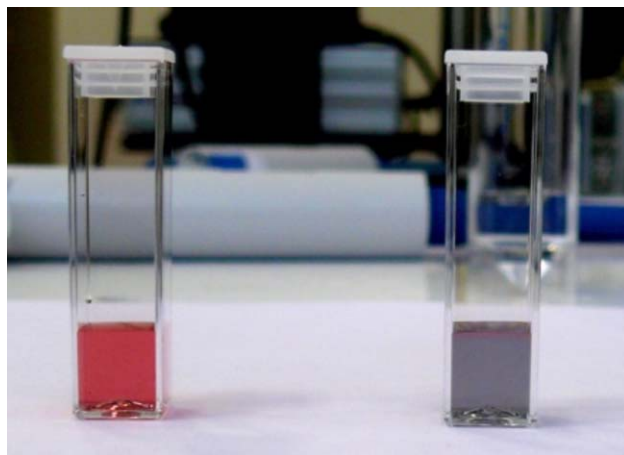
## Arany nanorészecskék

Az arany nanorészecskék ideálisak az ilyen jellegű kísérletekhez. Számos, jól dokumentált receptúra létezik a részecskék méret- és alakszabályozott (gömb, rúd, bipiramis, csillag stb.) nedveskémiai szintéziséhez. További előnyük, hogy az erős arany-kén kötésnek köszönhetően a részecskék felülete tiolsoportot<sup>1</sup>

<sup>1</sup> A tiolok kéntartalmú szerves vegyületek. Jellemző funkciócsoportjuk az -SH merkaptó- vagy szulfhidrilcsoport. Alkoholokból vagy fenolokból vezethetők le a bennük található hidroxilcsoport oxigénatomját kénatomra cserélve. Az alkoholokból levezethető tiolok a tioalkoholok, vagy régies nevükön merkaptánok, a fenolokból levezethetők a tiofenolok. Kén-hidrogénből is származtathatók, annak egyik hidrogénatomját szénhidrogén-csoportra cserélésével. A merkaptocsoport akár cikloalifás vagy heterociklusos gyűrűhöz is kapcsolódhat. (Wikipedia)



2. ábra. Különböző alakú és méretű arany nanorészecskéket tartalmazó szolok [2].



4. ábra. 20 nm-es arany nanogömbök szolja KCl oldat hozzáadása előtt (balra) és után (jobbra).

tartalmazó molekulákkal könnyedén módosítható. Az arany nanorészecskék legkülönlegesebb tulajdonsága ugyanakkor, hogy a látható fény hullámhossztartományában bizonyos hullámhosszaknál – lokalizált plazmonrezonancia gerjesztés miatt – rendkívül nagy szórási és abszorpciós keresztmetszettel rendelkeznek [2]. Ebből adódóan nanorészecskéket tartalmazó szolok a részecskék alakjának és méretének függvényében jellegzetes színnel rendelkeznek (2. ábra).

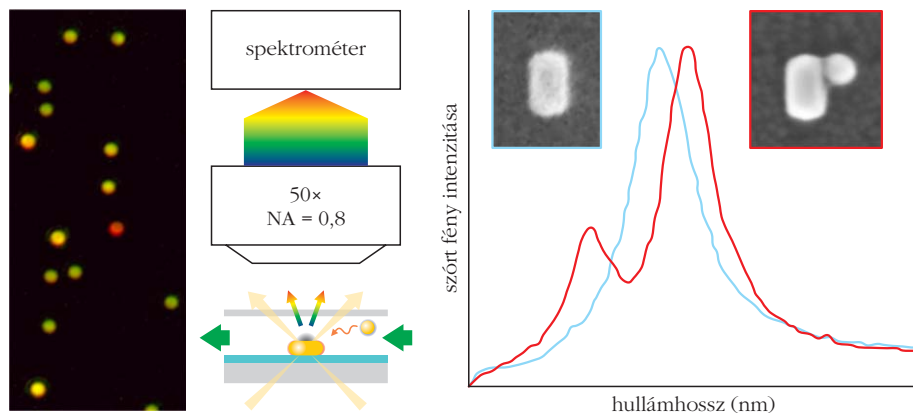
Szintén ennek köszönhetően az arany nanorészecskék sikeresen alkalmazhatók például megfelelő felületi funkcionálizálást követően fényelnyelésen alapuló lokális hipertermiában (például daganatos sejtek célzott elpusztítására), vagy jelölő anyagként, amelynek segítségével bio-makromolekulák élő sejten belüli mozgása nyomon követhető. A nagy szórási keresztmetszetnek köszönhetően akár egyedi nanorészecskék közvetlen optikai vizsgálata is lehetséges. Ez egy sötétlátóteres optikai mikroszkóppal csatolt képalkotó spektrométerrel valósítható meg. Ebben az elrendezésben az egyedi nanorészecskék szórási spektruma (megfelelően alacsony felületi sűrűség esetén) külön-külön vizsgálható. A szórási spektrumban meg-

jelenő karakterisztikus csúcsok pozíciója és alakja rendkívül érzékeny a részecskék közelterének összetételére (dielektromos viszonyok), különösen arra, ha egy másik részecske közvetlen közelségbe kerül. Ugyanis ekkor – a plazmoncsatolás miatt – új módusok is megjelennek (3. ábra).

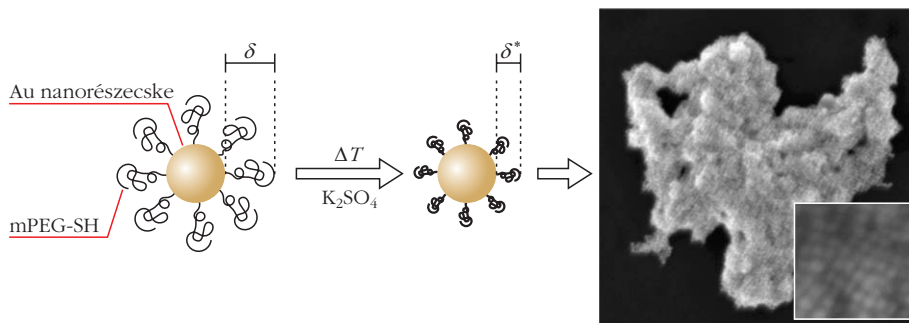
### Kolloid-kölcsönhatások „szemmel látható” megváltozása

Ez teremti meg a lehetőséget a kolloid-kölcsönhatások optikai alapú vizsgálatához, aminek egy egyszerű demonstrációját mutatja a 4. ábra. A 20 nm-es eredeti aranszolt – a részecskék felületén található citrátmolekulák révén kialakult – elektromos kettősréteg tasztítása stabilizálja. A citrátmolekulák negatív felületi töltéssel ruhazzák fel a részecske/víz határfelületet. A Poisson–Boltzmann-egyenlet szerinti elektromos kettősréteg stabilizálja a részecskéket [3], az ebből származó tasztítás képes kompenzálni – az arany esetében a részecskék polarizálhatósága miatt egyébként a szokásosnál egy nagyságrenddel erősebb – diszperziós vonzást. Érdeemes megemlíteni, hogy bár a részecské-

3. ábra. Arany nanorészecskék szórási képe (gömbök: zöld; rudak: sárga, piros) sötétlátóteres optikai mikroszkópban (balra). A képalkotó spektrométerrel akár folyadékcellában is mérhetővé válik egyedi nanorészecskék szórási spektruma (középen), és spektrális változás alapján detektálható egy második (50 nm-es) részecske bekötődése (jobbra).



ket körülvevő ionoszféra létrejöttében és térbeli eloszlásában a felületi töltéseknek meghatározó szerepe van, mégis, a tasztító kölcsönhatási potenciál fő hozzájárulása az ionoszférát felépítő ionok entrópiájával kapcsolatos [4]. Az oldatban jelenlévő ionok mennyiségét megnövelve (ebben az esetben KCl hozzáadásával) lecsökken a részecskék közötti tasztítás mértéke, ami aggregációhoz vezet. A részecskék közeledése miatti plazmoncsatolásnak köszönhetően pedig az oldat színe egyértelműen megváltozik.



5. ábra. Hőmérséklet-emelkedés hatására 20 nm-es arany nanorészecskékből létrehozott rendezett nanorészecske-klaszter pásztázó elektronmikroszkópos képe (jobb alsó sarokban a részecskék szabályos elrendeződése kinagyítva látható) [4].

## Szabályozott kölcsönhatások

Hasonló kísérletet elvégezve makromolekulákkal (PEG: polietilén-glikol) borított aranygömbökkel nem tapasztalni ilyen effektust, mivel a részecskefelületen rögzített molekulák szterikusan gátolják a részecske-aggregációt. Elméleti megfontolások alapján, megfelelően választott paraméterek mellett (részecskeméret, polimer molekulatömeg, ionerősség) ugyanakkor a hőmérséklet emelésével előidézhető a felületen rögzített molekulák konformációváltozása. A rövidebb hatótávú szterikus taszítás miatt a részecske-részecske távolságfüggő kölcsönhatási görbén ilyenkor egy nem túl mély lokális minimum jelenik meg, ami a gyors aggregáció helyett lassabb asszociációt eredményez a paraméterektől függően 30–60 °C hőmérséklet-tartományban, ami kedvez a nagy méretű, szabályos belső elrendeződést mutató részecskeklaszterek kialakulásának (5. ábra).

## Írányított önszerveződés „foltos” nanorészecskékkal

A kolloid-kölcsönhatások finomhangolásának és annak a részecskeasszociátum szerkezetére gyakorolt hatásának különösen izgalmas területe a nanoméretes skálán létrehozott felületi kémiai inhomogenitás. Az egyik nagy kihívás olyan „reaktív foltok” létrehozása a nanorészecskék felületén, amelyek térben jól meghatározott irányokban képesek más részecskékkel kölcsönhatni, és így atomokhoz hasonló módon megfelelő számú „kötést” kialakítani, egyfajta kol-

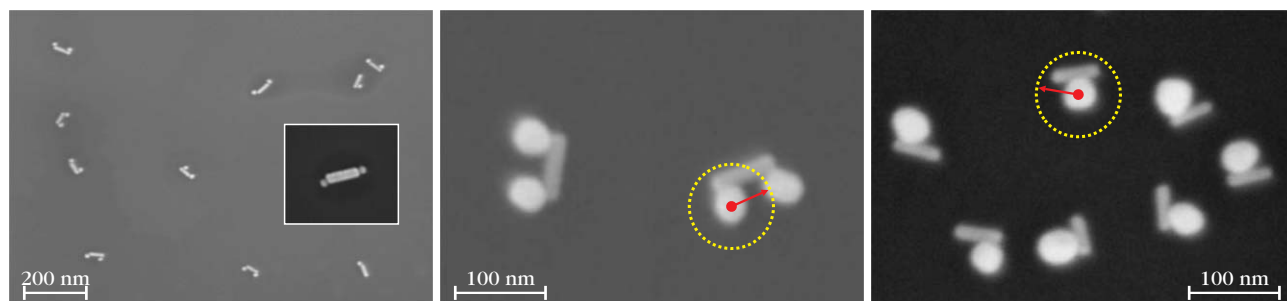
loidmolekulát eredményezve, szemben a korábban említett nagyméretű klaszterekkel. Arany nanorészecskékkal ez szintén sikeresen megvalósítható, illetve a lokalizált plazmonrezonancia-jelenségen keresztül mind a reaktív foltok, mind a részecskeasszociátumok kialakulása nyomon követhető. Arany nanorudak esetében például a rudak végét, illetve palást régióját szelektíven más-más

molekulákkal lehet felületmódosítani. A rudak végén elhelyezkedő, pozitív töltést hordozó ciszteamin-molekulák alakítják ki a „kötőhelyet” negatív részecskék számára, míg a rudak palástján található PEG molekulák szterikusan gátolják más részecskék bekötődését. Ezek a „foltos” rudak negatív felületi töltéssel rendelkező gömbökkel heterotrimereket alkotnak, azaz két gömb alakú részecske található a rudak elmentéses végén. A bekötődés optikai úton detektálható a gömbök és a rudak közelterének kölcsönhatásából adódó plazmoncsatoláson keresztül (3. ábra). A folyamat különböző kolloid-kölcsönhatásoktól való erős függését jól mutatja, hogy a meghatározó kölcsönhatás-paraméterek (részecskeméret, ionerősség) finomhangolásával ugyanezen alapokon „kocsihoz” vagy „csigához” hasonló szerkezetek is létrehozhatók (6. ábra).

## Nanorészecskék határfelületeken

A határfelületek kiemelt fontossággal bírnak minden kolloidrendszerben, így nanorészecskék szoljai esetében is. A *Fizikai Szemle* egy korábbi számában már láthatunk példát arra, hogyan tudnak nanorészecskék folyadék/levegő határfelületen csapdázódni, és miként lehet az ilyen részecskékből kialakított filmeket mikrotechnológiai és fotonikai szempontból releváns szerkezet kialakítására használni [6]. Egyedi nanorészecskéket szilárd/folyadék határfelületen elhelyezve lehetőség nyílik a részecskefelület részleges módosítására, a így létrehozott objektumokat a szakirodalom – római mitológia áthallással – előszeretettel *Janus részecskéknék* nevezi. A 7. áb-

6. ábra. „Foltos” arany nanorudak és homogén felületi tulajdonságú arany nanogömbökből önszerveződéssel létrejött szerkezetek [4].

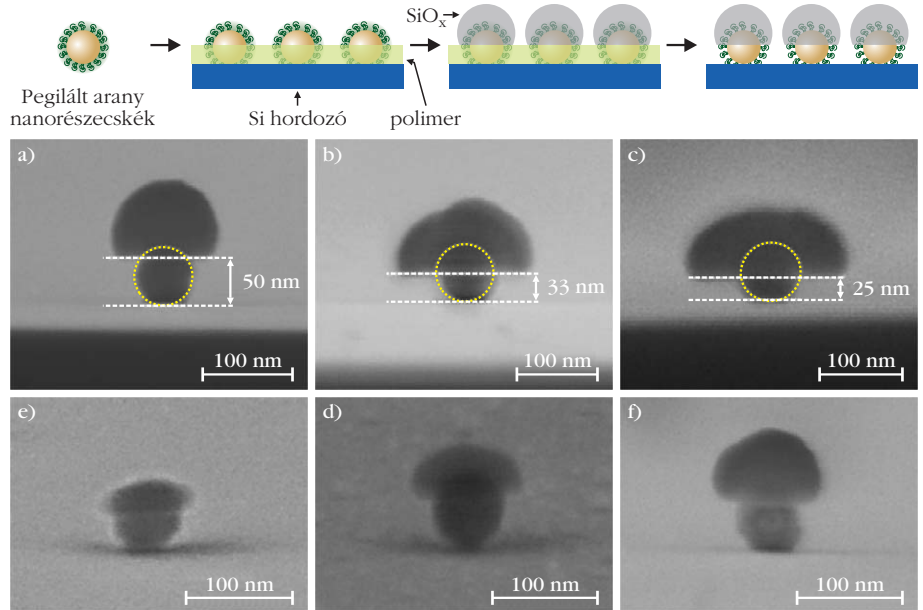
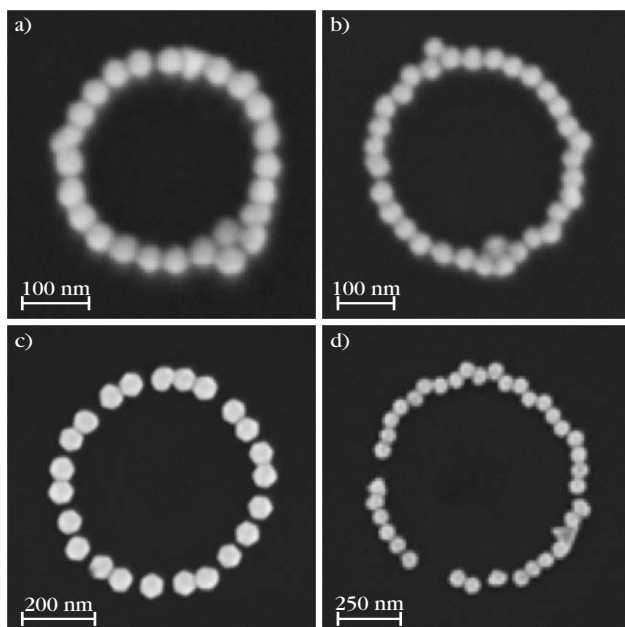




rán látható, hogy az egyszerű, makroszkopikus megfontolások néha nanoskálán is meglepően jól működhetnek. A részecskék felülete részlegesen maszkolható például, ha egy vékony (50-25 nm) polimerfilmbe ágyazzuk őket. Amorf szilikakérget létrehozó kémiai növesztőoldatba helyezve a hordozót a polimerbe ágyazott régióra nem válik le bevonat. A kísérleti paraméterekkel (polimerfilm vastagság, kémiai szintézis körülményei) a részecske geometria-paramétereit nagy pontossággal szabályozhatók.

Ha megfelelően nagy molekulák borítják a részecskék felszínét, akkor a részecskék felületre történő kitapadásának valószínűsége nagyban lecsökken. Ebben az esetben – rengeteg nanorészecske egyidejű önszerveződésével – a részecskék szol megfelelően strukturált felületen történő beszáradása révén összetett mintázatok kialakítására nyílik lehetőség. A száradás során a visszahúzódó folyadékkal együtt mozognak a részecskék, és végeredményben a felületi struktúra által diktált száradási mintázatot veszik fel. Egy ilyen arany nanorészecske-mintázatot mutat a 8. ábra. A gyűrű alakú részecskeláncok preparálásához szilika nanorészecskék Langmuir-Blodgett-monorétege szolgáltatva a templát-, azaz mintaréteget, ezt átítatva arany nanorészecskék szol-

8. ábra. Egysoros arany nanorészecskés gyűrűk (a, b) 45 nm-es és (c, d) 65 nm-es arany nanorészecskékből különböző PS templátrészecskével előállítva [5].



7. ábra. Arany nanorészecskék polimerfilmbe ágyazásával létrehozott Janus-részecskék [4].

jával, beszáritva, és a templátréteget eltávolítva a szerkezet „előhívható”. A nanorészecskék a száradási folyamat végén a templátréteg gömbjei alatti térrészbe tömörülnek. A gyűrűkben szintén jelentkezik a korábban említett lokalizált plazmonok közötti csatolás, a vele együtt járó elektromos térerősítés pedig felhasználható Raman-spektroszkópiai mérések során jobb jel/zaj viszony eléréséhez [5].

## Összefoglalás

A nanorészecskékkel kapcsolatos kutatások és alkalmazások szempontjából kritikus a nanorészecskék egymás és felületek közötti kolloid-kölcsönhatások megfelelő ismerete és közben tartása, amely fizikai és kémiai jártasságot egyaránt igényel. Megfelelően tervezett nanoméretű építőelemekkel ugyanis rendkívül változatos és ígéretes, magasabb hierarchiájú részecskés rendszerek hozhatók létre.

## Irodalom

1. a) <https://hu.wikipedia.org/wiki/Kolloid>, b) <https://nkfih.gov.hu/hivatalrol/otka-kiadvanyok/foltos-arany-nanorudak>
2. Fülöp Eszter: *Nanométerű arany/szilika részecskekompozitok előállítása és vizsgálata*. PhD értekezés, BME, 2014, <https://repozitorium.omikk.bme.hu/bitstream/handle/10890/1384/ertekezes.pdf>
3. Bóta Attila: *Nanorészecskék általános fizikai-kémiai tulajdonságai*. *Természet Világa* 44/11 2013. november, <http://www.termeszetvilaga.hu/szamok/tv2013/tv1311/bota.html>
4. Pothorszky Szilárd: *Régiószeliktíven felületmódosított arany nanorészecskék tervezett előállítása, vizsgálata és önszerveződése*. PhD értekezés, BME, 2017, <https://repozitorium.omikk.bme.hu/bitstream/handle/10890/5439/ertekezes.pdf>
5. Zámbo Dániel: *Directed self-assembly of gold nanoparticle clusters and 2D ordered nanoring*. Ph.D. dissertation, BME, 2016, <https://repozitorium.omikk.bme.hu/handle/10890/5313>
6. Nagy Norbert, Pap Andrea Edit, Deák András, Horváth Enikő, Hórvölgyi Zoltán, Bárony István: *Periodikus nanostruktúrák makroszkopikusan nagy felületeken*. *Fizikai Szemle* 57/9-10 (2007) 314.