

МИКРОСТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА ЗОЛОТОХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ОБЛУЧЕНИЕМ ПИКОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРОМ

© 2024 г. А. Л. Васильев^{1,2,*}, А. Г. Иванова¹, В. И. Бондаренко¹, А. Л. Головин¹,
В. В. Кононенко³, К. Х. Ашиккалиева³, Е. В. Заведеев³, В. И. Конов³

¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

*E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 19.12.2023 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и электронной томографии исследована морфология и кристаллическая структура наночастиц Au, полученных методом облучения лазерными импульсами раствора золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 . Наряду с округлыми и бесформенными частицами, характеризующимися кубической структурой с двойниками, встречаются плоские частицы с тригональной морфологией. Они обладают слоистой микроструктурой с чередованием кубической гранецентрированной и гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры слоев параллельным базовым плоскостям призмы.

DOI: 10.31857/S0023476124020078, EDN: YTHIDH

ВВЕДЕНИЕ

Один из сравнительно новых методов формирования наночастиц (НЧ) — воздействие на раствор соли или золя лазерными импульсами [1]. Этот метод применяется и для фрагментации частиц в водных растворах с целью уменьшения их размеров и/или увеличения площади поверхности НЧ [2–4]. В частности, фотохимическое восстановление золота из водных растворов солей золота, инициируемое ультракороткими лазерными импульсами высокой интенсивности, оказалось простым и эффективным методом синтеза НЧ золота размером 5–100 нм [5–16]. Такие НЧ благодаря высокой поверхностной активности и уникальным оптическим свойствам широко используются в медицине и катализе [5, 6, 17–23]. Формирование НЧ золота происходит за счет лазерно-индуцированных нелинейных процессов, вызывающих образование в растворе нейтральных атомов, которые имеют тенденцию к кластеризации, что и приводит к формированию НЧ [5]. В приведенных выше работах отмечается, что морфология и размеры частиц изменяются при изменении параметров лазерного воздействия. Такие особенности лазерного синтеза

частиц золота были обнаружены в исследованиях [7, 24]. Обнаружено, что большую часть частиц составляли бесформенные или округлые. Значительно реже наблюдались плоские частицы треугольной или шестиугольной формы (тригональной морфологии). Электронно-дифракционные исследования НЧ золота с такой морфологией, начатые в 60-х гг. прошлого века [25, 26], выявили необычный феномен: на электронограммах НЧ появлялись запрещенные рефлексы. Хорошо известно, что кристаллическая структура благородных металлов, в том числе золота, характеризуется кубической сингонией с гранецентрированной кубической (ГЦК) элементарной ячейкой. Параметры элементарной ячейки ГЦК-Au были определены столетие назад с высокой точностью (<0.1) Уилером Дэйви и опубликованы в нескольких изданиях, в частности в журнале *Physical Review* [27], $a = 0.4073$ нм. Поэтому появление запрещенных рефлексов на электронограммах в позициях $1/3\langle 422 \rangle$, полученных в проекции [111] от НЧ Au треугольной или шестиугольной формы, было удивительным. Возникновение запрещенных рефлексов можно связать с перестройкой ГЦК-структуры в тригональную или гексагональную плотноупакованную (ГПУ),

такую позицию отстаивали в [26]. Однако в [25] эти отражения были описаны в терминах двойникования. После моделирования электронно-микроскопических изображений многослойным методом и изучения частиц образца в проекции [011] эту идею поддержали в [28, 29]. Похожая работа, с близким объяснением, а именно наличием дефектов упаковки (а не двойников), параллельных поверхностям {111}, была опубликована по результатам исследования серебряных нанодисков [30]. Третью идею, объясняющую появление дополнительных рефлексов, предложили в [31, 32]: предполагалось, что на верхней и нижней поверхностях плоских тонких кристаллов формируются неполные упаковки, состоящие из двух слоев (111), а не трех, характерных для кубических кристаллов. Такие двойные слои (111) появляются из-за дефектов на поверхности, в частности ступенек, что и соответствует гексагональной структуре, которая вызывает появление обсуждаемых запрещенных рефлексов. В [33] обратили внимание на интенсивности кинематически запрещенных рефлексов $1/3\langle 422 \rangle$. В случае тонких прослоек эти рефлексы должны иметь малую интенсивность. С помощью компьютерного моделирования было показано, что интенсивность является функцией как размерного эффекта, так и шероховатости поверхности частицы, при этом интенсивности запрещенных рефлексов могут сравниваться с интенсивностями разрешенных рефлексов $\langle 022 \rangle$. В [34] было предложено четвертое возможное объяснение появления запрещенных рефлексов, связанное с малой толщиной НЧ. Предполагалось, что в формирование электронограммы вносит вклад не только нулевая зона Лауэ, но и из-за малой толщины НЧ, приводящей к удлинению максимумов обратной решетки, первая зона Лауэ. Удлиненные рефлексы $\langle 111 \rangle$ первой зоны Лауэ при сечении сферой Эвальда обратной решетки, наблюдаемой в проекции [111], попадают точно в позиции $1/3\langle 422 \rangle$ электронограммы. В то же время расчеты удлинений рефлексов, приведенные в этой работе, показали, что толщина НЧ в направлении [111], перпендикулярном треугольной или шестиугольной поверхностям, должна находиться в пределах 1.378–2.756 нм. Однако прямые измерения толщины таких НЧ по изображениям, полученным при повороте частиц в просвечивающем электронном микроскопе, показали, что толщина частиц существенно больше и удлинения рефлексов недостаточно для объяснения возникновения запрещенных рефлексов. Поэтому предполагалось, что дополнительный вклад вносит неполная упаковка приповерхностных слоев. Моделирование электронограмм многослойным методом подтвердило такую возможность.

Несмотря на представленные выше убедительные результаты, работы по доказательству формирования кристаллической фазы с гексагональной

упаковкой продолжились. Так, в [35] провели исследования кристаллической структуры плоских треугольных НЧ золота методом электронной дифракции с применением прецессии. Этот метод позволяет минимизировать влияние динамических эффектов на формирование изображения сечения обратной решетки и получать более точную информацию о структуре кристалла [36]. В результате исследований предполагалось, что окончательно определена причина появления запрещенных рефлексов: наличие плоских дефектов упаковки, параллельных плоским поверхностям НЧ. Такие дефекты упаковки формируют гексагональную фазу с параметрами $a = 0.2870$ и $c = 0.7351$ нм в окружении ГЦК-фазы со стандартным параметром решетки. К сожалению, не предлагалась модель элементарной ячейки такой фазы, ограничились исключительно ее параметрами. Заметим, что параметр предлагаемой гексагональной структуры близок к утроенному межплоскостному расстоянию ГЦК-Au — $3d(111)$ 0.7065 нм, характерному для стандартной плотной упаковки кубического кристалла.

В представленной работе с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной дифракции (ЭД) и электронной томографии исследованы плоские треугольные и шестиугольные кристаллы Au, полученные методом облучения лазерными импульсами раствора золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 . Электронограммы, полученные от таких частиц в ориентации оси зоны [111], демонстрировали присутствие запрещенных рефлексов в позициях $1/3\langle 422 \rangle$. Кроме того, структура НЧ была изучена методом рентгенофазового анализа (РФА).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Непосредственно перед лазерным облучением подготавливали водные растворы кислоты HAuCl_4 (ООО “МОСМЕТ”, Россия), которая представляла собой желтый кристаллический порошок с содержанием воды ~75%. В качестве растворителя выступала сверхчистая деионизированная вода (Milli-Q, удельное сопротивление 18.2 МОм/см). Полученные растворы имели концентрацию 5×10^{-4} моль/л и выглядели прозрачными и бесцветными. Для их облучения использовали титан-сапфировый лазер (Spectra Physics, США), генерирующий импульсы длительностью 120 фс при длине волны 800 нм с частотой 1 кГц. В кварцевую кювету ($10 \times 10 \times 5$ мм³) наливали 3 мл раствора, затем асферической линзой ($f = 30$ мм) фокусировали лазерное излучение на высоте ~15 мм от дна кюветы. Радиус лазерного луча в растворе составлял ~5 мкм. Облучение растворов проводили при фиксированной плотности энергии в импульсе $E = 800$ мкДж и числе импульсов $N = 3 \times 10^6$.

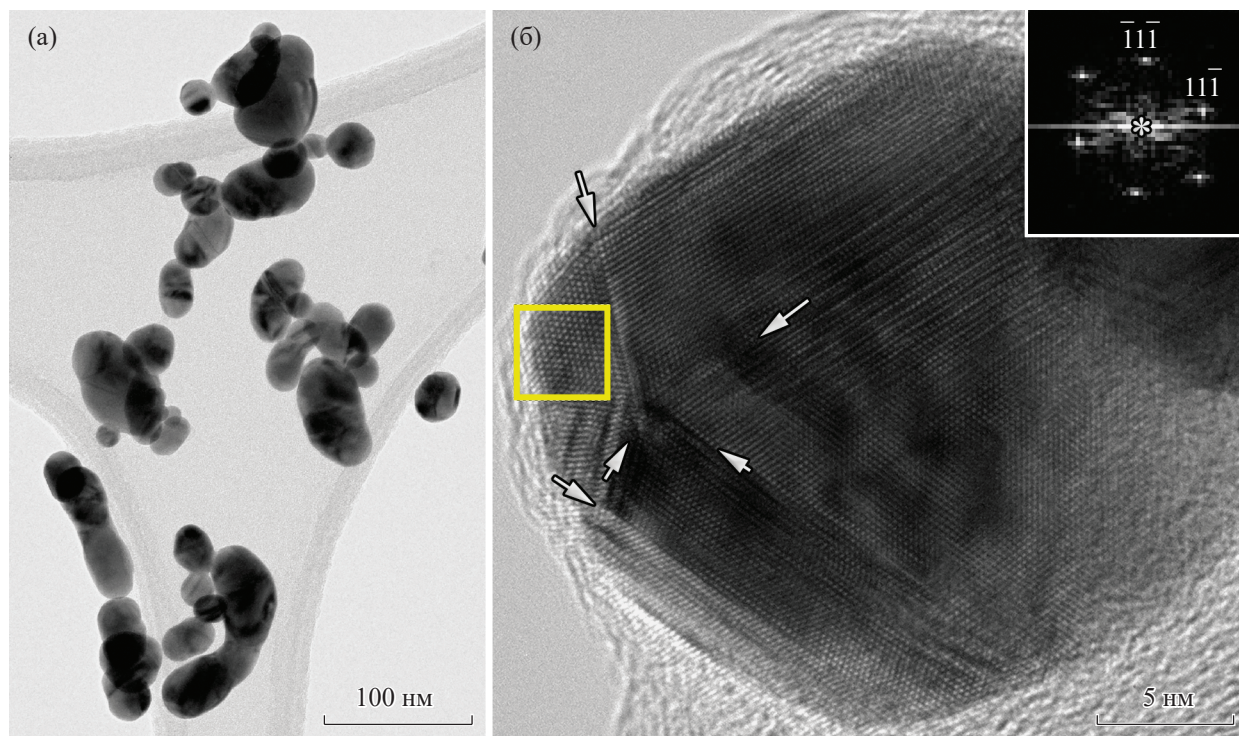


Рис. 1. Светлопольное изображение наночастиц золота на углеродной сетке (а), ВРПЭМ-изображение одной из округлых наночастиц (б), стрелками показаны границы двойнирования, квадратом выделена область, от которой получен двумерный спектр Фурье (на вкладке). Спектр соответствует электронограмме от ГЦК-Аu в проекции $[111]$ кристаллической решетки.

Для исследований методами ПЭМ и ЭД коллоидный раствор, содержащий синтезированные НЧ, наносили на золотую электронно-микроскопическую сетку с микродырчатой углеродной пленкой Лейси (ТедПелла, США). Анализ образцов проводили в просвечивающем/растровом электронном микроскопе (П/РЭМ) Osiris (ThermoFisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. П/РЭМ оснащен высокоугловым темнопольным детектором (Fischione, США) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа SuperX (Bruker, США). Восстановление трехмерной ЭД-картины (обратной решетки) от плоских частиц треугольной или шестиугольной формы проведено методом электронной томографии с использованием программы PETS 2.0 [37]. Серии электронограмм получены в диапазоне наклона гониометра от -70° до $+70^\circ$ с шагом 2° .

Исследование порошка методом РФА проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (Rigaku Corporation, Япония) с использованием CuK_α -излучения (40 кВ, 15 мА, Ni- K_β -фильтр) в угловом диапазоне $2\theta = 3^\circ - 80^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и скоростью $0.5^\circ/\text{мин}$. Размер пучка, падающего на образец, задавался горизонтальной и вертикальной щелями — 10 мм и 1.25° соответственно. Идентификацию фаз выполняли с помощью программного

обеспечения PDXL (Rigaku Corporation, Япония) с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2017).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Просвечивающая электронная микроскопия. Светлопольное ПЭМ-изображение группы частиц золота на микродырчатой углеродной пленке представлено на рис. 1а. Размеры частиц находятся в пределах от 20 до 100 нм, морфология абсолютного большинства частиц округлая или удлинённая. Исследования кристаллической структуры таких НЧ методом высокоразрешающей ПЭМ (ВРПЭМ), пример представлен на рис. 1б, позволили однозначно заключить, что их структура — ГЦК-Аu, что подтверждает и анализ двумерных спектров Фурье, полученных от изображений (вкладка на рис. 1б). Округлая форма связана с циклическим двойникованием, характерным для НЧ золота, серебра, платины.

В образцах были обнаружены НЧ золота тригональной морфологии — треугольной или шестиугольной формы (рис. 2а, 2б). На электронограммах, полученных от таких частиц (рис. 2в), отчетливо проявляются рефлексы, находящиеся в запрещенных для ГЦК-Аu позициях $1/3\langle 422 \rangle$.

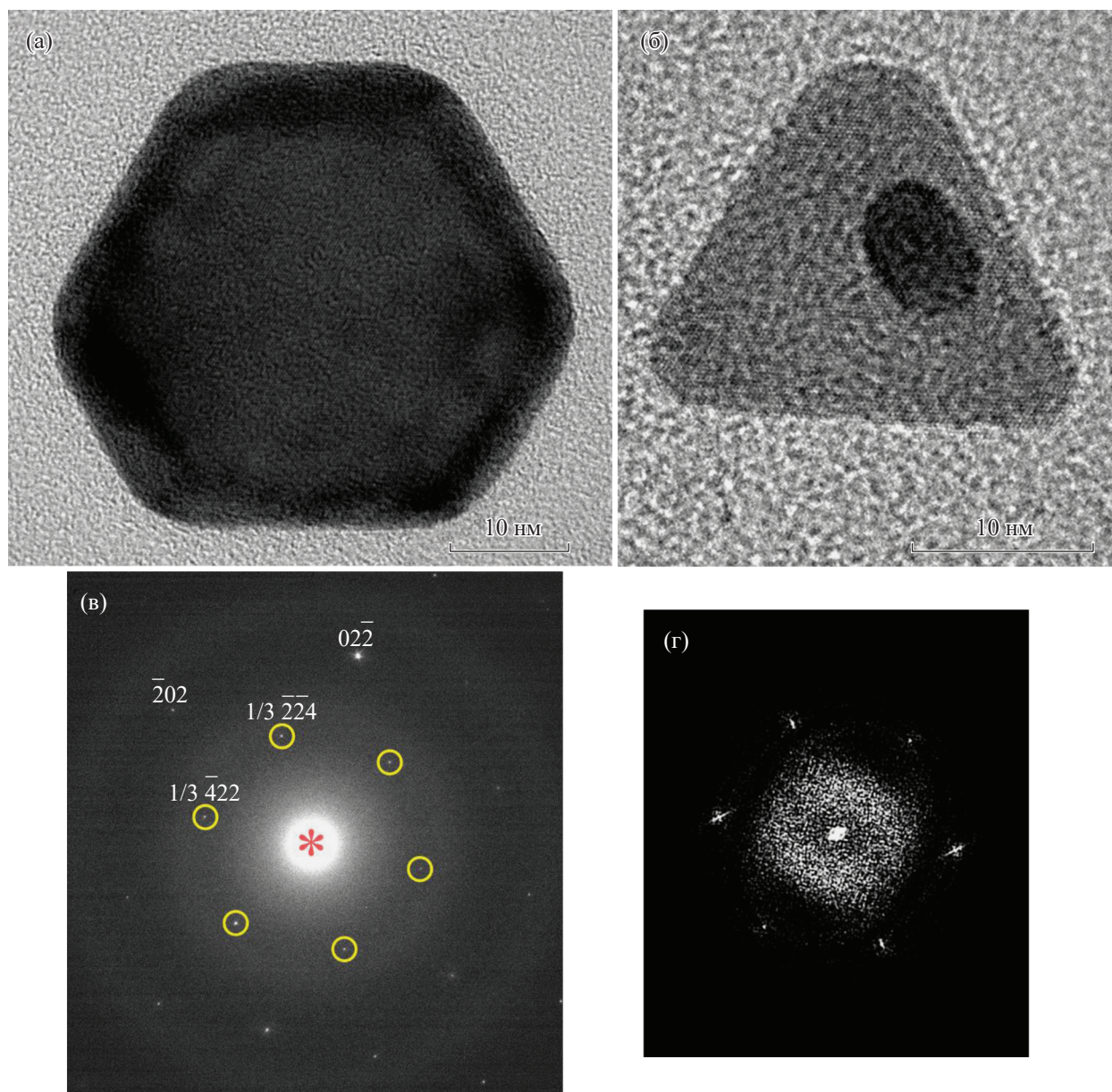


Рис. 2. ВРПЭМ-изображения шестиугольной (а) и треугольной (б) частиц. Типичная электронограмма, полученная от таких частиц (в) и двумерный спектр Фурье (г).

Двумерные спектры Фурье (рис. 2г), полученные от ВРПЭМ-изображений, демонстрируют максимумы именно в этих позициях при отсутствии максимумов в позициях $\langle 022 \rangle$. В [27, 28] согласно результатам моделирования ВРПЭМ-изображений предполагалось, что отсутствие последних связано с тем, что пространственное разрешение ПЭМ меньше межплоскостного расстояния $d(022)_{\text{ГЦК-Au}} = 0.1440$ нм. Предел разрешения использованного в настоящей работе ПЭМ Osiris – 0.1 нм, поэтому на двумерных спектрах Фурье, полученных от П/РЭМ-изображений НЧ

с тригональной морфологией, могли появиться максимумы в положении $\langle 022 \rangle$.

Отметим, что на изображениях этих НЧ, как и в большинстве процитированных выше работ, отсутствуют дефекты – двойники и дефекты упаковки. Это может быть связано с расположением предполагаемых дефектов: параллельно “верхней” и “нижней” поверхности НЧ. Ответ на этот вопрос, как и на вопрос о гексагональной фазе, может быть получен в результате экспериментов по наклону в ПЭМ с ориентацией этих поверхностей под углом, а в лучшем случае перпендикулярно

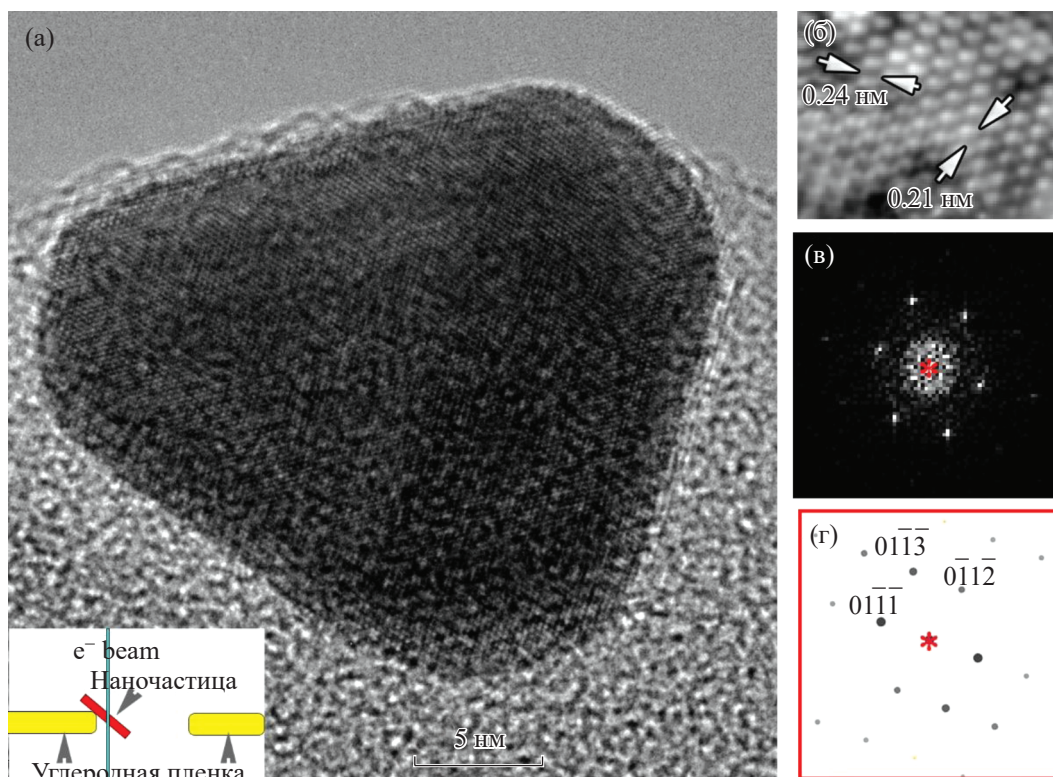


Рис. 3. ВРПЭМ-изображение наночастицы (а), увеличенное изображение кристаллической решетки (б), соответствующий двумерный спектр Фурье (в), расчетная электронограмма, соответствующая 4Н ГЦК-Au (г).

к электронному пучку. Однако треугольные и шестиугольные частицы, как правило, представляют собой тонкие плоские призмы, располагающиеся базовой плоскостью параллельно поверхности поддерживающей электронно-микроскопической пленки. Поворот на 90° от нулевого положения в колонне электронного микроскопа невозможен. В то же время поворот НЧ в положение базовой плоскостью параллельно пучку электронов может быть сделан, если частица располагается на краю отверстия микродырчатой углеродной сетки под углом к ее поверхности (рис. 3а, вставка).

Было получено изображение треугольной НЧ при наклоне образца на угол гониометра $\alpha = -33^\circ$. Собственно изображение и двумерный спектр Фурье продемонстрировали несколько неожиданных особенностей:

- межплоскостные расстояния (рис. 3б) не соответствуют ни кристаллической фазе ГЦК-Au, ни определенной в [35] гексагональной фазе Au с параметрами $a = 0.2870$ и $c = 0.7351$ нм;

- это утверждение относится и к углам между максимумами на двумерном спектре Фурье (рис. 3в);

- двумерная картина Фурье в высокой степени совпадает с расчетной электронограммой

для 4Н ГЦК-Au (рис. 3г) с параметрами $a = 0.28$ и $c = 0.94$ нм, полученной в проекции $[5\bar{1}43]$.

На следующем этапе исследования частица была наклонена на 52° в положении гониометра $\alpha = 19^\circ$. ВРПЭМ-изображение частицы после наклона представлено на рис. 4. После наклона частицы ее эффективная толщина вдоль электронного луча существенно возросла, поэтому качество изображения упало. Тем не менее ряд особенностей структуры отчетливо проявляется на изображении. Во-первых, это плоские дефекты, отмеченные стрелками на рис. 4а. Во-вторых, неровности верхней и нижней поверхностей, которые согласно предположениям [31, 32] могут быть ответственны за появление 2Н гексагональной фазы в приповерхностных областях. Кроме очевидных особенностей был проведен анализ изображений кристаллической решетки в разных частях частицы, два из них обозначены квадратами и цифрами на рис. 4а. Увеличенное изображение после фильтрации и двумерные спектры Фурье показаны на рис. 4б–4д. Кристаллическая структура области 1 может быть идентифицирована как ГЦК-Au: межплоскостные расстояния и углы между максимумами, определенные из двумерного спектра Фурье (рис. 4в), соответствуют проекции $[011]$ кристаллической решетки. П/РЭМ-изображение

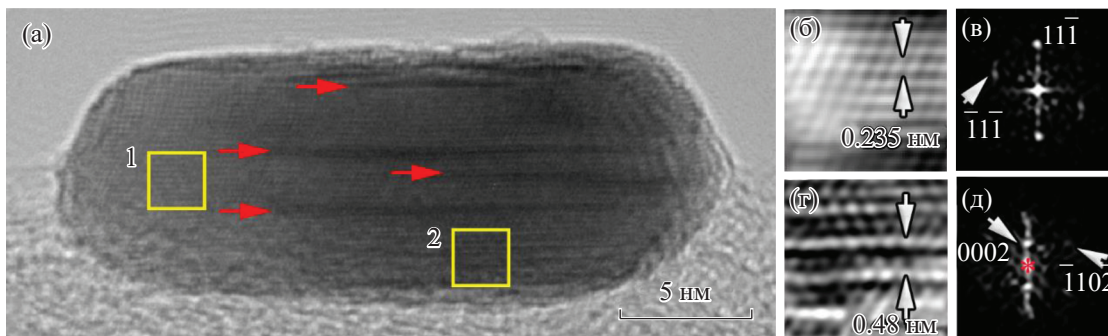


Рис. 4. ВРПЭМ-изображение наночастицы после наклона на 52° относительно положения, представленного на рис. 3а, (а); увеличенное изображение кристаллической решетки области 1 после фильтрации (б); двумерный спектр Фурье от области 1 (в); увеличенное изображение кристаллической решетки области 2 после фильтрации (г); двумерный спектр Фурье от области 2 (д).

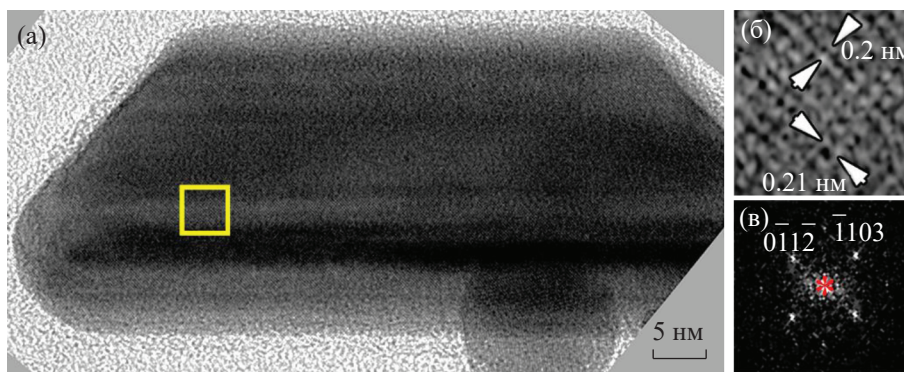


Рис. 5. ВРПЭМ-изображение наночастицы золота предположительно с тригональной морфологией (а); увеличенное изображение кристаллической решетки области, выделенной квадратом (б); двумерный спектр Фурье от этой области (в).

после фильтрации (рис. 4г) и двумерный спектр Фурье области 2 (рис. 4д) соответствуют фазе ГПУ-Аи. Прослойки ГПУ-Аи наблюдались в НЧ в [38–41]. Однако в этих работах наблюдали 2Н ГПУ-Аи. В силу недостаточного пространственного разрешения ВРПЭМ-изображения и малых размеров анализируемой области НЧ, представленной на рис. 4а, трудно сделать окончательное заключение о характере ГПУ-структуры в прослойке: это двуслойная – 2Н или четырехслойная структура – 4Н. Кроме представленных выше результатов определения структуры по проекции частицы $[51\bar{4}3]$ (рис. 3) сравнение расчетной и экспериментальной разницы углов между наблюдаемыми направлениями проекций $[51\bar{4}3]$ и $[10\bar{1}0]$ (рис. 4г) показало хорошее совпадение для структуры 4Н ГПУ-Аи: расчетная разница – 52.6° , экспериментальная – 52° , т.е. меньше 1° , что соответствует погрешности гониометра ПЭМ. Таким образом, можно заключить, что микроструктура треугольных и шестиугольных НЧ – слоистая, причем перемежаются слои ГЦК-Аи и 4Н ГПУ-Аи.

Дополнительные доказательства слоистой микроструктуры частиц представлены на рис. 5, где слои в НЧ, проявляющие разный контраст, наблюдаются особенно отчетливо. Анализ изображения и двумерного спектра Фурье области одного из слоев показал хорошее соответствие структуры с 4Н ГПУ-Аи в проекции $[8\bar{1}73]$.

Электронная томография. На следующем этапе от частицы золота с тригональной морфологией был снят набор ЭД-картин при вращении образца вокруг оси гониометра α в диапазоне от -70° до $+70^\circ$. В результате поиска пиков по маске диаметром 50 px и соотношению $I/\sigma = 5$ найдено 450 рефлексов. Определение центра дифракционных картин выполняли методом “фриделевых пар”. Основываясь на результатах ЭД-анализа частиц с тригональной морфологией, полученных в [35], была сделана попытка описать кристаллическую структуру в представлении гексагональной упаковки. Оказалось, что 42% от всех найденных рефлексов (191 из 450 рефлексов) индицируются в параметрах уточненной гексагональной ячейки структуры

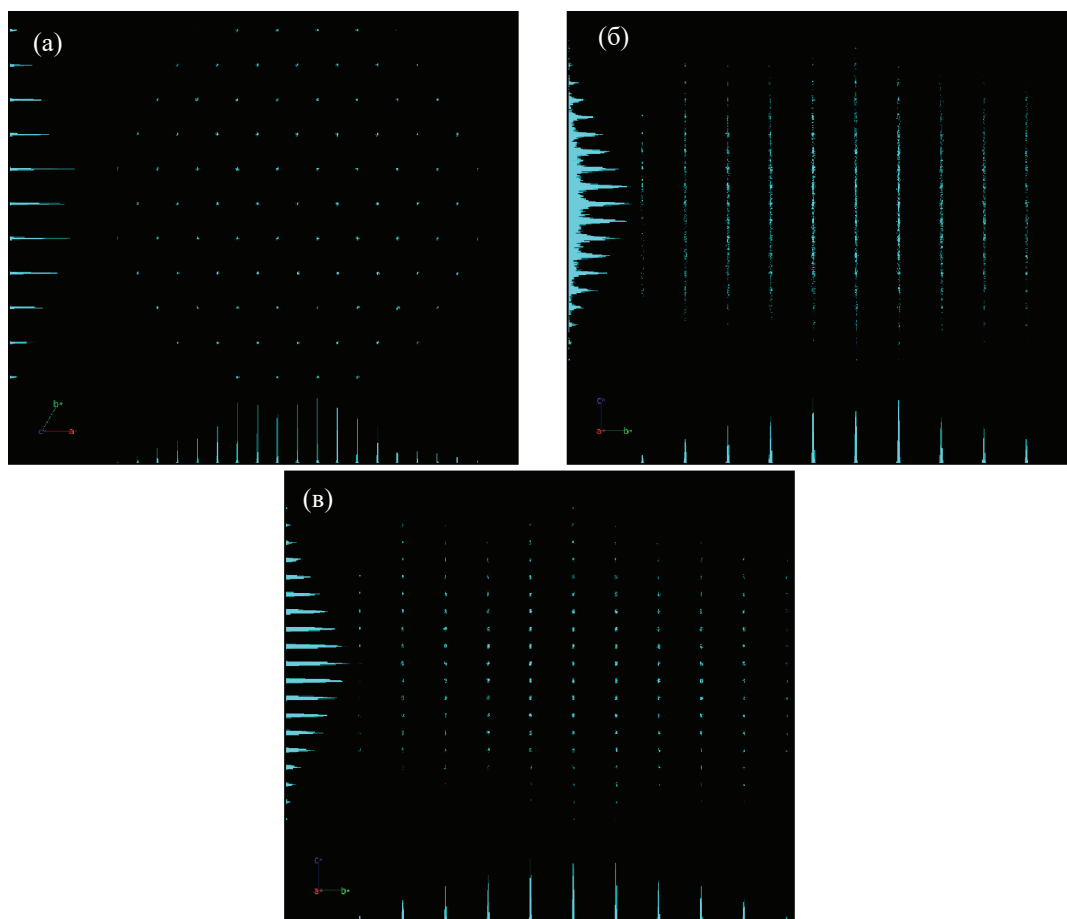


Рис. 6. Визуализация распределения кластеризованных пиков в проекциях обратного пространства a^*b^* (а) и b^*c^* (б, в): а, б — все пики, в — пики, проиндексированные в гексагональной ячейке $a = 2.8843(8)$, $c = 7.083(3)$ Å.

$a = 0.2884(1)$, $c = 0.7143(3)$ нм с трехслойной плотнейшей упаковкой слоев атомов, что в кубическом представлении соответствует структуре ГЦК-Au. На рис. 6а, 6б представлены распределения всех пиков в проекциях a^*b^* и b^*c^* обратного пространства, на рис. 6в показаны только пики, проиндексированные в ячейке трехслойной структуры золота в проекции b^*c^* . Все непроиндексированные рефлексы лежат вдоль направления c^* (рис. 6б). Это свидетельствует о наличии в образце кристаллических структур с разной периодичностью чередования слоев вдоль оси c .

Таким образом, можно заключить, что около одной половины толщины частицы занимает трехслойная плотноупакованная структура, соответствующая ГЦК-Au, а другую половину толщины — прослойки ГПУ-Au различных размеров.

Рентгенофазовый анализ. Типичная дифрактограмма порошка, полученного после высушивания золя с НЧ, представлена на рис. 7.

На основании анализа дифракционной картины можно сделать однозначный вывод:

образцы представляют собой НЧ с ГЦК-решеткой (PDF-2 03-065-2870) и пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Никаких дополнительных фаз, а именно ГПУ-Au или кристаллитов солей золота обнаружено не было. Отсутствие пиков от ГПУ-Au может быть объяснено крайне малой фракцией частиц с тригональной морфологией в образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований электронно-микроскопическими и рентгенодифракционными методами наночастиц золота, полученных фотохимическим восстановлением золота из водных растворов солей золота, инициируемым ультракороткими лазерными импульсами высокой интенсивности, было обнаружено, что кристаллическая структура основной массы частиц — ГЦК-Au. Сравнительно малая часть частиц с тригональной морфологией (треугольные и шестигральные призмы) (менее 1%) характеризуется слоистой микроструктурой. Кристаллическая структура слоев, параллельных базовой плоскости призмы, — ГЦК-Au и ГПУ-Au.

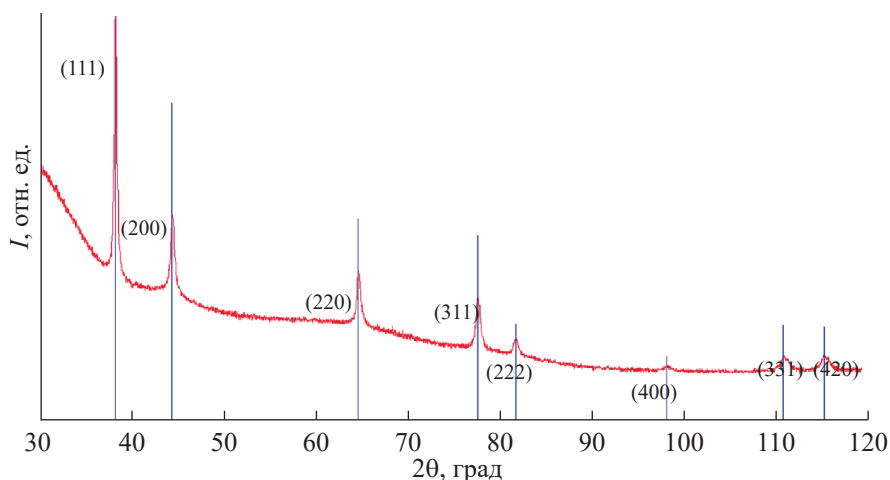


Рис. 7. Дифрактограмма от порошка — высушенного золя с наночастицами золота. Кривая — экспериментальные данные, вертикальные линии — рефлексы, соответствующие ГЦК-Au (PDF-2 03-065-2870).

Причем в объеме ГПУ-структура может соответствовать четырехслойной плотноупакованной (4Н) с параметрами $a = 0.28$, $c = 0.94$ нм. Ступеньки в приповерхностных областях могут образовывать кристаллическую структуру 2Н ГПУ-Au.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-12-00255-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amendola V., Amans D., Ishikawa Y. et al. // Chemistry. 2020. V. 26. № 42. P. 9206. <https://doi.org/10.1002/chem.202000686>
2. Rakov I.I., Pridvorova S.M., Shafeev G.A. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 17. № 1. 016004. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab5c21>
3. Smirnov V.V., Zhilnikova M.I., Barmina E.V. et al. // Chem. Phys. Lett. 2021. V. 763. 138211. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138211>
4. Pavlov I.S., Barmina E.V., Zhilnikova M.I. et al. // Nanobiotechnology Reports. 2022. V. 17. № 3. P. 290. <https://doi.org/10.1134/S2635167622030132>
5. John M.G., Meader V.K., Tibbetts K.M. // Photochemistry and Photophysics — Fundamentals to Applications / Ed. Saha S. IntechOpen, 2018. P. 137. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75075>
6. Okamoto T., Nakamura T., Sakota K., Yatsuhashi T. // Langmuir. 2019. V. 35. № 37. P. 12123. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01854>
7. Ashikkalieva K.K., Kononenko V.V., Vasil'ev A.L. et al. // Phys. Wave Phen. 2022. V. 30. P. 17. <https://doi.org/10.3103/S1541308X22010046>
8. Rodrigues C.J., Bobb J.A., John M.G. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 45. P. 28465. <https://doi.org/10.1039/C8CP05774E>
9. Nakamura T., Herhani Y., Ursescu D. et al. // AIP Adv. 2013 V. 3. № 8. P. 082101. <https://doi.org/10.1063/1.4817827>
10. Nakamura T., Mochidzuki Y., Sato S. // J. Mater. Res. 2008. V. 23. № 4. P. 968. <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0115>
11. Barbosa H.F.P., Neumann M.G., Cavaleiro C.C.S. // J. Braz. Chem. Soc. 2019. V. 30. № 4. P. 813. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180213>
12. Tibbetts K.M., Tangeysh B., Odhner J.H., Levis R.J. // J. Phys. Chem. A. 2016 V. 120. № 20. P. 3562. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b03163>
13. Kumar V., Ganesan S. // Int. J. Green Nanotechnol. 2011. V. 3. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1080/19430892.2011.574538>
14. Muttaqin, Nakamura T., Sato S. // Appl. Phys. A. 2015. V. 120. P. 881. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9314-x>
15. Nakashima N., Yamanaka K., Saeki M. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2016. V. 319–320. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.12.021>
16. Tangeysh B., Tibbetts K.M., Odhner J.H. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. № 1. P. 243. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03812>
17. Das M., Shim K.H., An S.S.A., Yi D.K. // Toxicol. Environ. Health Sci. 2011. V. 3. № 4. P. 193. <https://doi.org/10.1007/s13530-011-0109-y>
18. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Шеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. М.: Наука, 2008. 319 с.
19. Dykman L.A., Khlebtsov N.G. // Acta Naturae. 2011. V. 3. № 2. P. 34.
20. Nurmukhametov D.R., Zvekov A.A., Zverev A.S. et al. // Quantum Electron. 2017. V. 47. № 7. P. 647. <https://doi.org/10.1070/QEL16329>

21. Krainov A.D., Agrba P.D., Sergeeva E.A. et al. // Quantum Electron. 2014. V. 44. № 8. P. 757.
<https://doi.org/10.1070/QE2014v044n08ABEH015494>
22. Simak A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. // Phys. Wave Phen. 2007. V. 15. № 4. P. 218.
<https://doi.org/10.3103/S1541308X07040024>
23. Tangeysh B., Tibbetts K.M., Odhner J.H. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. № 1. P. 243.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03812>
24. Ashikkalieva K.K., Kononenko V.V., Arutyunyan N.R. et al. // Phys. Wave Phenom. 2023. V. 31. № 1. P. 44.
<https://doi.org/10.3103/S1541308X23010016>
25. Pashley D.W., Stowell M.J. // Philos. Mag. 1963. V. 8. P. 1605.
26. Davey J.E., Deiter R.H. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 284.
27. Davey W.P. // Phys. Rev. 1925. V. 25. P. 753.
28. Kirkland A.I., Edwards P.P., Jefferson D.A., Duff D.G. // Annu. Rep. Prog. Chem. C. 1990. V. 87. P. 247.
<https://doi.org/10.1039/PC9908700247>
29. Kirkland A.I., Jefferson D.A., Duff D.G. et al. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1993. V. 440. P. 589.
30. Germain V., Li J., Inger D. et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 34. P. 8717.
31. Morriss R.H., Bottoms W.R., Peacock R.G. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3016.
32. Cherns D. // Philos. Mag. 1974. V. 30. P. 549.
33. Castaño V., Gómez A., José Yacamán M. // Surface Sci. Lett. 1984. V. 146. № 2. P. L587.
[https://doi.org/10.1016/0167-2584\(84\)90756-4](https://doi.org/10.1016/0167-2584(84)90756-4)
34. Reyes-Gasca J., Gómez-Rodríguez A., Gao X., Yacamán M.J. // Ultramicroscopy. 2008. V. 108. P. 929.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2008.03.005>
35. Mendoza-Ramírez M.C., Silva-Pereyra H.-G., Avalos-Borja M. // Mater. Characterization. 2020. V. 164. P. 110313.
36. Midgley P.A., Eggeman A.S. // IUCrJ. 2015. V. 2. P. 126.
<https://doi.org/10.1107/S2052252514022283>
37. Palatinus L., Brázda P., Jelínek M. et al. // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. № 4. P. 512.
<https://doi.org/10.1107/S2052520619007534>
38. Liu J., Niu Wenxin., Liu G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 4387.
39. Park G.-S., Min K.S., Kwon H. et al. // Adv. Mater. 2021. Article 2100653. P. 1.
40. Huang X., Li H., Li S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 12245.
41. Jany B., Gauquelin N., Willhammar T. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 42420.
<https://doi.org/10.10/srep42420>

MICROSTRUCTURE OF GOLD NANOPARTICLES OBTAINED FROM A SOLUTION OF HYDROCHLOROAUIC ACID BY PICOSECOND LASER IRRADIATION

© 2024 A. L. Vasiliev^{1, 2, *}, A. G. Ivanova¹, V. I. Bondarenko¹, A. L. Golovin¹,
V. V. Kononenko³, K. Kh. Ashikkalieva³, E. V. Zavedeev³, V. I. Konov³

¹Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

²National Research Center “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

³Institute of General Physics named after A. M. Prokhorov Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

* Correspondence to: a.vasiliev56@gmail.com

The morphology and crystal structure of Au nanoparticles obtained by irradiating an aqueous solution of Hydrochloroauric acid (HAuCl₄) with laser pulses were investigated using transmission electron microscopy, electron diffraction, and electron tomography methods. Along with round and shapeless particles characterized by a cubic structure with twins, there are flat particles with trigonal morphology. Such particles have a layered microstructure, with an alternation of face-centered cubic and close-packed hexagonal crystal structure of layers parallel to the base planes of the prism.