

## Synthesis of gold Nanoparticles: Influence of reducing agent on optical properties

Sonia Mohamad hosseini Toramuni

Faculty of Physics, Alzahra University, Tehran, Iran

### Abstract

Recently, plasmonic nanoparticles with unique optical properties have been used in nanomedicine ranging from optical biosensing to bioimaging to drug delivery. Meanwhile, gold nanoparticles with very small and uniform size are desirable for these applications due to their low toxicity. In this project, reduction of gold by sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) led to preparation of metal nanoparticles anchored gelatin matrix successfully. Due to its high biocompatibility, gelatin is very suitable as a stabilizing agent and despite other organic capping agents, it reduces the toxicity of these Au nanoparticles (Au Nps). These nanomaterials have been studied using Fourier transformed infrared (FT-IR), Optical Absorption, Photoluminescence (PL) spectroscopy techniques, using transmission electron microscope (TEM) and X ray diffraction (XRD). And influence of different concentrations of reducing agent have been investigated in preparation and optical properties of Au Nanoparticles with Gelatin as a capping agent. These nanomaterials are very promising for making devices with high luminosity in nano dimensions. In addition, since non-toxic and solvent materials are used in synthesis, the integration of these particles into a variety of systems, especially those related to biological and biomedical applications, can be practical and useful.

### Keywords

Gold nanoparticles, Gelatin, Photoluminescence, Optical absorption, Reducing agent

### Article history:

Received: 04-09-2023

Accepted: 30-09-2023

### Corresponding author:

\* [s.mhosseini@alzahra.ac.ir](mailto:s.mhosseini@alzahra.ac.ir)

## سنتز نانوذرات طلا: تأثیر عامل احیاکننده بر روی خواص اپتیکی

سونیا محمدحسینی ترامونی

دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

چکیده

اخیراً، نانوذرات پلاسمونیک با خواص نوری منحصربه‌فرد در نانوپزشکی از حسگر زیستی نوری گرفته تا تصویربرداری زیستی و تحویل دارو مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این میان، نانوذرات طلا با اندازه بسیار کوچک و یکنواخت، به دلیل سمیت پایین برای این کاربردها مطلوب هستند. در این پژوهش کاهش نمک‌های طلا بوسیله سدیم بورو هیدراید با موفقیت منجر به تهیه شبکه‌های ژلاتین وصل شده به نانوذرات فلزی شد. ژلاتین به دلیل داشتن خاصیت زیست سازگاری بالا در عملکرد به عنوان عامل تثبیت‌کننده بسیار مناسب بوده و علی‌رغم سایر عامل‌های پوششی آلی، سمیت نانوذرات را کاهش می‌دهد. این نانومواد با آنالیزهای طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، جذب اپتیکی، فوتولومینسانس (PL)، تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)، و پراش پرتوی ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفتند. و تأثیر غلظت عامل احیا کننده در تشکیل این نانوذرات طلا با عامل پوششی ژلاتین، و خواص اپتیکی آن‌ها بررسی شد. این نانومواد برای ساخت قطعات با نورتایی بالا در ابعاد نانو بسیار نوید دهنده هستند. علاوه بر این، از آنجایی که مواد غیرسمی و حلال در سنتز استفاده شده است، ادغام این ذرات در انواع سیستم‌ها، به‌ویژه آن‌هایی که مربوط به کاربردهای بیولوژیکی و زیست‌پزشکی هستند، می‌تواند عملی و مفید باشد.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۶/۱۳

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۷/۰۸

نانوذرات طلا، ژلاتین، فوتولومینسانس، جذب اپتیکی، عامل احیاکننده

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

نانوذرات طلا دارای خاصیت نوری منحصر به فردی هستند که به رزونانس پلاسمون سطح موضعی (LSPR) معروف است. LSPR نوسان جمعی الکترون‌ها روی سطح فلز است که در اثر برهمکنش الکترومغناطیسی بین نور فرودی با طول موج خاص و سطح فلز ایجاد می‌شود. LSPR به شکل و اندازه ذرات و همچنین ثابت دی الکتریک حساس است [۱-۳]. LSPR فقط در فلزات نجیب بویژه در نقره، پالادیوم، پلاتین و طلا قابل مشاهده است. در ذرات نانومتری جذب قوی ناشی از نوسان الکترون‌ها در نوار رسانش از سطح یک ذره به ذره دیگر رخ می‌دهد. فوتون‌های نور مرئی یا فرابنفش، پلاسمون‌های سطح را برانگیخته می‌کنند و موجب می‌شوند در ناحیه مرئی، نانوذرات فلزی یک پیک مشخصه باند جذبی پلاسمون سطح داشته باشند. این پیک در ذرات فلزی ناشی از حرکت الکترون‌های رسانش است که منجر به جابجایی بارهای مثبت و منفی و قطبش ذرات فلزی می‌شود. خواص نوری منحصر به فرد نانوذرات طلا بدلیل جذب پلاسمون سطحی مربوط به الکترون‌های نوار ظرفیت 5d و نوار رسانش 6sp می‌باشد [۴-۶].

نانوذرات طلا به دلیل کاربردهایشان، از جمله در حسگرهای زیستی و فوتوکاتالیز، درمان سرطان، دارورسانی و فعالیت‌های ضد میکروبی، به طور گسترده‌ای مطالعه شده‌اند [۷-۱۰]. این توجه ناشی از ویژگی‌های مطلوب آن‌ها در جذب قوی و پراکنده نور و همچنین پایداری، زیست سازگاری و سهولت اصلاح سطح است. برای این کاربردها، سنتز نانوذرات طلای کوچک با ساختار یکنواخت ضروری است. این به این دلیل است که ذرات بزرگ به زمان نیاز دارند تا از بدن دفع شوند، که می‌تواند مشکلاتی را ایجاد کند. بنابراین، تحقیقات برای سنتز نانوذرات طلای بسیار کوچک انجام می‌شود که به راحتی دفع می‌شوند، می‌توانند آزادانه بین سلول‌ها حرکت کنند و ویژگی‌های نوری منحصر به فرد خود را حفظ کنند [۱].

محققان در تهیه نانوفلزات نجیب، برای جلوگیری از استفاده از حلال‌های آلی سمی، امکان تهیه آنها را در محیط آبی بررسی کرده‌اند [۱۱-۱۳]. در استراتژی سنتز سبز، استفاده از مواد شیمیایی غیر سمی، حلال‌های مطلوب محیطی و مواد تجدیدپذیر مهم است [۱۴ و ۱۵]. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که استفاده از پلیمرها به عنوان عامل پوششی، زیست سازگاری و پایداری نانوفلزات را بهبود می‌بخشد. در میان طیف وسیعی از پلیمرها، ژلاتین یک پلیمر طبیعی زیست سازگار و زیست تخریب‌پذیر است [۱۶-۱۸]. محلول‌های آبی ژلاتین توجه بسیاری از فیزیکدانان، شیمی‌دانان و

دانشمندان علوم غذایی را هم به دلیل کاربردهای وسیعشان در زمینه‌های غذایی، وسایل آرایشی، عکسبرداری داروشناسی و غیره، و همچنین به عنوان یک سیستم تغییر حالت از سل به ژل، به خود جلب کرده است [۱۹].

طلا الکتروپوزیتیو<sup>۲</sup> است و می‌تواند توسط عوامل مختلفی مانند بوروهیدرات، آمین‌ها، الکل‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک احیا شود. با این حال رایج‌ترین روش‌ها بر پایه سترات سدیم، سدیم بوروهیدراید و اسید اسکوربیک است [۲۰]. در این مقاله کاهش نمک طلا توسط سدیم بورو هیدراید در حلال آب انجام شد. به طور معمول، در طول سنتز نانوذرات به دلیل اندازه کوچکشان تمایل به تجمع و کلوخه‌ای شدن در محلول دارند. استراتژی مؤثر برای جلوگیری از این امر، محافظت از کلوئیدها با عوامل محافظتی مانند تیول‌ها، سورفکتانت‌ها، پلیمرها و پلی‌الکترولیت‌ها است. عوامل محافظت‌کننده از نانوذرات پس از تشکیل آن‌ها از طریق ممانعت فضایی محافظت می‌کنند، در نتیجه با جلوگیری از تجمع آن‌ها، اندازه ذرات را کنترل کرده و عامل‌های پوششی را به سطح ذرات وارد می‌کنند [۲۰ و ۲۱]. در این پژوهش، ژلاتین به عنوان یک بیوپلیمر و عامل تثبیت‌کننده برای سنتز نانوذرات طلا سازگار با محیط زیست استفاده شد.

در مقالات [۲۰ و ۲۲-۲۴] برای سنتز نانوذرات طلا از عامل پوششی ژلاتین استفاده شد و تأثیر افزایش غلظت ژلاتین بررسی شد. در پژوهش حاضر، غلظت ژلاتین ثابت نگه داشته شده، و خواص نوری نانوذرات طلا با افزودن مقادیر اضافی سدیم بورو هیدراید به عنوان عامل احیاکننده بررسی شد. نتایج قابل توجه بدست آمده از نورتابی نانوذرات ناشی از ترکیب منحصر به فرد ویژگی‌های پلاسمونیک و بیوشیمیایی در این پژوهش، نانوذرات طلا را کاندیدای مناسبی برای کاربردهای آینده در تصویربرداری سلولی، دارورسانی، درمان و ... قرار می‌دهد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مواد استفاده شده در این مقاله از شرکت Merck خریداری شدند. طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسرخ FT-IR<sup>۳</sup> با دستگاه اسپکتروفوتومتر نیکولت<sup>۴</sup> ۳۲۰ به صورت قرص یا فیلم بر روی قرص KBr<sup>۵</sup> ثبت شدند. آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM<sup>۶</sup> با دستگاه ZEISS EM900 انجام شد. طیف جذب UV-vis<sup>۶</sup> با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل شیمادزو (PC 1650) با استفاده

2- electropositive

3- Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)

4- Nicolet

5- transmission electron microscope (TEM)

6- UV-vis absorption spectroscopy

1- local surface plasmon resonance

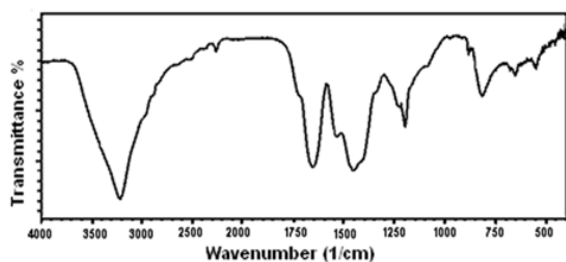


ساختار مولکولی در ماده را نشان می‌دهد. پیک‌ها در طیف FT-IR به عنوان اثر انگشت یک ساختار مولکولی خاص و پیوند شیمیایی عمل می‌کنند [۲۶ و ۲۵].

مکانیسم تکنیک FT-IR با انتقال بین حالت‌های انرژی ارتعاشی کوانتیزه شده ارتباط دارد [۲۷]. در تجزیه و تحلیل FT-IR، جذب تابش IR زمانی رخ می‌دهد که یک فوتون به یک مولکول منتقل شود و آن را به حالت انرژی بالاتر برانگیخته کند [۲۸]. حالت‌های برانگیخته به ارتعاشات پیوندهای مولکولی (یعنی کشش، خمش، پیچش، تکان نوسانی، جنبش، و تغییر شکل خارج از صفحه) منجر می‌شوند که در طول موج‌ها (یا فرکانس‌های) متفاوت در ناحیه IR طیف نور رخ می‌دهند. طول موج هر پیک جذب IR توسط خواص فیزیکی - شیمیایی ذاتی مولکول مربوطه تعیین می‌شود، و بنابراین، مانند اثر انگشت آن گروه عاملی خاص (مانند C-H، O-H، C=O، و غیره) قابل شناسایی است [۲۵].

شکل ۱ طیف FT-IR مربوط به نانوذرات طلا با عامل تثبیت کننده ژلاتین را نشان می‌دهد. نوارهای ظاهر شده در  $1655 \text{ cm}^{-1}$  و  $1533 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی C=O و C-N، بترتیب نسبت داده می‌شوند. در  $2925 \text{ cm}^{-1}$  و  $2853 \text{ cm}^{-1}$  مد کششی متقارن و نامتقارن  $-\text{CH}_2-$  رویت می‌شود.

پیک جذب قوی در محدوده  $3310 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به مد کششی N-H گروه آمیدی در ژلاتین مربوط باشد که مجموعه پیک‌های ذکر شده، بیانگر جذب عامل پوششی ژلاتین روی سطح نانوذرات طلا است.



شکل ۱. طیف FT-IR مربوط به نانوذرات طلا با عامل تثبیت کننده ژلاتین.

Figure 1. FT-IR spectrum related to gold nanoparticles with gelatin stabilizing agent.

### ۳-۲- فوتوگراف کلونیدها

نانوذرات فلزی با کاهش نمک‌های فلزی در حضور ژلاتین و غلظت‌های متفاوتی از سدیم بورو هیدراید (عامل احیا کننده) بدست آمدند. مراحل تغییر رنگ نانوذرات با افزایش غلظت عامل کاهنده در شکل ۲ نمایش داده شده است. از روی تصویر می‌بینیم که با افزایش غلظت عامل احیا کننده، رنگ نانوذرات از ارغوانی به بنفش تیره و سپس به بنفش روشن تغییر می‌کند. و این تغییر رنگ بیان

از آب به عنوان حلال ثبت شد. طیف فوتولومینسانس<sup>۱</sup> نمونه‌ها با اسپکتروفوتومتر فلورسانس مدل Varian Cary Eclipse در دمای اتاق گرفته شد.

### ۲-۲- سنتز نانوذرات طلا

در تهیه نانوذرات طلا با عامل پوششی ژلاتین ابتدا سه درصد وزنی از محلول آبی ژلاتین را داخل بالن ریخته و دما را تا  $115^\circ \text{C}$  بالا می‌بریم تا کاملاً بجوشد. سپس یک دهم درصد وزنی نمک طلا ( $\text{HAuCl}_4$ ) به سرعت به بالن حاوی ژلاتین ریخته و ۳۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی شدید می‌ماند. بعد از این مرحله محلول فوق برای دو ساعت تحت همزن مغناطیسی آرام و در حال جوش می‌ماند. سپس عامل کاهنده سدیم بورو هیدراید ( $\text{NaBH}_4$ ) را به محلول فوق اضافه می‌کنیم.

### ۳- بحث و نتایج

ژلاتین یک بیوپلیمر طبیعی، زیست‌سازگار، زیست تخریب‌پذیر، غیرسمی، کم‌هزینه و دارای ۱۸ اسید آمینه است که برخی از آن‌ها دارای خواص الکترون دهنده<sup>۲</sup> قوی هستند. ژلاتین در حال حاضر در غذاها، داروها، محصولات آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شود؛ ماده تشکیل‌دهنده در دستگاه‌های پزشکی قابل کاشت یا بستر بیولوژیکی برای کشت سلول‌های چسبنده، و یک عامل عالی برای کاربردهای مهندسی بافت استخوان/غضروف است. ژلاتین به دلیل ساختار غنی با گروه‌های عامل آمین و کربوکسیل فراوان، خاصیت کاهش‌دهنده و تثبیت‌کننده دارد. با توجه به این جنبه‌ها، ژلاتین یک کاندید جذاب برای بیوسنتز نانوذرات طلا است. ژلاتین با توجه به ساختار پیچیده‌ای غالب زنجیره پلی‌پپتیدی خود، در محلول چندین گروه عاملی ( $-\text{NH}_2$ ،  $-\text{SH}$ ،  $-\text{COOH}$ ) دارد که نقش فعالی در سنتز نانوذرات طلا ایفا می‌کنند، و نه تنها در کاهش یون‌های طلا، تعدادی هسته کریستال را فراهم می‌کنند، بلکه برای تنظیم نرخ رشد در یک جهت خاص، منجر به رشد ترجیحی در جهت دیگر می‌شوند. بنابراین می‌توان تصور کرد که در فاز اولیه سنتز، انتقال الکترون‌ها از گروه‌های آمین ژلاتین به یون‌های  $\text{Au(III)}$  منجر به تشکیل  $\text{Au(0)}$  شود. در مرحله بعد، اتم‌های طلا کاهش‌یافته به سرعت جمع می‌شوند تا دانه‌های اولیه را از طریق حرکت زنجیره‌های ژلاتینی تشکیل دهند. دانه‌ها متعاقباً می‌توانند به عنوان مراکز جذب دیگر اتم‌های طلا از محلول عمل کنند، که منجر به رشد کریستالوگرافی نانوذرات می‌شود [۲۳].

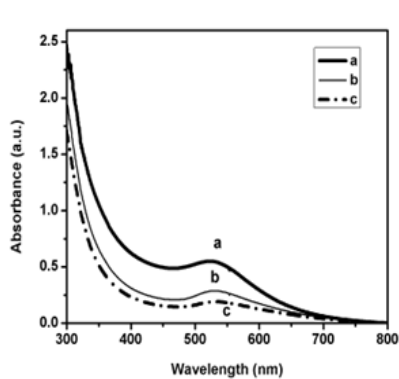
### ۳-۱- آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

تبدیل فوریه فروسرخ یکی از ابزارهای نمایش ساختار مولکولی بر اساس ارتعاش اتمی است. که ویژگی خاصی از پیوند شیمیایی و

1- Photoluminescence (PL)

2- electron donating properties

با افزایش غلظت عامل احیا کننده را نشان می‌دهد. طیف‌های UV-visible متناظر با افزایش غلظت عامل احیا کننده به صورت نوار پهنی در طول موج با بیشینه ارتفاع در ۵۲۵ nm ظاهر شده‌اند. این طول موج‌های جذب مربوط به تشدید پلاسمون سطحی ذرات فلزی است، که وابسته به اندازه ذرات، شکل، ویژگی‌های مواد و محیط پیرامون است [۳۱ و ۳۲]. این کاهش شدت و پهن شدن نوار پلاسمون، با افزایش غلظت عامل احیا کننده، به اثرات جفت شدن بین ذره‌ای به علت تشکیل نانوذرات طلا داخل شبکه ژلاتین مربوط می‌باشد. با این حال تغییر در ضریب شکست نور محیط پیرامون کلئیدها به علت حضور پروتئین جذب شده (ژلاتین)، نیز می‌تواند دلیل این کاهش شدت باشد. موقعیت و عرض پیک تشدید پلاسمون می‌تواند اطلاعاتی را در مورد قطر متوسط این نانوذرات طلا ارائه دهد. پیک رزونانس پلاسمون در ۵۲۵ نانومتر و عرض کم این پیک را می‌توان به نانوذرات بسیار کوچک طلا مربوط کرد.



شکل ۳. طیف‌های جذب اپتیکی نانوذرات طلا با افزایش غلظت عامل احیا کننده از (a) به (b) و سپس به (c).

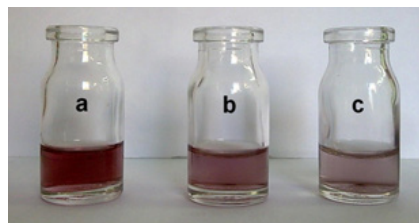
Figure 3. Optical absorption spectra of gold nanoparticles with increasing concentration of reducing agent from a) to b) and then to c).

### ۳-۴- اندازه ذرات

میکروسکوپ الکترونی عبوری قادر به بررسی اطلاعات غنی شده از مواد در مقیاس اتمی است. TEM یک تکنیک تصویربرداری است که در آن پرتوی از الکترون‌ها بر روی یک نمونه، متمرکز می‌شود و باعث می‌شود که یک نسخه بزرگ شده روی صفحه فلورسنت یا لایه‌ای از فیلم عکاسی ظاهر شود [۳۳]. شکل ۴ تصویر TEM نانوذرات طلا را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشهود است در ابتدا در شکل ۴-a نانوذرات با قطرهای متفاوت در تصویر دیده می‌شود. با افزایش غلظت سدیم بورو هیدراید (شکل ۴-b) بتدریج سایز ذرات، یکی می‌شود. بطوری که در شکل ۴-c ذرات با توزیع یکنواخت و قطر یکسان بدست می‌آیند. اندازه

کننده تغییر در اندازه ذرات است. که در ادامه و با تفسیر طیف‌های جذب و فوتولومینسانس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، این تغییر معلوم می‌شود.

وقتی ژلاتین به عنوان عامل پوششی مورد استفاده قرار می‌گیرد، زنجیرهای پروتئین در ساختار ژلاتین قادر هستند که با برقراری ممانعت فضایی، از تجمع ذرات جلوگیری به عمل آورند [۱۹].



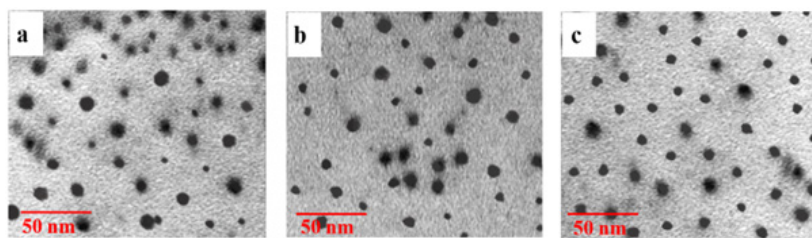
شکل ۲. فوتوگراف کلئیدها و تغییر رنگ نانوذرات تهیه شده از (a) ارغوانی به (b) بنفش تیره و سپس به (c) بنفش روشن با افزایش غلظت عامل احیا کننده.

Figure 2. Photograph of colloids and color change of prepared nanoparticles from a) purple to b) dark purple and then to c) light purple with increasing concentration of regenerating agent.

### ۳-۳- طیف‌های جذب اپتیکی

طیف‌سنجی جذبی UV-vis پرکاربردترین روش برای توصیف خواص نوری و ساختار الکترونیکی نانوذرات است، زیرا نوارهای جذب به قطر و نسبت ابعاد نانوذرات فلزی مرتبط هستند. محلول‌های ذرات طلای کلئیدی دارای رنگ ارغوانی هستند که از ابعاد کوچک آنها ناشی می‌شود. در ابعاد نانومتری، ابر الکترونی می‌تواند روی سطح ذرات نوسان کند و تابش الکترومغناطیسی را با انرژی خاصی جذب کند [۲۲]. این تشدید که به عنوان تشدید پلاسمون سطحی یا جذب پلاسمون نانوذرات شناخته می‌شود، نتیجه اندازه کوچک آن‌ها است، اما می‌تواند تحت تأثیر عوامل متعددی قرار گیرد، به‌ویژه، عامل‌دار شدن سطح و حلال، عوامل مهمی در فرکانس و شدت دقیق نوار هستند. این وابستگی به اثرات سطح، پلاسمون سطحی را به یک نمایشگر ایده‌آل برای جذب سطحی ذرات تبدیل می‌کند که به ساختارهای نانوذرات اجازه می‌دهد تا به عنوان دستگاه‌های حسگر استفاده شوند [۲۹]. نانوذرات بسیار کوچک (ابعاد کوانتومی کمتر از ۱ تا ۲ نانومتر) این پدیده را نشان نمی‌دهند، زیرا الکترون‌های آن‌ها در سطوح انرژی گسسته وجود دارند، و طلای حجیم جذب پیوسته در مناطق UV/vis/IR دارد. جذب پلاسمون نانوذرات طلا مدت زیادی است که شناخته شده است و از زمان رومیان در تولید شیشه یاقوت استفاده شده است [۳۰].

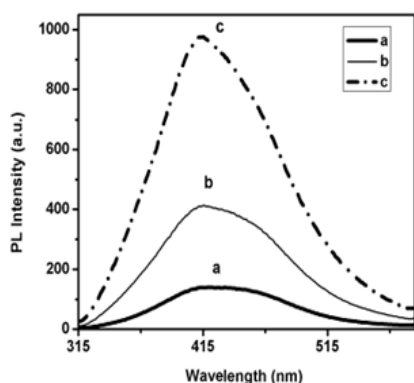
شکل ۳ طیف‌های جذب اپتیکی نانوذرات طلای تهیه شده



شکل ۴. تصویر TEM نانوذرات طلا با افزایش غلظت عامل احیا کننده از (a) به (b) و سپس به (c).

Figure 4. TEM image of gold nanoparticles with increasing concentration of reducing agent from a) to b) and then to c).

پیشرفته ارائه می‌کند. بیشینه ارتفاع گسیل در طول موج ۴۱۸ nm قرار دارد. که تایید کننده حضور نانوذرات با اندازه خیلی کوچک است. همچنین افزایش در شدت پیک در شکل ۵، از a به b و کاهش در نیم ارتفاع ماکزیمم پیک، نشان‌دهنده ایجاد نانوذرات با قطر یکسان است [۲۲].



شکل ۵. طیف‌های فوتولومینسانس نانوذرات طلا با افزایش غلظت عامل احیا کننده از (a) به (b) و سپس به (c).

Figure 5. Photoluminescence spectra of gold nanoparticles with increasing concentration of reducing agent from a) to b) and then to c).

### ۳-۶- ساختار بلوری

تبلور نانوذرات سنتز شده با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار می‌گیرد. الگوی XRD، پیک‌های مشخصه‌ای را نشان می‌دهد که می‌تواند برای تعیین ساختار بلوری و اندازه نانوذرات استفاده شود. ویژگی‌های کلیدی الگوی XRD عبارتند از [۴۰-۳۷]:

(۱) پیک‌های براگ: وجود پیک‌های تیز و شدید در الگوی XRD نشان می‌دهد که نانوذرات طلا دارای ساختار کریستالی کاملاً مشخصی هستند.

(۲) موقعیت‌های قله: از موقعیت‌های (مقدار  $\theta$ ) پیک‌ها می‌توان

متوسط ذرات در شکل ۴-۳ حدود ۸ nm است و نانوذرات کرویند.

### ۳-۵- طیف‌های فوتولومینسانس

نانوذرات فلزی قادر به نورتابی هستند، که نشان داده شده است که به شدت با تشدید پلاسمونی مربوط به آن‌ها ارتباط دارد [۳۴-۳۶]. فوتولومینسانس از فلزات نجیب اولین بار در سال ۱۹۶۹ توسط مورادیان [۳۶] گزارش شد. در مورد طلا، خواص نوری به دلیل الکترون‌های نوار ظرفیت 5d و الکترون‌های نوار رسانش 6sp است. بیرونی‌ترین الکترون‌های d و s اتم‌های تشکیل‌دهنده باید با هم به شش نوار هدایت شوند: پنج نوار، نسبتاً مسطح هستند و چند الکترون ولت پایین‌تر از سطح فرمی قرار دارند که معمولاً به نوارهای d دلالت دارند و ششمین نوار تقریباً شبیه الکترون آزاد است و به نوار هدایت یا نوار sp معروف است [۲۲]. لومینسانس تک فوتون از طلا به عنوان یک فرآیند سه مرحله‌ای به شرح زیر توصیف شده است [۲۲ و ۳۴]:

(\*) تحریک الکترون‌ها از نوار اشغال شده d به نوار sp که بالاتر از سطح فرمی است و به این ترتیب جفت الکترون-حفره ایجاد می‌شود،

(\*\*) پراکندگی الکترون‌ها و حفره‌ها در مقیاس زمانی پیکوثانیه با انتقال انرژی جزئی به شبکه فونون، و

(\*\*\*) بازترکیب الکترون از نوار اشغال شده sp با حفره، که منجر به گسیل فوتون می‌شود.

در شکل ۵ طیف‌های فوتولومینسانس نانوذرات طلای تهیه شده با افزایش غلظت عامل احیا کننده از a به b و سپس به c در طول موج تحریک ۳۰۰ nm نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشهود است، با افزایش غلظت سدیم بورو هیدراید، شدت نورتابی نانوذرات بیشتر می‌شود، ولی محل پیک‌ها تغییر محسوسی نمی‌کند. این افزایش در شدت PL به جفت شدن رزونانس پلاسمون سطح موضعی از نانوذرات فلزی با مولکول‌های ژلاتین نسبت داده می‌شود که منجر به افزایش سرعت تحریک و انتشار مولکول‌ها در میدان الکترومغناطیسی موضعی می‌شود. این مطالعات ابزاری مفید در تحقق دستگاه‌های حسگر فوتولومینسانس

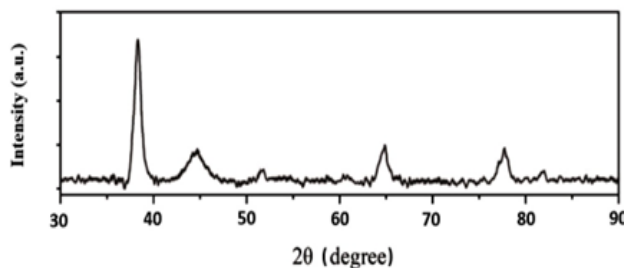
1- X-ray diffraction (XRD)



ماهیت کریستالی نانوذرات طلا را تایید می‌کند. عامل پوششی ژلاتین از تجمع نانوذرات طلا جلوگیری می‌کند و آن‌ها را به شکل نانوکریستال تثبیت می‌کند. همچنین وجود ژلاتین منجر به هیچ پیک اضافی فراتر از پیک‌های خالص fcc برای طلا نمی‌شود، که نشان می‌دهد بدون ایجاد اختلال در بلورینگی، سطح را می‌پوشاند. پهن شدن پیک‌ها نشان می‌دهد که نانوذرات طلا از نظر قطر کوچک هستند، و با استفاده از معادله شرر، متوسط اندازه نانوکریستال‌ها حدود ۷ نانومتر بدست آمد، که با نتیجه بدست آمده از TEM مطابقت دارد.

هدف اصلی در این تحقیق، سنتر نانوذرات طلای زیست‌سازگار خیلی کوچک (زیر ۱۰ nm) با نورتابی بالا است. در جدول ۱، به طور اجمالی سنتر نانوذرات طلا با عامل‌های تثبیت‌کننده مختلف بررسی شده است. در مقالات [۱۵و۴] سایز ذرات، بالای ۱۰

برای شناسایی ساختار بلوری نانوذرات طلا استفاده کرد. (۳) پهنای پیک‌ها: پهنای پیک‌ها به اندازه نانوذرات مربوط می‌شود. نانوذرات کوچکتر به دلیل کرنش ناشی از اندازه و اثرات محدودیت اندازه، پیک‌های پهن‌تری را نشان خواهند داد. (۴) شدت پیک‌ها: شدت پیک‌ها اطلاعاتی در مورد کریستالی بودن و فراوانی صفحات کریستالوگرافی مختلف ارائه می‌دهد. الگوی XRD نانوذرات طلا با عامل تثبیت‌کننده ژلاتین در حالت نهایی مربوط به افزایش مقدار عامل احیاکننده سدیم بورو هیدراید در شکل ۶ نشان داده شده است. الگوی XRD پیک‌های متناظر با ساختار مکعب وجه مرکزدار (fcc) طلا را نشان می‌دهد. پیک‌های مشخصه در زوایای حدودی ۲θ در ۳۸/۱°، ۴۴/۴°، ۶۴/۶° و ۷۷/۶° به ترتیب متناظر با صفحات کریستال (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، و (۳۱۱) برای طلا است. وجود این پیک‌های مشخصه پراش



شکل ۶ طیف XRD نانوذرات طلا با عامل تثبیت‌کننده ژلاتین در حالت نهایی مربوط به مقدار اضافی عامل احیا کننده.

Figure 6. XRD spectrum of gold nanoparticles with gelatin stabilizing agent in the final state related to the excess amount of reducing agent.

جدول ۱. طیف XRD نانوذرات طلا با عامل تثبیت‌کننده ژلاتین در حالت نهایی مربوط به مقدار اضافی عامل احیا کننده.

Table 1. Synthesized gold nanoparticles with different stabilizing agents.

Stabilizing agent	Reducing agent	particle size (nm)	Absorption wavelength (nm)	Features of the emission spectrum	Ref.
sodium citrate	sodium citrate	20	520	not reported	[4]
tri-n-octyl amine and dodecanethiol	Sodium borohydride	2-8	513-523	not reported	[41]
aqueous solution of starch	Sodium borohydride	12-22	520	not reported	[15]
gelatin	sodium citrate	18-57	520-553	not reported	[23]
gelatin	gelatin	10-15	525-529	not reported	[20]
polyethylene glycol	Sodium borohydride and sodium citrate	3-35	508-530	reduction of photoluminescence intensity with increasing particle size	[22]
gelatin	Sodium borohydride	8	525	increasing photoluminescence intensity by increasing reducing agent	this work

1- face-centered cubic (fcc)

حاضر تشکر می‌نماید. همچنین از دانشگاه لرستان به خاطر فراهم آوردن امکانات پژوهش قدردانی می‌کند.

است و طیف فوتولومینسانس نانوذرات بررسی نشده است. در مقاله [۴۱] علی‌رغم اندازه خیلی کوچک نانوذرات، عامل‌های پوششی دودکان‌تیول و تری‌n اکتیل‌آمین<sup>۱</sup> در حلال تولوئن به کار گرفته شده‌اند که سعی هستند و کاربرد نانوذرات طلا را محدود می‌کنند. در مقاله [۲۳] از ژلاتین که بیوپلیمر و زیست‌سازگار است به عنوان عامل پوششی استفاده شده است ولی اندازه ذرات بیشتر از حد انتظار ما (بالای ۱۵ nm) است و همچنین طیف فوتولومینسانس نانوذرات بررسی نشده است. در مقاله [۲۰] از ژلاتین به عنوان عامل تثبیت‌کننده و کاهنده استفاده شده و اندازه نانوذرات در حد مطلوب حدود ۱۰ nm است ولی نورتایی ذرات با طیف نشر بررسی نشده است. در مقاله [۲۲] به اندازه مورد انتظار ما (۳-۹ nm) برای سنتز نانوذرات طلا با عامل احیاکننده سدیم بورو هیدراید و عامل پوششی پلی‌اتیلن گلیکول دست یافته‌اند، ولی با افزایش اندازه ذرات از ۳ nm به ۹ nm، نورتایی ذرات به طور قابل توجهی افت می‌کند. در پژوهش حاضر، همه این مشکلات برطرف شده است. نانوذرات طلا با ژلاتین یک بیوپلیمر و غیرسمی است تثبیت شده و دارای اندازه خیلی کوچک حدود ۸ nm هستند. همچنین در طیف فوتولومینسانس در شکل ۵ ملاحظه شد که با افزایش مقدار عامل احیاکننده سدیم بورو هیدراید، نورتایی نانوذرات به طور قابل توجهی افزایش یافته است. این ویژگی‌ها موجب می‌شود که از این نانوذرات در کاربردهای پزشکی برای حمل دارو و تعیین موقعیت ذرات در سلول در هر لحظه به علت نورتایی بالا و زیست‌سازگار بودن آن‌ها و همچنین سایر کاربردهای اپتیکی بهره برد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات طلای بسیار کوچک به دلیل سمیت کم و سهولت دفع از بدن مورد علاقه هستند. با ساخت نانوذرات طلا توسط ژلاتین، بدلیل سازگاری زیستی ژلاتین به نانو ساختار پر کاربردی دست یافته‌ایم. با افزایش غلظت سدیم بورو هیدراید، شدت نورتایی نانوذرات بیشتر می‌شود، ولی محل پیک‌ها تغییر محسوسی نمی‌کند. ایده حاضر، به علت محدودیت ایجاد شده نانوذرات در شبکه ژلاتین، فرضیه‌های جدیدی برای کاربردهای اپتیکی، الکتریکی، مغناطیسی، مگنتو-اپتیکی و حتی کاربردهای کاتالیستی ارائه می‌دهد. لذا این نانومواد برای ساخت قطعات با نورتایی بالا در ابعاد نانو بسیار نوید دهنده هستند.

#### سپاسگزاری

نویسنده مقاله از آقای دکتر محسن عادل (استاد دانشگاه لرستان)، و آقای دکتر علی بهاری (دانشیار دانشگاه لرستان) در پیشبرد مقاله



۵- مراجع

- [1] Yoo, S., Youn, G., Lee, H., Kwon, J. S., Lee, Y., & Lee, S. Synthesis of ultra-small gold nanorods: Effect of reducing agent on reaction rate control. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2023, 1-5, DOI: 10.1002/bkcs.12706
- [2] Davis KA, Yoo S, Shuler EW, Sherman BD, Lee S, Leem G. Photocatalytic hydrogen evolution from biomass conversion. *Nano convergence*. 2021 Dec;8(1):1-9.
- [3] Rafeeq H, Hussain A, Ambreen A, Waqas M, Bilal M, Iqbal HM. Functionalized nanoparticles and their environmental remediation potential: a review. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2022 Dec;12(6):1007-31.
- [4] Rasouli, S. Synthesis and characterization of gold-silica core-shell nanoparticles. *Advanced Materials and New Coatings*, 2021; 10(38): 2838-2846. doi: amnc.2021.10.38.6
- [5] Ravindran N, Kumar S, CA M, Thirunavookarasu S N, CK S. Recent advances in Surface Plasmon Resonance (SPR) biosensors for food analysis: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2023 Mar 23;63(8):1055-77.
- [6] Kang N, Wei X, Shen R, Li B, Cal EG, Moya S, Salmon L, Wang C, Coy E, Berlande M, Pozzo JL. Fast Au-Ni@ ZIF-8-catalyzed ammonia borane hydrolysis boosted by dramatic volcano-type synergy and plasmonic acceleration. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023 Jan 1;320:121957.
- [7] Yasin D, Sami N, Afzal B, Husain S, Naaz H, Ahmad N, Zaki A, Rizvi MA, Fatma T. Prospects in the use of gold nanoparticles as cancer theranostics and targeted drug delivery agents. *Applied Nanoscience*. 2023 Jun;13(6):4361-93.
- [8] Yoo S, Nam DH, Singh TI, Leem G, Lee S. Effect of reducing agents on the synthesis of anisotropic gold nanoparticles. *Nano convergence*. 2022 Jan 17;9(1):5.
- [9] Wu Z, Liang Y, Cao L, Guo Q, Jiang S, Mao F, Sheng J, Xiao Q. High-yield synthesis of monodisperse gold nanorods with a tunable plasmon wavelength using 3-aminophenol as the reducing agent. *Nanoscale*. 2019;11(47):22890-8.
- [10] Csapó E, Ungor D, Kele Z, Baranyai P, Deák A, Juhász Á, Janovák L, Dékány I. Influence of pH and aurate/amino acid ratios on the tuneable optical features of gold nanoparticles and nanoclusters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017 Nov 5; 532:601-8.
- [11] Raveendran P, Fu J, Wallen SL. Completely green synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 2003;125(46):13940-1.
- [12] Shervani Z, Yamamoto Y. Size and morphology controlled synthesis of gold nanoparticles in green solvent: effect of reducing agents. *Materials Letters* 2011; 65:92-5.
- [13] Ji X, Song X, Li J, Bai Y, Yang W, Peng X. Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate. *Journal of the American Chemical Society* 2007; 129:13939-48.
- [14] Raveendran P, Fu J, Wallen SL. A simple and green method for the synthesis of Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles. *Green Chemistry* 2006; 8:34-8.
- [15] Ara MM, Dehghani Z, Sahraei R, Daneshfar A, Javadi Z, Divsar F. Diffraction patterns and nonlinear optical properties of gold nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2012 Mar 1;113(5):366-72.
- [16] Khodashenas B, Ardjmand M, Rad AS, Esfahani MR. Gelatin-coated gold nanoparticles as an effective pH-sensitive methotrexate drug delivery system for breast cancer treatment. *Materials Today Chemistry*. 2021 Jun 1;20:100474.
- [17] Harshita, Wu HF, Kailasa SK. Recent advances in nanomaterials-based optical sensors for detection of various biomarkers (inorganic species, organic and biomolecules). *Luminescence*. 2023 Jul;38(7):954-98.
- [18] Sargazi S, Fatima I, Kiani MH, Mohammadzadeh V, Arshad R, Bilal M, Rahdar A, Diez-Pascual AM, Behzadmehr R. Fluorescent-based nanosensors for selective detection of a wide range of biological macromolecules: A comprehensive review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022 May 1;206:115-47.
- [19] Mohamad Hosseini S., Adeli M., Bahari A., Water-soluble conjugated copolymer-induced CdSe nanoparticles as nanocarriers, *International Congress on Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, Shiraz, Iran.
- [20] Neupane MP, Lee SJ, Park IS, Lee MH, Ba TS, Kuboki Y, Uo M, Watari F. Synthesis of gelatin-capped gold nanoparticles with variable gelatin concentration. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011 Feb;13:491-8.
- [21] Sidhu AK, Verma N, Kaushal P. Role of biogenic capping agents in the synthesis of metallic nanoparticles and evaluation of their therapeutic potential. *Frontiers in Nanotechnology*. 2022 Jan 31;3:801620.
- [22] Philip D., Synthesis and spectroscopic charac-

- terization of gold nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A*. 2008, 71: 80–85
- [23] Suarasan S, Focsan M, Soritau O, Maniu D, Astilean S. One-pot, green synthesis of gold nanoparticles by gelatin and investigation of their biological effects on Osteoblast cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2015 Aug 1;132:122-31.
- [24] Zhang JJ, Gu MM, Zheng TT, Zhu JJ. Synthesis of gelatin-stabilized gold nanoparticles and assembly of carboxylic single-walled carbon nanotubes/Au composites for cytosensing and drug uptake. *Analytical chemistry*. 2009 Aug 15;81(16):6641-8.
- [25] Chen Y, Zou C, Maštalerz M, Hu S, Gasaway C, Tao X. Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—a review. *International journal of molecular sciences*. 2015 Dec 18;16(12):30223-50.
- [26] Nandiyanto AB, Ragadhita R, Fiandini M. Interpretation of Fourier transform infrared spectra (FTIR): A practical approach in the polymer/plastic thermal decomposition. *Indonesian Journal of Science and Technology*. 2023;8(1):113-26.
- [27] Griffiths, P.R., de Haseth, J.A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, 2007.
- [28] Parikh, S.J., Chorover, J., FTIR spectroscopic study of biogenic Mn-oxide formation by *Pseudomonas putida* GB-1. *Geomicrobiol. J*. 2005, 22, 207–218.
- [29] Shipway AN, Katz E, Willner I. Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications. *ChemPhysChem*. 2000 Aug 4;1(1):18-52.
- [30] Philip D, John A, Panicker CY, Varghese HT. FT-Raman, FT-IR and surface enhanced Raman scattering spectra of sodium salicylate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2001 Jul 1;57(8):1561-6.
- [31] Liu IS, Chen YF, Su WF. Modulating the photoluminescence of conducting polymer by the surface plasmon of Au colloids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008 Sep 25;199(2-3):291-6.
- [32] Noginov MA, Zhu G, Bahoura M, Small CE, Davison C, Adegoke J, Drachev VP, Nyga P, Shalaev VM. Enhancement of spontaneous and stimulated emission of a rhodamine 6g dye by an ag aggregate. *Physical Review B*. 2006 Nov 8;74(18):184203.
- [33] Lin Y, Zhou M, Tai X, Li H, Han X, Yu J. Analytical transmission electron microscopy for emerging advanced materials. *Matter*. 2021 Jul 7;4(7):2309-39.
- [34] Wang H, Huff TB, Zweifel DA, He W, Low PS, Wei A, Cheng JX. In vitro and in vivo two-photon luminescence imaging of single gold nanorods. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005 Nov 1;102(44):15752-6.
- [35] Zhao Y, Shi L, Miao H, Jing X. “Add on” dual-modal optical immunoassay by plasmonic metal NP-semiconductor composites. *Analytical Chemistry*. 2021 Feb 3;93(6):3250-7.
- [36] Mooradian A. Photoluminescence of metals. *Physical Review Letters*. 1969 Feb 3;22(5):185.
- [37] Ribeiro AI, Dias AM, Zille A. Synergistic effects between metal nanoparticles and commercial antimicrobial agents: A review. *ACS Applied Nano Materials*. 2022 Mar 4;5(3):3030-64.
- [38] Hashem AH, Shehabeldine AM, Ali OM, Salem SS. Synthesis of chitosan-based gold nanoparticles: Antimicrobial and wound-healing activities. *Polymers*. 2022 Jun 5;14(11):2293.
- [39] Bahari A, Adeli M, Hosseini SM. Synthesis of Hybrid Nanomaterials Using Linear-Dendritic Copolymers. *Nano*. 2011 Aug;6(04):301-11.
- [40] Aswathi VP, Meera S, Maria CA, Nidhin M. Green synthesis of nanoparticles from biodegradable waste extracts and their applications: a critical review. *Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2023 Jun;8(2):377-97.
- [41] Luo W, Wang F, Zhang XA, Shao ZZ, Fang JY, Chang SL, Qin SQ. Size Controlled Synthesis of 2-6 nm Gold Nanoparticles via Controlling Concentration of the Reducing Agent and Temperature. *Advanced Materials Research*. 2012 Oct 10;557:572-6.