

УДК 0.5

Изучение свойств золота в микро - и наноструктурах

Цзи Вэньян, Фу Сяю, У Мэняо

Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Научный руководитель: Ерофеева Г.В.

e-mail: fuxiyao0526@gmail.com

В настоящее время наноматериалы золота очень важны для науки и техники. Поэтому необходимо знать общие сведения о изменении свойств материалов в нано и микро-структурах. Были рассмотрены следующие свойства в микро- и наноструктурах: температуры плавления и плотность, температуры кипения, и теплоемкость

В статье рассматривается зависимость свойств частиц золота от классических и квантовых размерных эффектов на основе двух моделей: одна из них использует представления термодинамики, а другая – колебания атомов.

Кроме того что, в статье приводятся сравнительные характеристики золота в микро и наноструктурах.

Указано применение наночастиц золота для оптимизации биораспределения препаратов в пораженных органах, тканях или клетках с тем, чтобы улучшить адресную доставку лекарств.

Ключевые слова: Характеристика, золото, наноструктура

Study of gold properties in the micro - and nanostructures

Ji Wenyang , Fu Xiyao, Wu Mengyao

National Research Tomsk Polytechnic University.

Supervisor: Erofeeva G.V.

e-mail: fuxiyao0526@gmail.com

Currently, gold nanomaterials are very important for science and technology. Therefore it is necessary to know the general information about the change in the properties of materials at the nano and micro structures.

The article discusses the dependence of the properties of gold particles from the classical and quantum size effects on the basis of two models: one uses a representation of thermodynamics, and the other - vibrations of the atoms.

Besides that, the article shows the comparative characteristics of gold in the micro and nano-structures.

Specified the application of gold nanoparticles to optimize the bio-distribution of drugs in the diseased organs, tissues or cells in order to improve targeted delivery of drugs.

Keywords: Feature, gold, nanostructure

Золото — элемент 11 группы, шестого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 79. Обозначается символом Au . Чистое золото - мягкий металл жёлтого цвета. Структура прямой решётки золота - кубическая гранецентрированная показана на рис.1. Параметр решётки $a=b=c=4,0781 \text{ \AA}$.

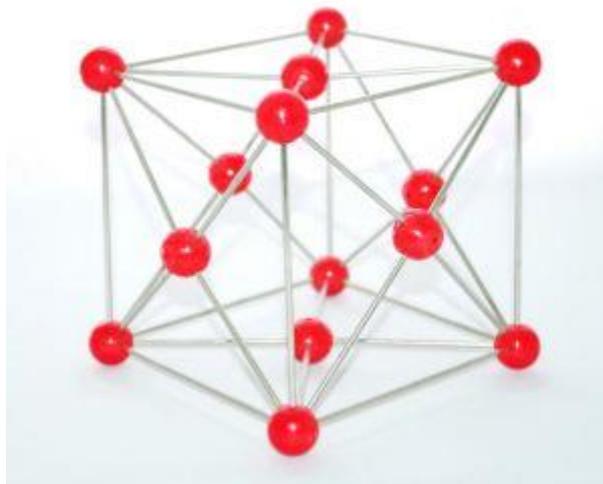


Рис.1 Структура решётки золото

Обратная решетка золота - кубическая объёмно-центрированная представлена на рис.2.
 Параметр решётки $b_1=b_2=b_3=2\pi/a=1.53 \cdot 10^{10} \text{ \AA}$.

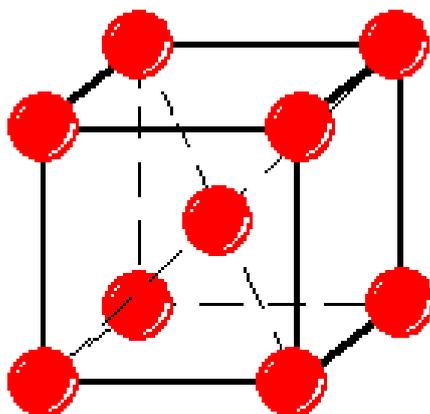


Рис.2 Обратная решётка золота

Зона Бриллюэна — отображение ячейки Вигнера-Зейтца в обратном пространстве. В приближении волн Блоха волновая функция для периодического потенциала решётки твёрдого тела полностью описывается её поведением в первой зоне Бриллюэна.

Первая зона Бриллюэна может быть построена как объём, ограниченный плоскостями, которые отстоят на равные расстояния от рассматриваемого узла обратной решётки до соседних узлов. Первая зона Бриллюэна показана на рис.3

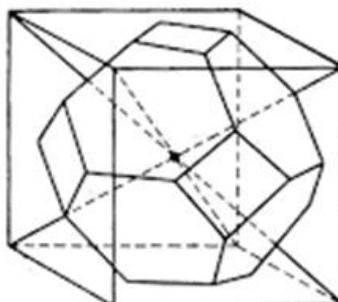


Рис.3 Первая зона Бриллюэна

Поверхность Ферми - поверхность постоянной энергии в k-пространстве, равной энергии Ферми в металлах или вырожденных полупроводниках. Знание формы поверхности Ферми играет важную роль во всей физике металлов и вырожденных полупроводниках, так как, благодаря вырожденности электронного газа, его транспортные свойства, такие как проводимость и магнетосопротивление, зависят только от электронов вблизи поверхности Ферми. Поверхность Ферми разделяет заполненные состояния от пустых при абсолютном нуле температур.

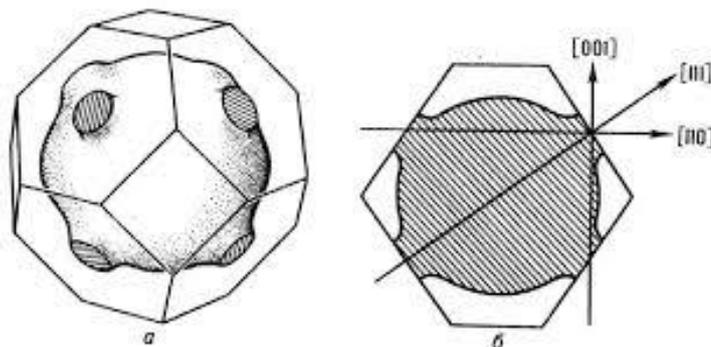


Рис.4 Поверхность Ферми

Металлы характеризуются наличием электронов на разрешенных уровнях, примыкающих к поверхности Ферми. Электропроводность металла и другие свойства определяются формой поверхности Ферми и длиной свободного пробега электронов на этой поверхности. Это же касается и внешних воздействий на металл, таких, как давление. Открытые участки поверхности Ферми означают, что существуют энергетические щели. При изменении размеров вещества изменяются цвета поверхности: цвет металлических наноматериалов может стать черным, и проводящий нано - металл становится изолятором.

Сравнительная таблица свойств золота в микро- и наноструктурах показана в таб.1.[1]

таб.1

Параметры	Микроструктура	Наноструктура	Размер (нм)
Температура плавления (К)	1340	340	2
теплоемкость (Дж/(кг·К))	130	104	2
Плотность (г/см ³)	19.3	19.5	2
температура Дебая (К)	165	113,9	2

Из таблицы, следует что, температура плавления, теплоемкость и температуры Дебая уменьшаются. Причиной является воздействие размерных эффектов.

Физические причины изменения свойств

Размерные эффекты в твердых телах – это явление, наблюдающееся в условиях, когда геометрические размеры объекта сравнимы с той или иной из длин, определяющих протекание физических процессов (например, с длиной свободного пробега носителя заряда или длиной волны де Бройля). В зависимости от размеров исследуемого образца различают классические и квантовые размерные эффекты, которые могут влиять практически на любые свойства вещества. Оптические свойства растворов наночастиц золота обуславливают поверхностный плазмонный резонанс.

С уменьшением размера температура плавления может понижаться на несколько сотен градусов, а для золота при переходе от компактного металла, плавящегося при 1340 К, к частица размером в 2 нм температура плавления уменьшается на 1000 К. [1] Зависимость температуры плавления от размера частиц металла рассматривается на основе двух моделей: одна из них использует представления термодинамики, а другая – колебания атомов. [1] Зависимость температуры плавления наночастиц металлов от размера объясняется также на основе критериев, предложенных Линдеманом. Согласно представлениям Линдемана, кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов в кристалле становится больше доли внутриатомных расстояний. Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний. При некоторой температуре они становятся достаточно большими, разрушают кристаллическую решетку и твердое тело начинает плавиться. Атомы поверхности связаны слабее, и в реальных условиях это может приводить к большим амплитудам колебаний при той же температуре, чем у атомов, находящихся в объеме частицы. Но для тепловых, как и других физических свойств, характерны размерные зависимости, проявляющиеся с уменьшением величины линейной протяженности материала. Поэтому, температура Дебая тоже уменьшается.

Для определения вклада в изменение свойств размерных эффектов необходимо рассчитать длину волны де Бройля или длину свободного пробега и сравнить полученное значение с размером наноструктуры золота.

Формула волны де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

где m – масса электрона, $h = 6,63 \times 10^{-34}$ Дж•с – постоянная Планка, v – скорость электрона.

Исходя из этого, получим результат: $\lambda = 0.5 \text{ нм}$. Существенные изменения свойств нано-структур оказывают квантово-размерные эффекты.

Связанное с уменьшением размера частиц понижение температуры Дебая наблюдалось, результаты представлены в табл. 2.

Диаметр частицы нм	$Q(r)_D/Q_D$
2,0	0,69
1,0	0,92
10,0	0,95

Таблица 2 Зависимость температуры Дебая $Q(r)_D$ малых частиц от их размеров (Q_D - температура Дебая массивного металла)

Как уже указывалось, наибольшее влияние на изменение свойств нано-частиц золота оказывает квантовый размерный эффект, поскольку размер нано-частиц золота сравним с длиной волны де Бройля. Чем меньше размер нано-частицы, тем больше ее температура Дебая будет отличаться от величины, характерной для массивного кристалла.

Технологии получения

Физическое осаждение из газовой фазы обычно используют для получения наночастиц простых веществ – преимущественно металлов и некоторых неметаллов. Для этого вещество испаряют, полученный пар переносят в место осаждения и охлаждают.

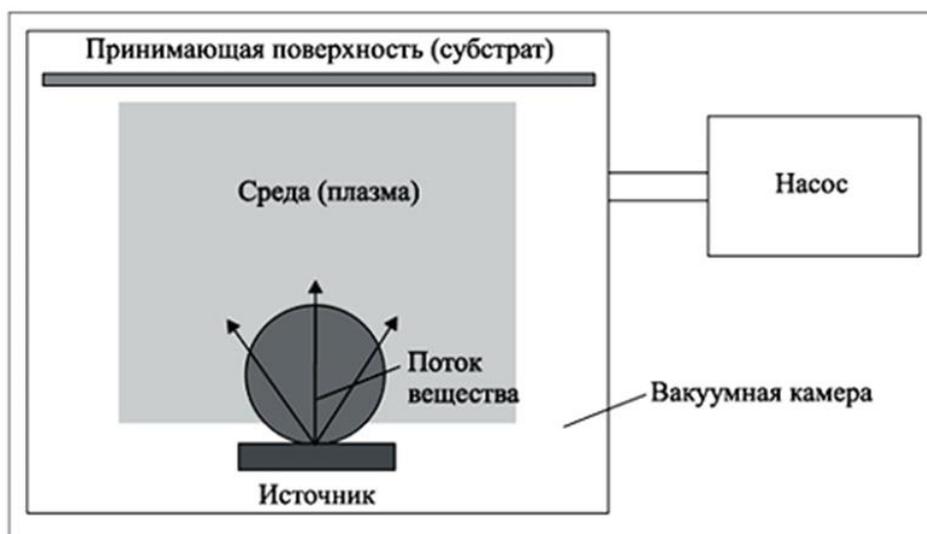


Рис. 5. Схема устройства для физического осаждения наночастиц из газовой фазы

Процесс осаждения начинают с создания в камере высокого вакуума (10^{-4} – 10^{-6} Па), после чего камеру заполняют инертным газом, чаще всего аргоном. При химическом осаждении в камеру добавляют газы, которые реагируют с испаряемым веществом – кислород, азот, ацетилен. Затем начинают процесс испарения. Для испарения вещества используют разнообразные способы – нагревание излучением импульсного лазера высокой

интенсивности, бомбардировку пучком электронов в высоком вакууме, воздействие газоразрядной плазмой, нагревание в электрической дуге.

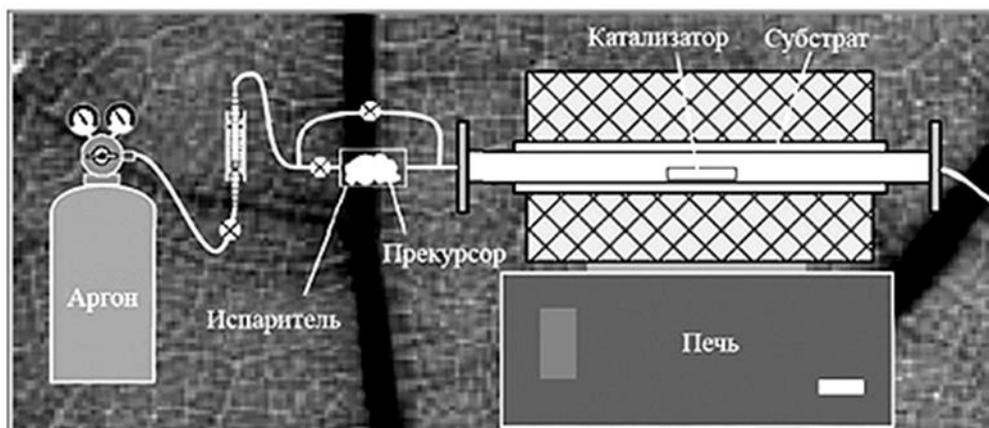


Рис. 6. Схема устройства для химического осаждения наночастиц из газовой фазы

При химическом осаждении из газовой фазы на поверхности подложки адсорбируются атомы и молекулы веществ, образующихся в результате химических реакций, которые протекают, как правило, при высокой температуре – от 600 до 1000°С. [4]

Для синтеза наночастиц золота можно использовать цитратный метод Туркевича [5][8-9]. При его реализации цитрат-ион одновременно выступает в роли стабилизатора и восстановителя, поэтому концентрация этих ионов определяет как скорость восстановления, так и процессы роста металлических частиц. Суммарно реакцию цитратного восстановления золота и серебра можно выразить следующими уравнениями:



если принять, что окисление цитрата идет до ацетондикарбоксилата и углекислоты. [2]

В случае взаимодействия света с поверхностью металла, электромагнитная волна проникает внутрь металла лишь на очень малые расстояния (менее 50нм для золота), поэтому основной вклад в колебания вносят электроны, расположенные вблизи поверхности. Их коллективные колебания называются распространяющимися поверхностными плазмонами. Оптические свойства растворов наночастиц золота обуславливают поверхностный плазмонный резонанс. При взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими наночастицами подвижные электроны проводимости смещаются относительно положительно заряженных ионов металлов решетки.[2]

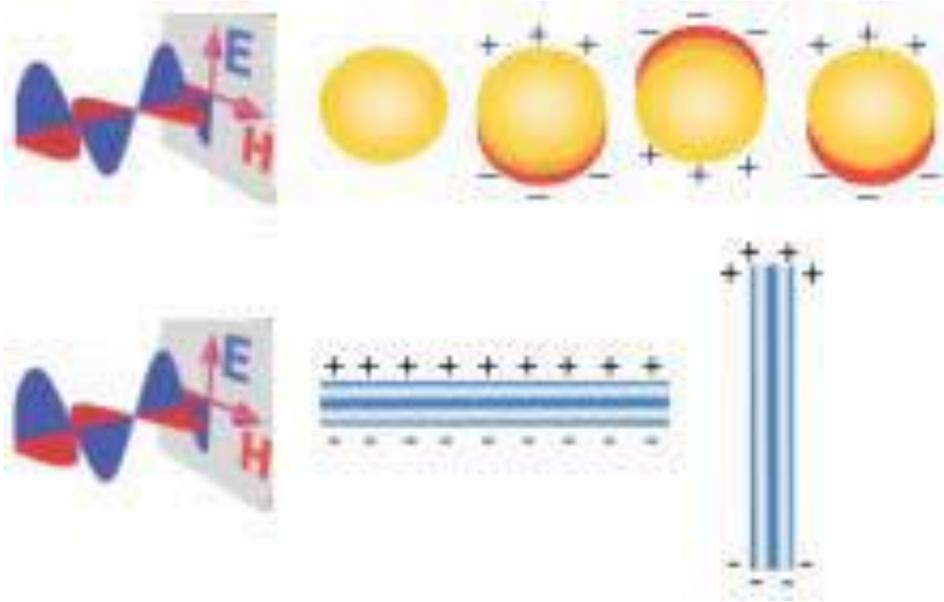


Рис. 7. Схема образования поверхностного плазмонного резонанса для наночастиц в виде сферы и стержней [7]

Спектральные свойства золота наночастиц связаны с явлением резонанса локализованных поверхностных плазмонов. Положение, величина и форма спектров экстинкции золота наночастиц зависят от формы и размера наночастиц. Варьируя размеры и форму золота наночастицы, можно добиться того, что максимум сечения экстинкции попадет в нужный нам спектральный диапазон.

В спектре поглощения света появляется пик. Для частиц благородных металлов с размером порядка 10-100нм поверхностный плазмонный резонанс (ППР) наблюдается в видимой области спектра и в ближнем инфракрасном диапазоне. Его положение и интенсивность зависит от размера, формы наночастиц и локального диэлектрического окружения. Золотые наночастицы сферической формы с диаметром 10-25нм имеют пик поглощения вблизи 520нм (рис. 8)

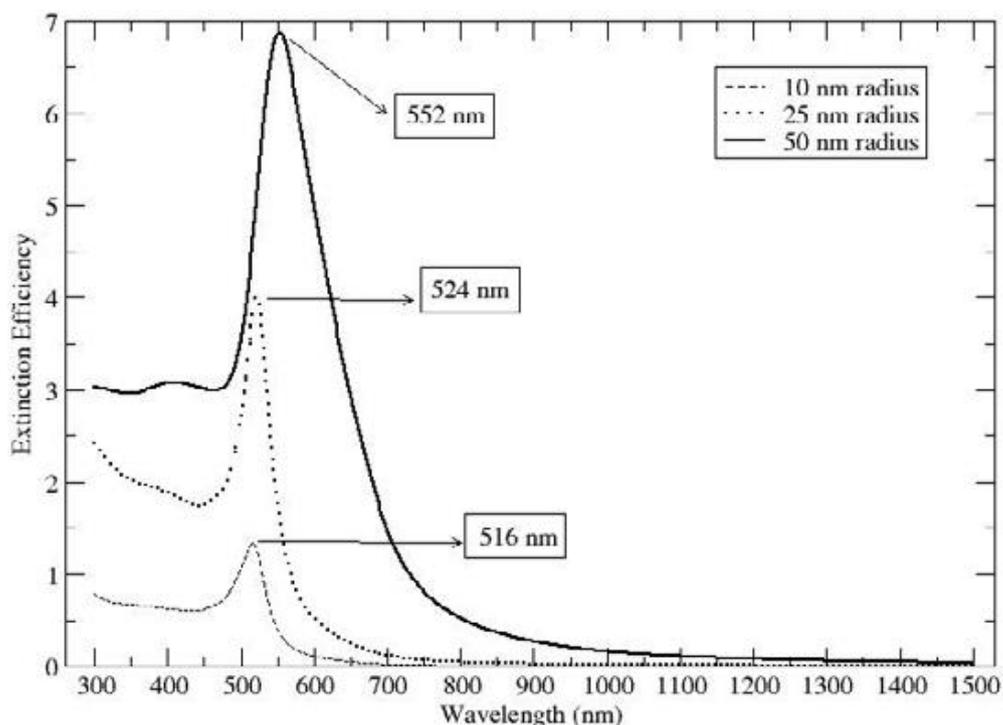


Рис. 8. Спектры поглощения золотых сферических наночастиц[6][10]

Применение

В медицине. В экспериментах на животных наночастицы золота вылечивали рак за счёт атрофии кровеносных сосудов опухоли. Главной целью исследований и являлась остановка этими частицами ангиогенеза в опухолях. Большинство применяемых ингибиторов ангиогенеза – антитела к фактору роста эндотелия сосудов (VEGF), молекулы которого стимулируют образование эндотелия в растущих кровеносных сосудах.

Другое применение наночастиц золота в медицине – так называемая “золотая пуля” – лекарство, поражающее только болезнетворные частицы, и оставляющее нетронутыми клетки хозяина. Этот подход может сработать полностью, если использовать золото в виде наночастиц. Подход уже оправдал себя в борьбе с токсоплазмой.

Катализаторы. Производство большинства значимых для промышленности материалов и химических веществ включает в себя применение катализаторов для повышения эффективности и экономичности процесса. Использование наночастиц позволяет сократить количество требуемых драгоценных металлов при катализе. Такие «улучшенные» катализаторы могут обходиться меньшей температурой и давлением, необходимыми для многих химических реакций. Результатом этого является увеличение производства химических веществ и уменьшение объема получаемых побочных продуктов от подобных процессов.

Качество воздуха. Каждый год в больницы от отравления угарным газом (CO) поступает более 4000 жителей Северной Америки (10% из них погибает). Использование наночастиц золота предоставляет простое решение этой острейшей проблемы — помогает

провести необходимое окисление опаснейшего СО в менее токсичное вещество СО₂. Примером применения подобного подхода может являться то, что некоторые компании уже разработали специальные респираторы, используемые в чрезвычайных ситуациях: на пожарах, в шахтах при отравлении рабочих оксидом углерода и некоторых других. Но весьма вероятно, что границы применения золотых наночастиц в этой области расширятся в самое ближайшее время.

Очистка воды. На нашей планете в настоящее время недостатка воды пока не наблюдается, но большие запасы загрязнены. Это является результатом как промышленной деятельности, так и геологических процессов. К одним из самых распространенных веществ, загрязняющих воду, относятся тяжелые металлы, пестициды и галогенизированная органика, из-за которых миллионы людей по всему миру постоянно находятся под угрозой отравления питьевой водой. В последние годы наметилось значительное увеличение объема применения технологии золотых наночастиц при очистке воды и выявлении ее загрязнения. Более того, золото в таких случаях может выступать как эффективный абсорбент для удаления из воды ртути. К другим инновационным открытиям в этой области также относится каталитическая активность золото-палладиевых наночастиц, которая снижает содержание в воде вредных органических примесей, а также метод определения содержания в питьевой воде пестицидов. В сфере охраны окружающей среды нанотехнологии, основанные на золоте, используются также для создания более надежных топливных баков, остекления и разработки новых солнечных батарей.[3]

Список литературы

1. *Калмыков Р. М.* Особенности тепловых свойств наночастиц // Молодой ученый. — 2012. — №2. — С. 7-10
2. *Сигова А.С.* Методы получения и исследования наноматериалов и наноструктур серия: «учебник для высшей школы»
3. *Dr. Trevor Keel, Dr. Richard Holliday, Dr. Tim Harper,* Gold for good: Gold and nanotechnology in the age of innovation, World Gold Council (founder of London based Cientifica Ltd)
4. *Dwivedi A.D., Gopal K.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects., - Vol. 369. - 2010. - P. 27-33.
5. *Lee P.S., Meisel D.* // J. Phys.Chem. - 1982. - Vol. 86, № 17.- P. 3391-3395.
6. *Liz-Marzan L.M.* // materialstoday 2004, February, 26-31.

7. *Rayford II C.E., Schatz G., Shuford K. // Nanoscape 27, Spring 2005, Volume 2, Issue 1.*
8. *Schmid G. // Chem. Rev. - 1992.- Vol. 92. - P. 1709-1727.*
9. *Turkevich J., Stevenson P.S., Hiller J. // Discuss. Faraday Soc. -1955.- № 11. -P. 55-75.*
10. *Vallhov H., Qin J., Johansson S.M., Ahlborg N., Muhammed M.A., Scheynius A., Gabrielsson S. // Nano Lett. 2006. V. 6. P.16B2-16B6.*