

XÁC ĐỊNH HỆ SỐ KHUẾCH TÁN DỊCH CHUYỂN CỦA MỘT HẠT NANO VÀNG DUY NHẤT TRONG HỖN HỢP NƯỚC+GLYCEROL

Vũ Xuân Hòa*, Hoàng Văn Quế, Phạm Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Hương
Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Trong bài báo này chúng tôi trình bày nghiên cứu hệ số khuếch tán của một hạt nano vàng trong môi trường phức hợp nước +glycerol bằng phương pháp theo dõi đơn phân tử. Các hạt nano vàng được chế tạo bằng phương pháp Turkevich cho dạng cầu với kích thước trung bình 15 nm và đơn phân tán trong nước. Sau khi chế tạo, các hạt nano vàng được khảo sát trong các môi trường hỗn hợp nước +glycerol với các tỷ lệ khác nhau. Dưới kính hiển vi quang học trường tối, dễ dàng quan sát và theo dõi các hạt nano chuyển động Brown từ đó xác định được bình phương dịch chuyển trung bình, tiếp theo xác định được hệ số khuếch tán D . Các môi trường lần lượt được khảo sát là nước + 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% và 90% glycerol. Kết quả cho thấy, hệ số khuếch tán D của cùng một hạt nano tỷ lệ nghịch với lượng glycerol trong dung dịch chứa hạt. Kết quả này có ý nghĩa quan trọng trong nghiên cứu động học của các protein trong màng tế bào sống-một hướng mà đang được rất nhiều nhà khoa học quan tâm.

Từ khóa: Hạt nano vàng; chuyển động Brown; hệ số khuếch tán; hệ số nhớt; glycerol

Ngày nhận bài: 21/3/2019; Ngày hoàn thiện: 19/4/2019; Ngày duyệt đăng: 07/5/2019

DETERMINATION OF TRANSLATIONAL DIFFUSION COEFFICIENT OF A SINGLE GOLD NANOPARTICLE IN WATER + GLYCEROL MIXED

Vu Xuan Hoa*, Hoang Van Que, Pham Thi Thu Ha, Nguyen Thi Huong
University of Science - TNU

ABSTRACT

In this paper, we present the study of the diffusion coefficient of a single gold nanoparticle in the water + glycerol complex medium by single molecule tracking method. The spherical gold nanoparticles are fabricated by Turkevich method with average size of 15 nm and dispersion in water. After fabrication, gold nanoparticles are placed in the water + glycerol mixture with different proportions. It is easy to observe and track nanoparticles of Brownian motion under dark-field optical microscopy, thereby determining the mean square displacement (MSD), then determining the diffusion coefficient D . The medium of water + 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% and 90% glycerol were investigated. The results show that the diffusion coefficient D of a single nanoparticle is inversely proportional to the amount of glycerol in the solution containing the grain. This result is important to the study of the dynamic of proteins in living cell membranes - one direction is of interesting.

Keywords: Gold nanoparticles; Brownian motion; diffusion coefficient; viscosity coefficient; glycerol

Received: 21/3/2019; Revised: 19/4/2019; Approved: 07/5/2019

* Corresponding author: Tel: 0869 692675; Email: hoavx@tnus.edu.vn

1. Giới thiệu

Các quá trình động học của các hạt keo nano trong các môi trường phức hợp đang được đặc biệt quan tâm bởi các tính chất vật lý hóa học lý thú khi chúng ở trạng thái đơn hạt [1–3]. Một trong các tham số đặc trưng nhất về mặt động học khi các hạt chuyển động Brown là hệ số khuếch tán. Mối quan hệ giữa hệ số khuếch tán và hệ số ma sát của các hạt Brown được thiết lập đầu tiên bởi Einstein [4] và Smoluchowski đối với hạt hình cầu. Các nghiên cứu tiếp theo được Perrin phát triển và tập trung nhiều đến các hạt nano phát quang dạng bất đẳng hướng [5]. Trong những năm gần đây đã có nhiều công bố chất lượng về các quá trình chuyển động Brown của các hạt nano dị hướng lai hóa tính chất từ - quang, từ đó cho chúng ta có hiểu biết hơn về bản chất của môi trường chứa hạt [6–8]. Một trong các tham số quan trọng ảnh hưởng trực tiếp lên quá trình khuếch tán, độ linh động của hạt trong môi trường là hệ số nhớt và tính đàn hồi của môi trường. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu xác định hệ số khuếch tán của một nano vàng duy nhất trong môi trường phức hợp nước + glycerol với các tỷ glycerol thay đổi bằng phương pháp theo dõi đơn hạt. Đây là phương pháp hiện đại, mới được phát triển trong khoảng 10 năm trở lại đây dựa vào chuyển động dịch chuyển Brown được quan sát dưới kính hiển vi trường tối. Các kết quả định lượng của hệ số khuếch tán D trong các môi trường nước chứa 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% và 90% glycerol được xác định ở cùng một nhiệt độ. Kết quả cho thấy có sự phụ thuộc mạnh giữa D và hệ số nhớt của môi trường.

2. Phương pháp thực nghiệm

2.1 Chế tạo các hạt nano vàng

Các hạt nano vàng dạng cầu được chế tạo bằng phương pháp Turkich với tiền chất ban đầu là muối vàng $\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cụ thể, lấy 0,5 mL HAuCl_4 0,05M đổ vào 50 mL H_2O được gia nhiệt đến 100 °C và khuấy từ mạnh.

Tiếp đến thêm chậm từng giọt 0,5 mL tác nhân khử $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Quan sát bình phản ứng, dung dịch chuyển màu từ vàng nhạt sang đỏ thẫm chứng tỏ đã hình thành các hạt nano vàng. Sau phản ứng 15 phút, dung dịch được dùng gia nhiệt và để nguội tự nhiên.

2.2 Xác định hệ số khuếch tán bằng phương pháp theo dõi đơn hạt

Chúng ta biết rằng khi một quả cầu nhỏ đắm mình trong một chất lỏng nó sẽ chuyển động dịch chuyển ngẫu nhiên (chuyển động Brown). Theo lý thuyết, bình phương dịch chuyển trung bình trong không gian 2 chiều được xác định:

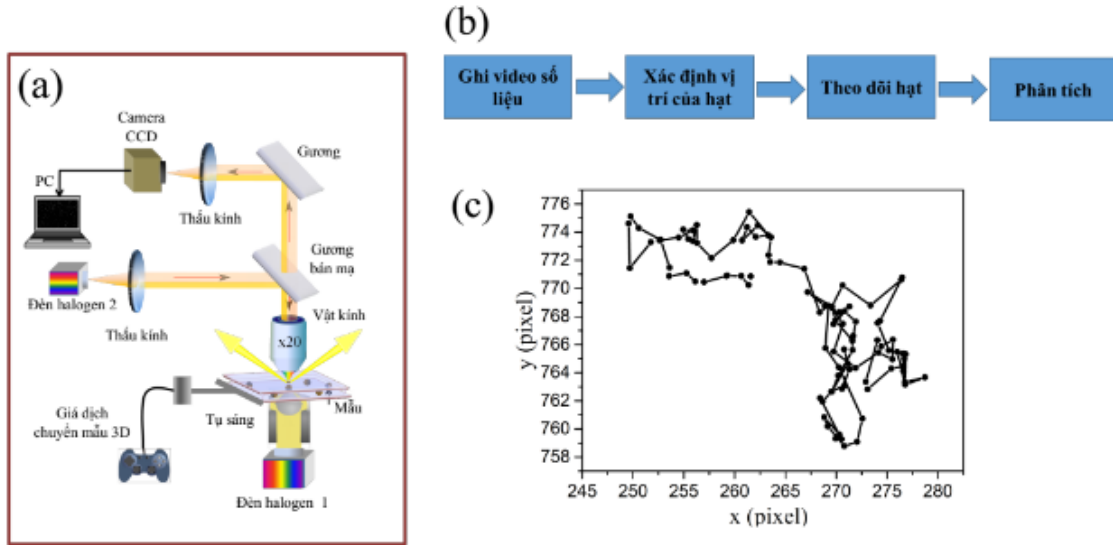
$$\langle r^2(t) \rangle = 4 \cdot D \cdot \tau \quad (1)$$

với τ , D tương ứng là thời gian trôi và hệ số khuếch tán dịch chuyển của hạt. Trong thực nghiệm, chúng ta dễ dàng đo được giá trị $\langle r^2(t) \rangle$ theo:

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle x^2(t) \rangle + \langle y^2(t) \rangle \quad (2)$$

ở một nhiệt độ bất kỳ theo thuật toán của nhóm MOSAIC [9]. Với $x(t)$ và $y(t)$ là các tọa độ xác định vị trí tâm của hạt nano tại thời điểm t . Trong nghiên cứu này, công nghệ theo dõi một hạt nano duy nhất là rất lý tưởng cho việc làm bộc lộ các đặc trưng của từng hạt nano sẽ được sử dụng để xác định sự dịch chuyển, hệ số khuếch tán hay vận tốc của nó. Phương pháp này không chỉ cho phép xác định vị trí của một hạt nano hay một phân tử mà còn xác định các tính chất chuyển động của riêng từng hạt. Kính hiển vi trường tối là ứng cử viên sáng giá cho quan sát sự tán xạ và hiện ảnh plasmon của hạt nano vàng.

Hình 1 là cấu hình quang học thực nghiệm của kính hiển vi trường tối phản xạ và truyền qua được sử dụng trong quan sát các hạt nano vàng. Một video gồm 500 ảnh được ghi lại nhờ một camera rất nhạy EM-CCD Andor. Khoảng thời gian giữa 2 ảnh là 0,3 s. Quy trình của công nghệ theo dõi một hạt nano duy nhất thông thường bao gồm 4 bước (Hình 1b).



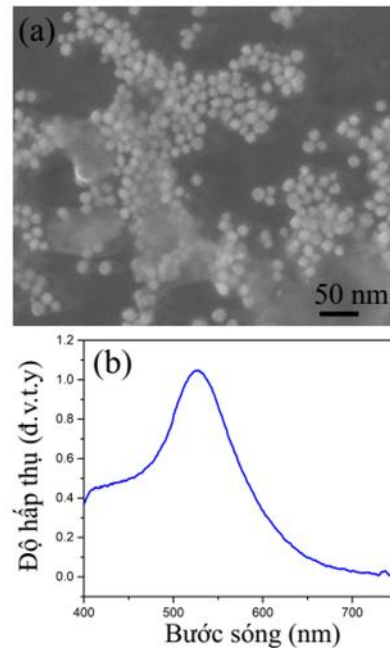
Hình 1. a) Cấu hình quang học kính hiển vi trường tối dùng để quan sát và theo dõi hạt nano vàng. b) Sơ đồ minh họa quy trình của công nghệ theo dõi một hạt nano duy nhất. c) quỹ đạo chuyển động của một hạt nano vàng trong dung dịch nước + 40% glycerol

- i) Ghi một video dưới kính hiển vi trường tối. Video bao gồm 1000 ảnh và khoảng thời gian giữa 2 ảnh là 0,3 s.
- ii) Xác định các vị trí tương ứng với mỗi ảnh hiển thị. Một chuỗi các ảnh được ghi lại bởi camera được phân tích bằng cách sử dụng công cụ plug-in de MOSAIC.
- iii) Theo dõi sự dịch chuyển các hạt thông qua việc nối lại các chấm sáng đã được phát hiện.
- iv) Phân tích kết quả đã thu được.

3. Kết quả và bàn luận

Các hạt nano vàng sau khi chế tạo có dạng cầu (Hình 2 a) có kích thước khá đồng đều khoảng 15 nm và đơn phân tán. Hình 1 b là phổ hấp thụ plasmon của các nano vàng thu được. Kết quả cho thấy phổ hấp thụ có 1 đỉnh duy nhất, điều đó cho thấy chúng có dạng cầu và phù hợp với lý thuyết Mie.

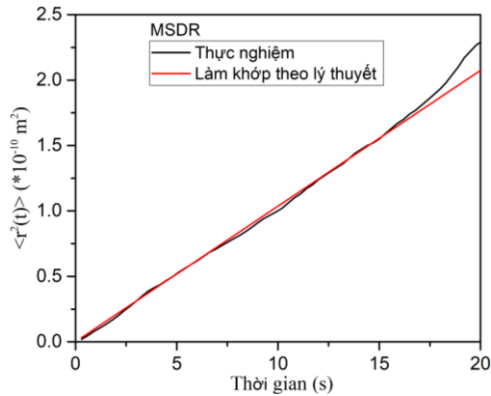
Để nghiên cứu hệ số khuếch tán của các hạt nano vàng trong các môi trường phức hợp, chúng tôi chuẩn bị các dung dịch gồm nước và glycerol được trộn đều với các phần trăm glycerol khác nhau. Bài báo khảo sát các dung dịch là nước và 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% và 90% glycerol tương ứng.



Hình 2. a) Ảnh các hạt nano vàng được chụp dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM). b) Phổ hấp thụ plasmon của các hạt nano vàng tương ứng

Theo cách tiếp cận trên, hệ số khuếch tán D được xác định bằng cách ghi lại các video chuyển động của các hạt nano vàng dưới kính hiển vi trường tối (do các hạt nano vàng tán xạ). Bằng phương pháp theo dõi một hạt nano duy nhất, bình phương dịch chuyển trung bình trong không gian 2 chiều (MSDR) để

dạng tính được bằng thực nghiệm theo phương trình (2) nhờ vào trợ giúp của phần mềm Matlab 7.0. Hệ số D được suy ra sau khi sử dụng phương trình (1) làm khớp với giá trị thực nghiệm. Hình 3 chỉ ra kết quả đo đặc bình phương dịch chuyển trung bình cho một hạt nano vàng duy nhất trong nước +20% glycerol có bán kính thủy động học $R_h=14$ nm ở nhiệt độ 23 °C.



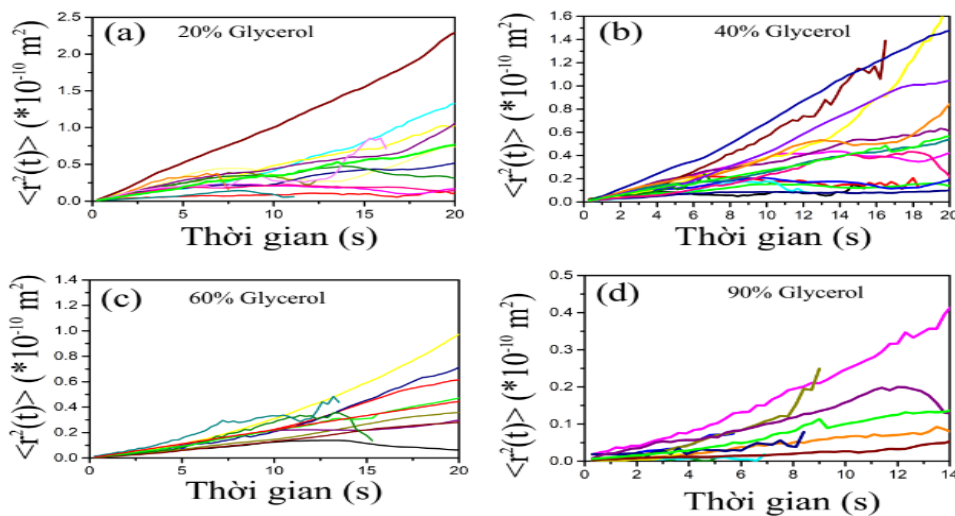
Hình 3. Bình phương dịch chuyển trung bình đo đặc bằng thực nghiệm cho một hạt nano vàng duy nhất có bán kính thủy động học $R_h=14$ nm

Kết quả hình 3 cho thấy ở nhiệt độ 23 °C có sự phù hợp tốt giữa lý thuyết và thực nghiệm. Từ sự làm khớp giữa phương trình (1) và (2) hệ số khuếch tán D trong trường hợp này tìm được bằng $2,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Ở nhiệt độ 23°C này dễ dàng tìm được bán kính thủy động lực học của hạt theo liên hệ Stokes-Einstein [7]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta(T)R_h} \tag{3}$$

trong đó k_B là hằng số Boltzmann, $\eta(T)$ là hệ số nhớt của môi trường glycerol + nước và nó được xác định bởi Nian-Sheng Cheng [10]. T là nhiệt độ tuyệt đối, trong báo cáo này các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ 296 K. Kết quả này cho thấy phù hợp khi chúng được đo bởi SEM.

Trong nghiên cứu này, ứng với mỗi dung dịch hỗn hợp nước+glycerol các hệ số khuếch tán được đo đặc và phân tích thông kê trên 10 hạt nano để tìm ra giá trị trung bình của D . Hình 4 thể hiện các bình phương dịch chuyển trung bình của các hạt nano vàng đơn lẻ trong các môi trường hỗn hợp nước có các lượng glycerol khác nhau. Hình 4a tính MSDR cho 12 hạt nano riêng lẻ, hình 4b ở 40% glycerol thực nghiệm đo đặc cho 14 hạt nano vàng, hình 4c ở 60% glycerol tương ứng cho 11 hạt nano vàng và cuối cùng là hình 4d ở 90% glycerol cho 9 hạt nano vàng. Từ đó tính được hệ số khuếch tán trung bình ứng với mỗi môi trường glycerol theo phương trình (2). Kết quả được trình bày trong bảng 2 và hình 5. Từ kết quả này cho thấy, khi tăng dần lượng glycerol trong dung dịch thì hệ số khuếch tán giảm dần.



Hình 4. Bình phương dịch chuyển trung bình đo đặc bằng thực nghiệm cho các hạt nano vàng trong các môi trường hỗn hợp nước có lượng glycerol khác nhau: a) 20%; b) 40%; c) 60%; d) 90% glycerol

Điều này được giải thích là do hệ số nhớt của dung dịch chứa hạt nano phụ thuộc vào lượng glycerol [10]. Kết quả tính toán hệ số nhớt của môi trường hỗn hợp nước+glycerol theo Nian-Sheng Cheng được trình bày trong bảng 1.

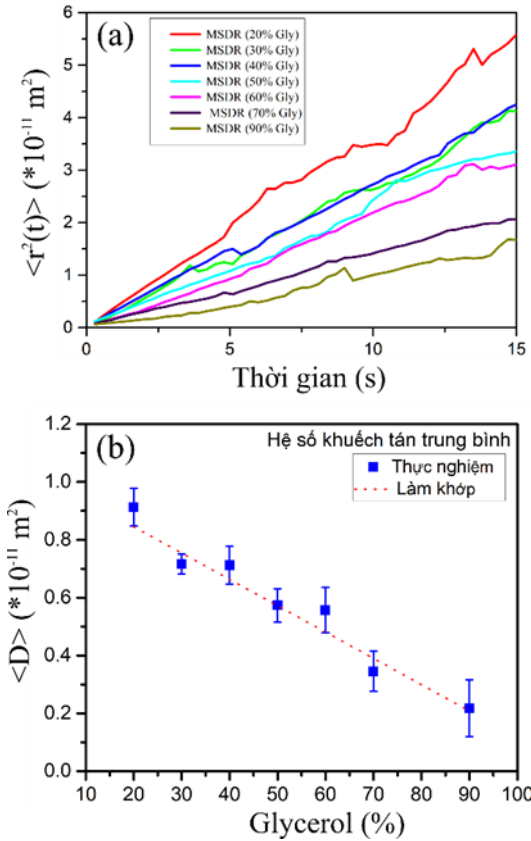
Bảng 1. Hệ số nhớt của môi trường hỗn hợp phụ thuộc vào lượng glycerol

| Nhiệt độ (°C) | Glycerol (%) | Nước (%) | Hệ số nhớt hỗn hợp |
|---------------|--------------|----------|--------------------|
| 23 | 20 | 80 | 0,0014 |
| | 30 | 70 | 0,002 |
| | 40 | 60 | 0,0029 |
| | 50 | 50 | 0,0045 |
| | 60 | 40 | 0,0078 |
| | 70 | 30 | 0,0156 |
| | 90 | 10 | 0,1244 |

Để dàng thấy rằng, hệ số của môi trường hỗn hợp tăng khi lượng glycerol trong dung dịch tăng. Do đó, theo phương trình (3) hệ số khuếch tán D của hệ giảm tương ứng khi tăng glycerol. Điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết Brown khi nghiên cứu các hạt chuyển động ngẫu nhiên trong dung dịch. Nói một cách khác, nếu môi trường có hệ số nhớt càng lớn thì các hạt chuyển động càng chậm hơn so với môi trường trong suốt hơn hay độ linh động sẽ kém hơn. Kết quả này được thấy rõ hơn trong hình 5. Hình 5a là các MSDR trung bình cho mỗi môi trường với các lượng glycerol khác nhau và hình 5b là các giá trị của D tương ứng.

Bảng 2. Hệ số khuếch tán trung bình của các hạt nano vàng phụ thuộc vào lượng glycerol trong dung dịch

| Số thứ tự | Dung dịch chứa glycerol (%) | Hệ số khuếch tán trung bình (m^2/s) |
|-----------|-----------------------------|---|
| 1 | 20 | $9,12 \cdot 10^{-13}$ |
| 2 | 30 | $7,16 \cdot 10^{-13}$ |
| 3 | 40 | $7,12 \cdot 10^{-13}$ |
| 4 | 50 | $5,73 \cdot 10^{-13}$ |
| 5 | 60 | $5,57 \cdot 10^{-13}$ |
| 6 | 70 | $3,45 \cdot 10^{-13}$ |
| 7 | 90 | $2,18 \cdot 10^{-13}$ |



Hình 5. a) Thực nghiệm xác định MSDR và b) các giá trị D được suy ra từ hình a cho các môi trường hỗn hợp glycerol tương ứng (20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% và 90%)

4. Kết luận

Bằng phương pháp theo dõi đơn hạt và cách tiếp cận từ chuyển động Brown đã xác định được hệ số khuếch tán của một hạt nano vàng duy nhất trong môi trường phức hợp nước +glycerol. Đây là một phương pháp mới và hiện đại dựa trên thiết bị kính hiển vi quang học trường tối và công cụ toán học chính xác của phần mềm matlab để xử lý số liệu. Các giá trị của hệ số khuếch tán xác định được bằng thực nghiệm cho các hạt nano vàng có kích thước trung bình 14 nm trong các môi trường phức hợp nước + 20%; 30%; 40%; 50%; 60%; 70% và 90% glycerol tương ứng $9,12 \cdot 10^{-13}$; $7,16 \cdot 10^{-13}$; $7,12 \cdot 10^{-13}$; $5,73 \cdot 10^{-13}$; $5,57 \cdot 10^{-13}$; $3,45 \cdot 10^{-13}$; $2,18 \cdot 10^{-13}$ m^2/s . Kết quả cũng cho thấy khi tăng lượng glycerol thì D giảm và hoàn toàn phù hợp với lý thuyết

chuyển động Brown. Kết quả nghiên cứu này có nghĩa quan trọng trong việc hướng tới nghiên cứu động học các đơn phân tử protein trong màng tế bào [11,12], từ đó giúp cho chúng ta hiểu thấu đáo hơn về cơ chế kháng thuốc và các biến đổi gen.

5. Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo năm 2019-2020 (Quyết định số 5651/QĐ-BGDĐT ngày 28/12/2018) với mã số hồ sơ TN-213.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B. Senyuk, D. Glugla, I.I. Smalyukh, "Rotational and translational diffusion of anisotropic gold nanoparticles in liquid crystals controlled by varying surface anchoring", *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 88, 2013.
- [2]. G. C. Abade, B. Cichocki, M. L. Ekiel-Jezewska, G. Nägele, E. Wajnryb, "Rotational and translational self-diffusion in concentrated suspensions of permeable particles", *Journal of Chemical Physics*, 134, 2011.
- [3]. A. Neild, J. T. Padding, L. Yu, B. Bhaduri, W. J. Briels, T. W. Ng., "Translational and rotational coupling in Brownian rods near a solid surface", *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 82, pp. 1-10, 2010.
- [4]. J. Renn, "Einstein's invention of Brownian motion", *Annalen Der Physik (Leipzig)*, 14, pp. 23-37, 2005.
- [5]. F. Perrin, "Mouvement Brownien d'un ellipsoïde (II). Rotation libre et dépolariation des fluorescences. Translation et diffusion de molécules ellipsoïdales", *Journal de Physique et Le Radium*, 7, pp. 1-11, 1936.
- [6]. Y. Han, a M. Alsayed, M. Nobili, J. Zhang, T. C. Lubensky, A. G. Yodh, "Supporting Online Material for Brownian Motion of an Ellipsoid", *Science (New York, N.Y.)*, 314, pp. 1-18, 2006.
- [7]. C. J. Behrend, J. N. Anker, R. Kopelman, "Brownian modulated optical nanoprobe", *Applied Physics Letters*, 84, pp. 154-156, 2004.
- [8]. C. J. Behrend, J. N. Anker, B. H. McNaughton, M. Brasuel, M. A. Philbert, R. Kopelman, "Metal-capped brownian and magnetically modulated optical nanoprobe (MOONs): Micromechanics in chemical and biological microenvironments", *Journal of Physical Chemistry B*, 108, pp. 10408-10414, 2004.
- [9]. I. F. Sbalzarini, P. Koumoutsakos, "Feature point tracking and trajectory analysis for video imaging in cell biology", *Journal of Structural Biology*, 151, pp. 182-195, 2005.
- [10]. N. S. Cheng, "Formula for the viscosity of a glycerol-water mixture", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, pp. 3285-3288, 2008.
- [11]. Yu Cai, Daniel K. Schwartz, "Single-nanoparticle tracking reveals mechanisms of membrane fouling", *Journal of Membrane Science*, 563, pp. 888-895, 2018.
- [12]. Jun Ando, Akihiko Nakamura, Akasit Visootsat, Mayuko Yamamoto, Chihong Song, Kazuyoshi Murata, and Ryota Iino, "Single-Nanoparticle Tracking with Angstrom Localization Precision and Microsecond Time Resolution", *Biophysical Journal*, 115, pp. 1-15, 2018.