

## Не все золото блестит (или необычные оптические свойства золотых наночастиц)

Золото – знакомый каждому желтый металл, широко используемый в ювелирных изделиях. По своей природе золото химически инертно. Настолько, что золотые исторические артефакты отлично сохраняют свой внешний вид тысячелетиями. Наглядным примером служит отлично сохранившаяся погребальная маска Тутанхамона, изготовленная из золота в 1323 году до нашей эры (более 3000 лет!). Золото, в привычном нам виде, широко используется и в прикладных направлениях, например, микроэлектронике. В молекулярной же форме золото применяется в самых разных приложениях от катализа до биомедицины.

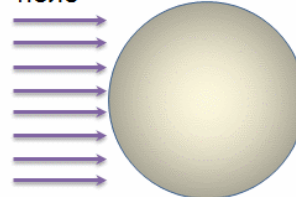


Но существует еще одна форма золота – в виде наночастиц. Слово нано (от др.-греческого *nanos*, «карлик») используется для описания любого материала с размером 1-100 нм. В отличие от блестящего желтого кускового золота, в нанометровом масштабе оно может иметь самые разные яркие цвета. Один из древнейших артефактов, в котором видна окраска от золотых наночастиц, – позолоченная египетская слоновая кость (примерно 8 век до нашей эры), где золотые наночастицы случайно образовали фиолетовые пятна в результате диффузии золота из тонкой фольги в поры слоновой кости. Необычные оптические свойства золотых наночастиц использовали, правда, неосознанно, и стекловары времен Римской империи. Доказательством тому служит так называемый кубок Ликурга (IV век н.э.). В обычном освещении кубок имеет желтовато-зеленую окраску, а в проходящем свете приобретает насыщенный красный цвет. Лишь в конце XX века ученым удалось раскрыть секрет кубка. С помощью электронного микроскопа установили, что причина необычных свойств кроется в особом составе стекла, находящегося в бронзовой оправе: на миллион частиц стекла приходилось около трехсот наночастиц серебра и сорока – золота с размером около 40 нм.

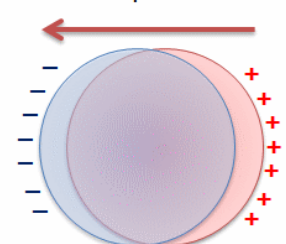


Красота наночастиц золота и их уникальные фотофизические свойства обусловлены явлением под названием «поверхностный плазмонный резонанс». Так как золотые наночастицы являются металлическими, то по их поверхности могут свободно перемещаться электроны. Из-за малых размеров наночастиц и высокой подвижности их электронов, электрическое поле световой волны смещает электроны внутри наночастицы, оставляя с обратной стороны положительно заряженный край из атомов металла. В результате между двумя противоположно заряженными «половинками» наночастицы возникает сила кулоновского притяжения, возвращающая электроны на прежнее место. Это и есть плазмон (затухающее колебание электронов), поэтому и сами частицы называются плазмонными.

Внешнее электрическое поле



Сила притяжения



Плазмонные частицы могут поглощать энергию света определенной длины волны – это и есть поверхностный плазмонный резонанс. В зависимости от длины волны поглощаемого света, суспензии или пленки, содержащие золотые наночастицы, приобретают разную окраску от розовой до синей в зависимости от размера и формы наночастиц.

Благодаря плазмонному резонансу золотые наночастицы по сравнению с другими органическими и неорганическими веществами в сотни тысяч раз эффективнее поглощают свет, при этом обладают высокой фотостабильностью и многократно усиливают электромагнитное поле вблизи поверхности. Во многом благодаря этому золотые наночастицы все чаще находят применение в биомедицине, создании биосенсоров, наноэлектронике, а также являются перспективными объектами для использования в фототерапии онкологических заболеваний.

В настоящее время для лечения онкологических заболеваний чаще всего применяют радиотерапию, химиотерапию и хирургию, которые, однако ограничены эффективностью и токсичностью. Несмотря на попытки улучшить эти традиционные методы, все еще востребован поиск новых подходов, позволяющих разрушить раковые клетки, практически не повлияв на здоровые ткани. Одним из таких перспективных методов является фототерапия, основанная на использовании специфических веществ (фотосенсибилизаторов), которые накапливаются в клетках опухолей и активируются светом. Фотосенсибилизаторы передают свою энергию молекулам кислорода, которые переходят в активные формы и приводят к необратимому повреждению раковых клеток. Большинство существующих фотосенсибилизаторов обладают рядом недостатков, таких как, например, нестабильность под действием света и/или ферментов. Примерно десять лет назад фокус внимания исследователей сместился в сторону поиска фотосенсибилизаторов среди плазмонных наночастиц, в том числе золотых. Для эффективного использования золотых наночастиц в фотомедицине необходимо хорошо понимать, как именно они взаимодействуют со светом и как происходит образование активных частиц кислорода. На основании результатов, полученных в группе молекулярной фотодинамики ИХКГ СО РАН, предложен механизм образования активных частиц кислорода (молекул синглетного кислорода и супероксид аниона) при фотовозбуждении поверхностного плазмонного резонанса золотых наночастиц. Предполагается, что сперва наночастица поглощает один фотон. В результате чего один из электронов от наночастицы передается молекулярному кислороду на ее поверхности и переводит его в супероксид анион  $O_2^-$ . Затем в результате поглощения еще двух фотонов молекулой супероксид аниона от него отщепляется электрон и образуется молекула синглетного кислорода, обладающего крайне высокой реакционной способностью. Проведенное исследование является шагом вперед на пути к пониманию механизмов фотохимических процессов, протекающих в непосредственной близости от золотых наночастиц.

