

Структура, электронное и функциональные свойства строения наночастиц золота

Яржемский В.Г.

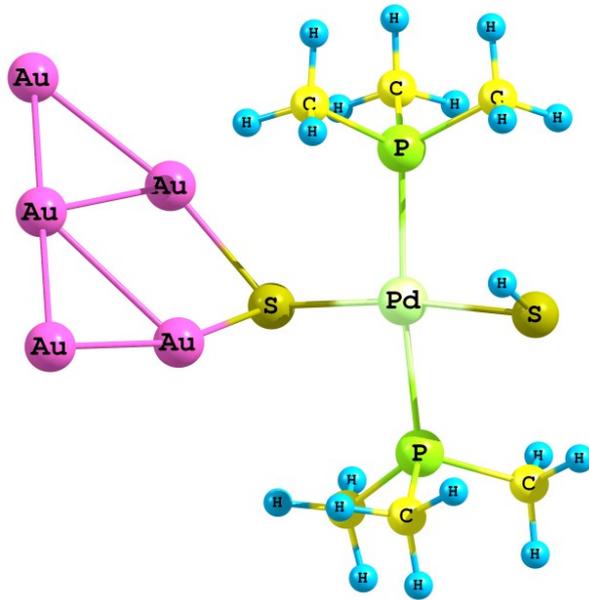
*Институт общей и неорганической химии
им.Н.С.Курнакова РАН*

Содержание

- 1. Введение. Особенности электронного строения и структуры наночастиц золота
- 2. Замещение атомов золота в наночастице на функциональные лиганды SH и SiO₄H₃.
- 3. Структурные особенности эндоэдральных наночастиц M@Au₁₂ (M – 5d-элемент : Hf, Ta, W, Re, Os или 4d-элемент)
- Электронное строение наночастиц золота и модель работы нанлазера (спазера)

Некоторые применения наночастиц золота

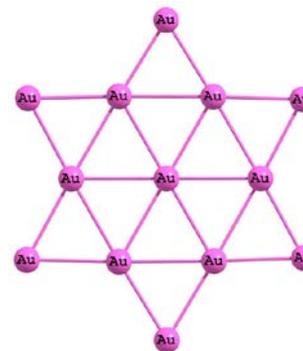
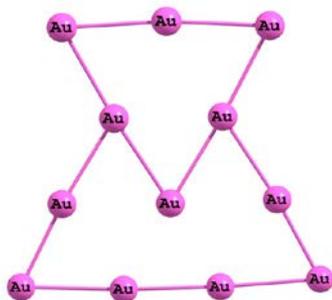
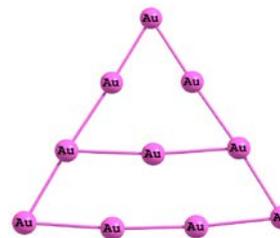
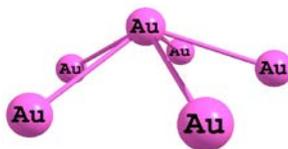
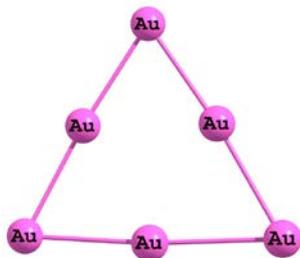
- Самоорганизующиеся органометаллические
- комплексы Pd с тиолой терминальной группой



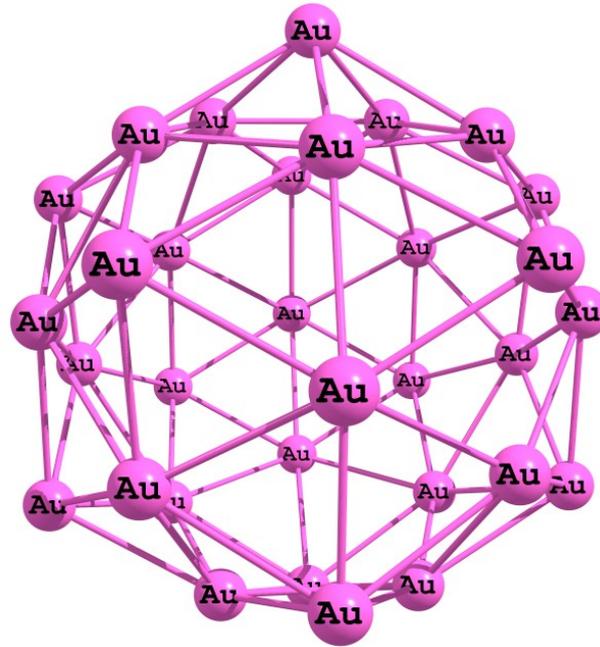
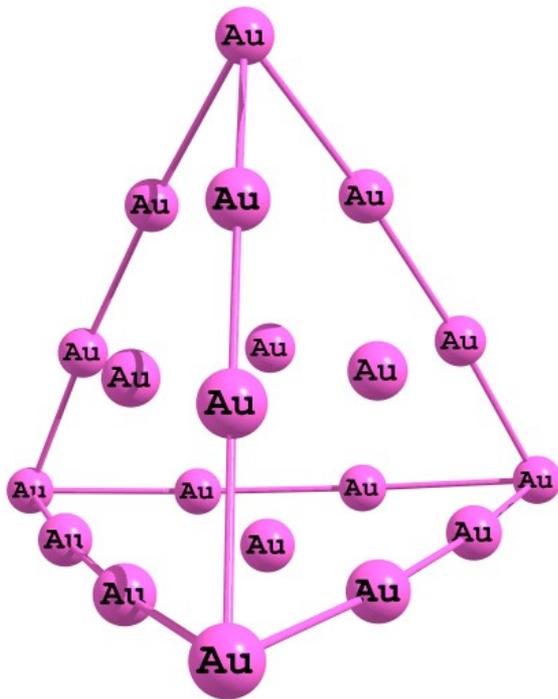
транспорт функциональных лигандов

Малые наночастицы Au_n ($N < 14$) имеют плоскую или почти плоскую структуру. Для Au_6 возможны плоская структура симметрии C_{3v} и почти плоская пентагональная пирамида. Эти фрагменты появляются в больших наночастицах, поэтому можно

говорить о фрактальных структурах наночастиц золота

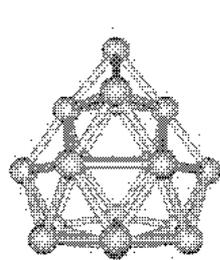


Стабильные наночастицы Au_{20} и Au_{32} состоят из фрагментов $Au_6(C_{3v})$ и $Au_6(C_{5v})$

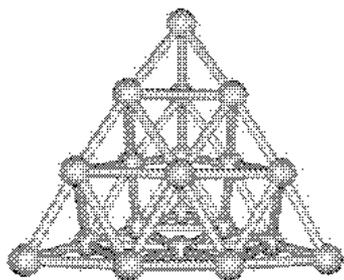


Для большинства клеточных структур Au_n ($n=18, 32, 50, 72$) выполняется правило $2n^2$

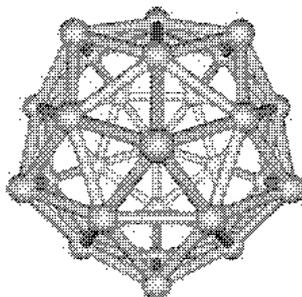
A.Karttunen, M.Linnolahti, T.A.Pakkanen and P. Pyykko,
Chem. Comm. 465 (2008).



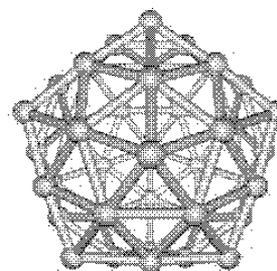
$Au_{18} (C_{2v})$



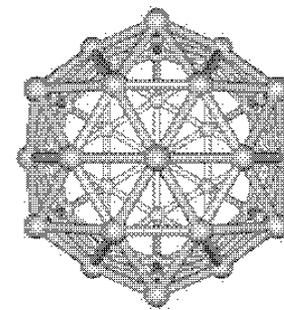
$Au_{20} (T_d)$



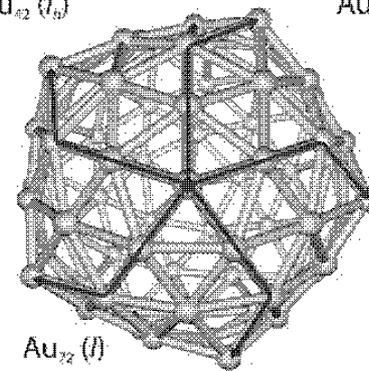
$Au_{32} (I_h)$



$Au_{42} (I_h)$



$Au_{50} (D_{6h})$

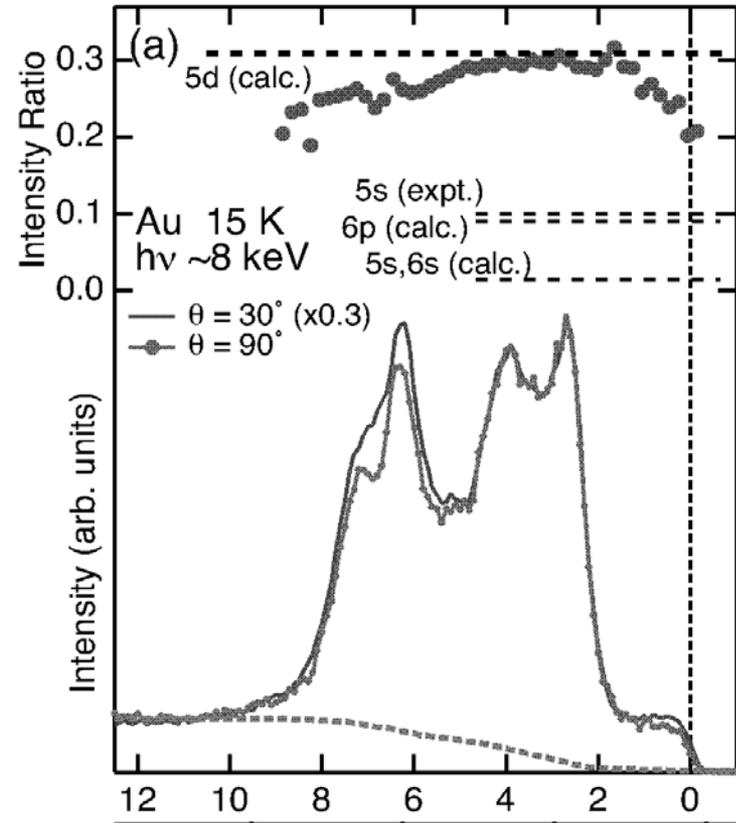
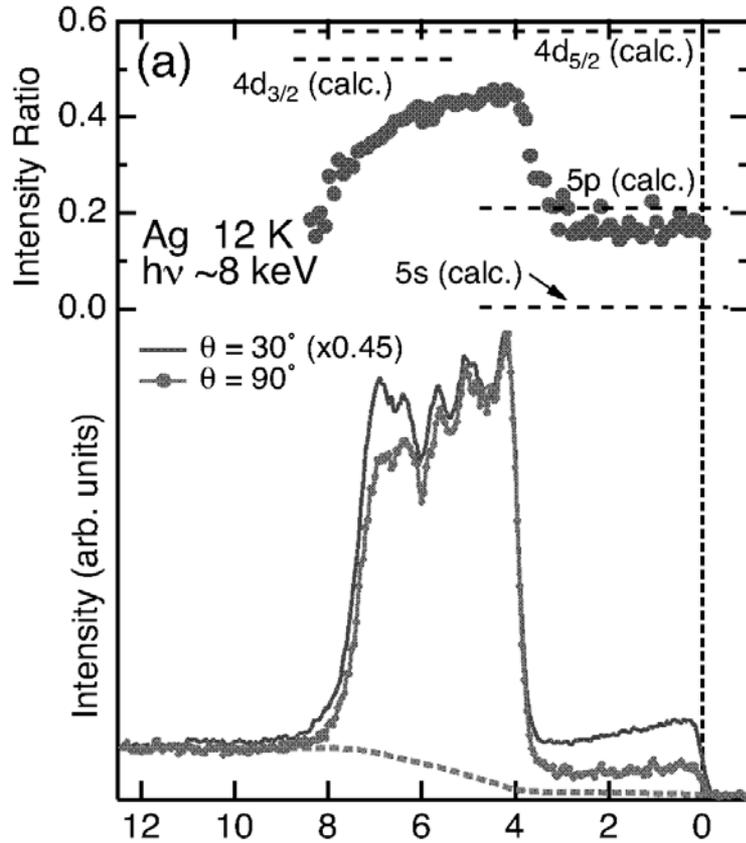


$Au_{72} (I_h)$

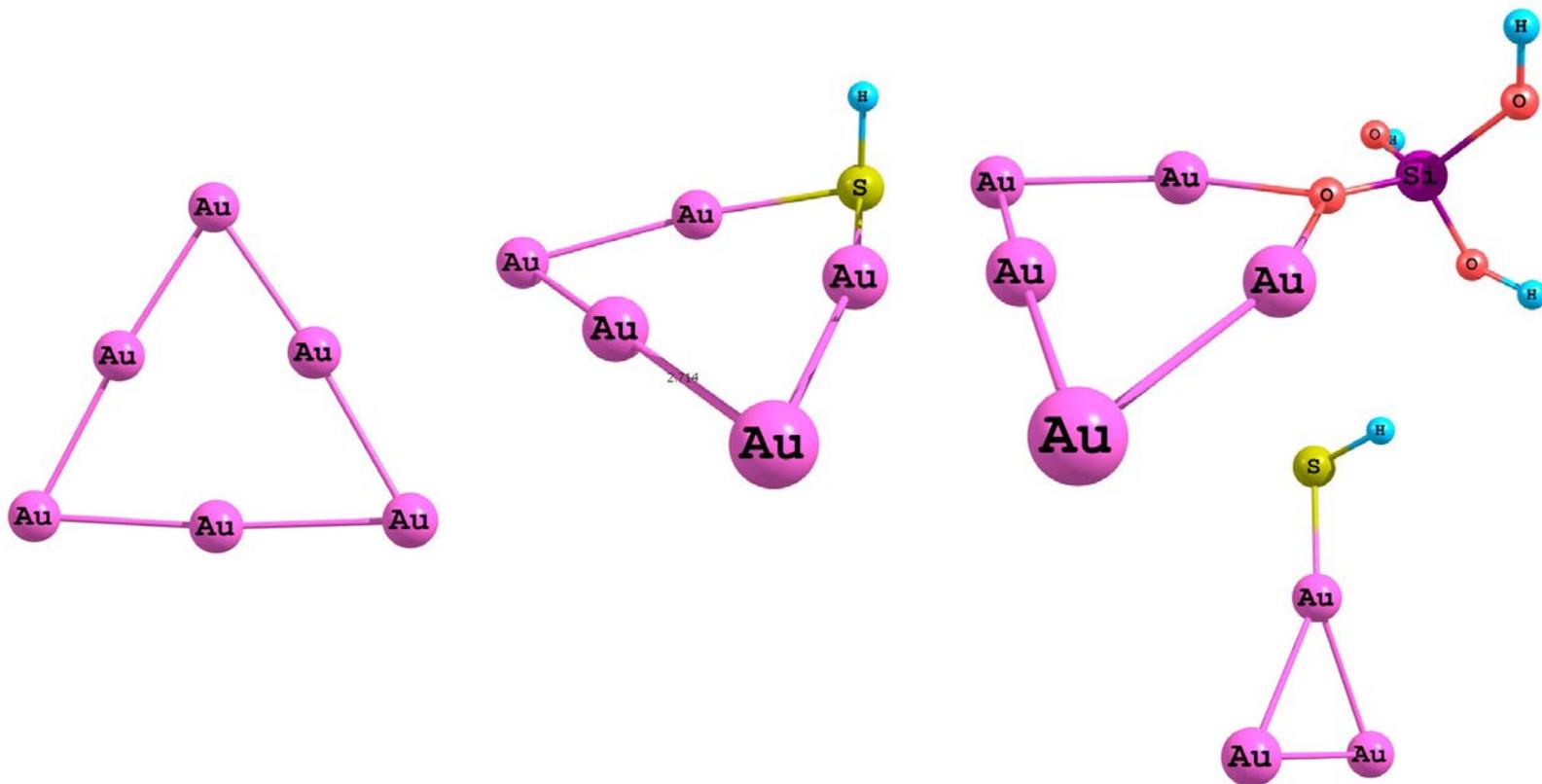
Вследствие релятивистских эффектов пик 5d –электронов находится на расстоянии 2 эВ от уровня Ферми (4эВ для серебра). Согласно экспериментам по угловой зависимости фотоэлектронных спектров ($h\nu=8\text{кэВ}$) золота на уровне Ферми имеется существенная плотность 5d-электронов (чего нет у серебра)

Sekiyama A., et.al. New J. Phys. 2010. V.12, 043045. Этими особенностями электронного строения

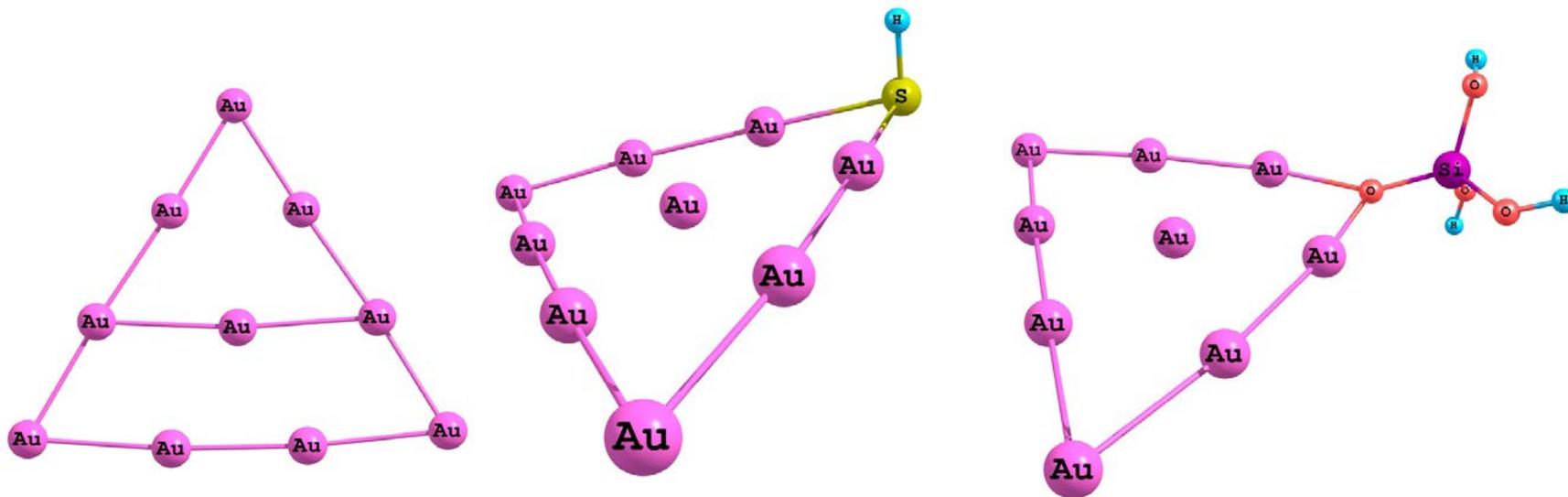
га.



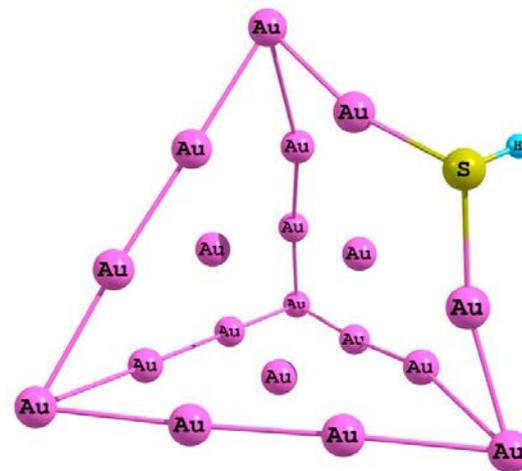
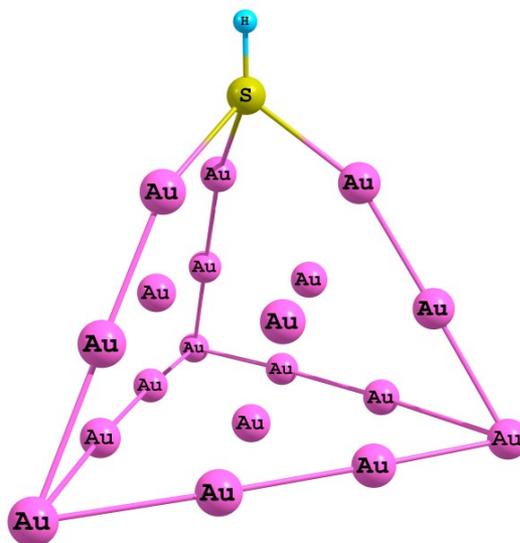
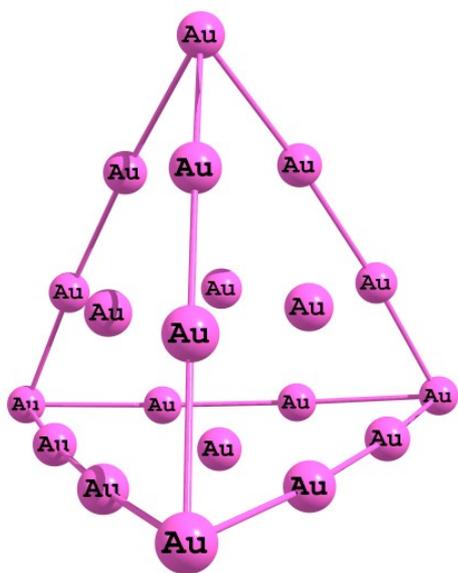
Замещение Au на SH и SiO_4H_3 в Au_6 не меняет структуры наночастицы



Замещение Au на SH и SiO_4H_3 в Au_{10} также не
меняет структуры наночастицы



Замещение атома золота в $Au_{20}(Td)$ в положении с тремя связями не меняет структуры, а замещение в положениях с большим числом связей приводит к искажению структуры



Присоединение SH к кластеру Au₃₂ с заполненной оболочкой 2N²

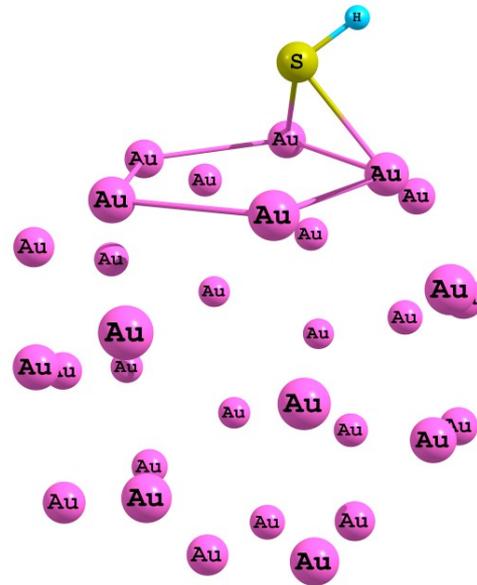
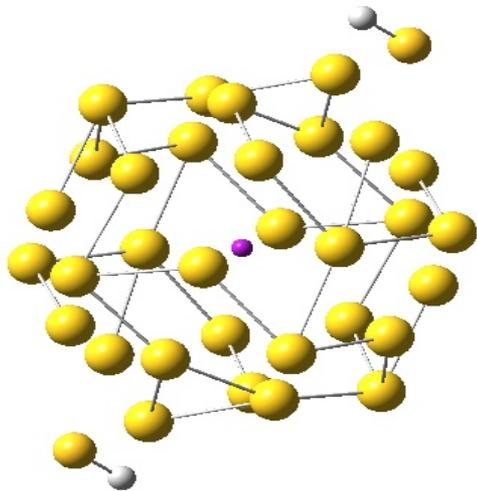
(Au-S)=2.60 Å

Замещение атома Au в Au₃₂ в положении с 5 связями (Au-S)=2.45

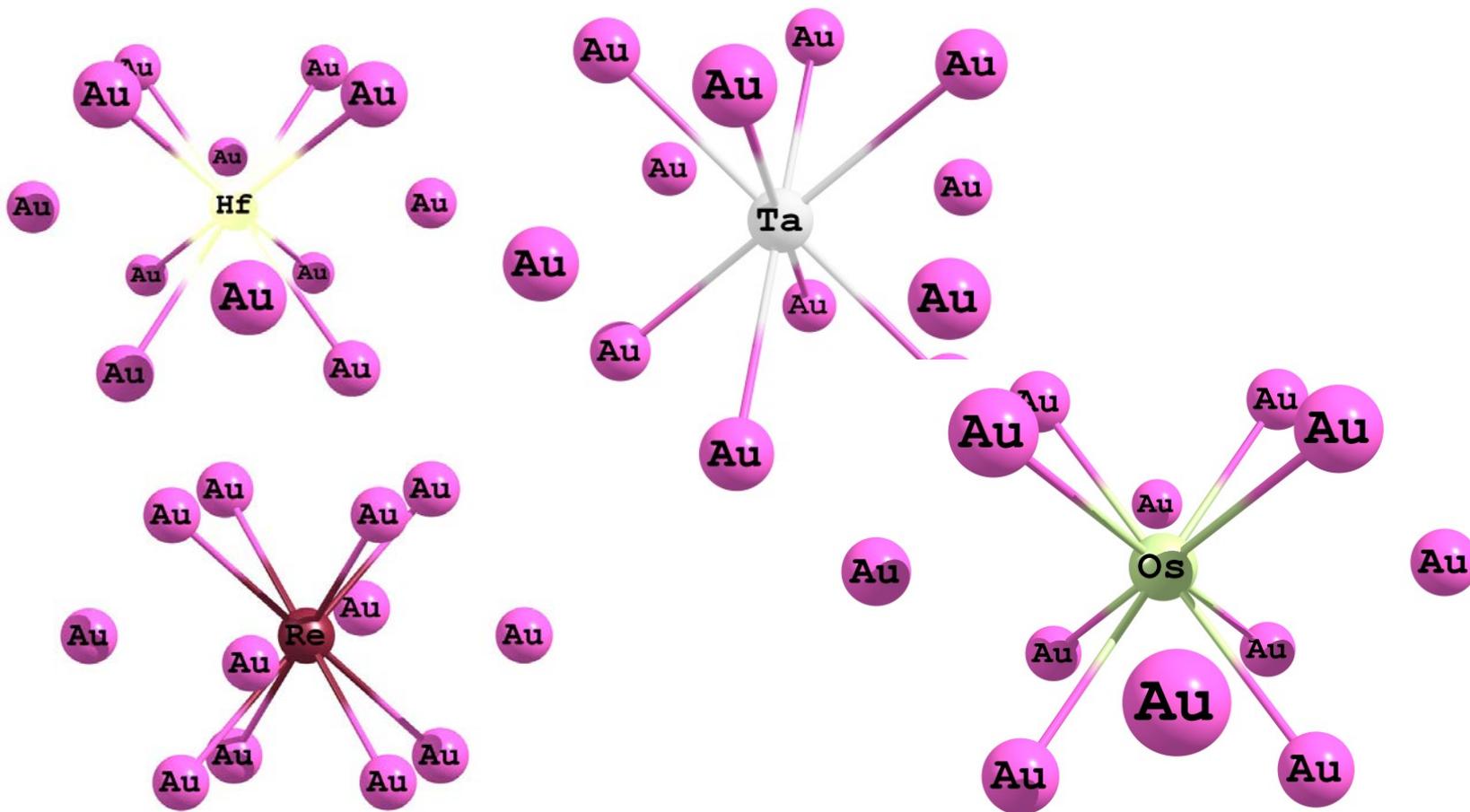
Å

Однократная связь Au-Au 2.32 Å

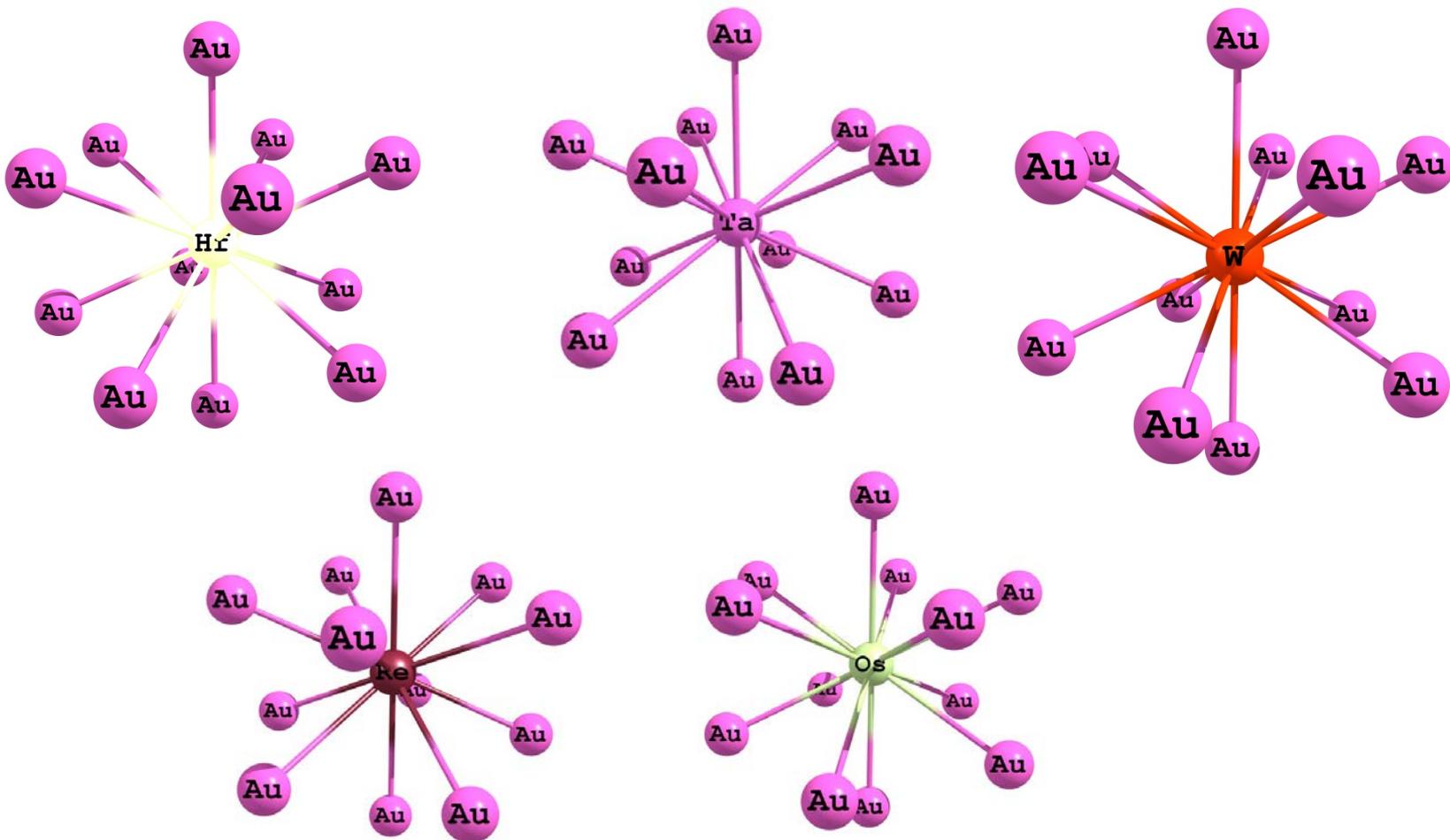
- эксперимент (Au-S)=2.3-2,6 Å



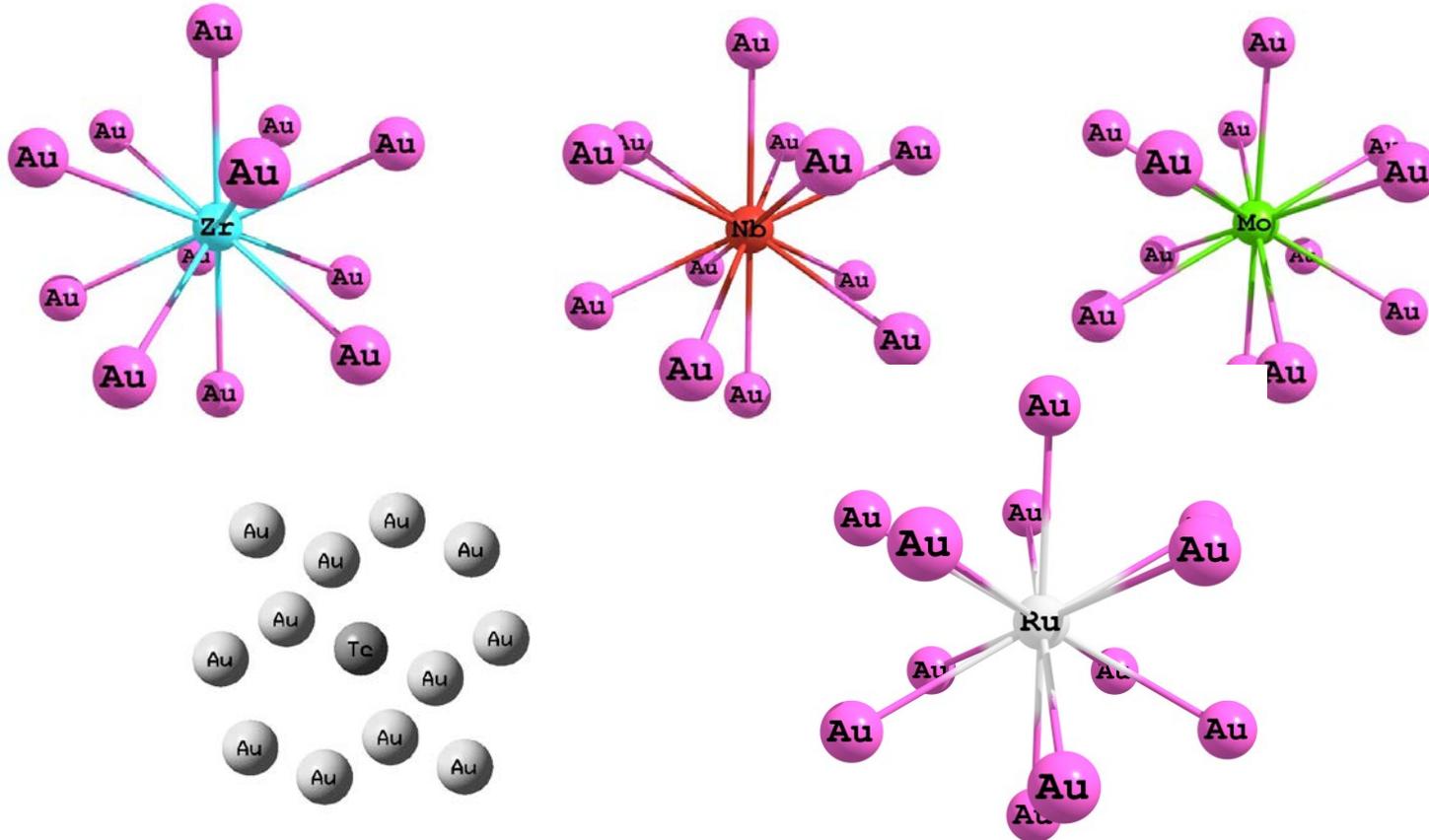
13 атомные кластеры кластеры $Au_{12}Hf$, $Au_{12}Ta$, $Au_{12}Re$, $Au_{12}Os$ с числом электронов отличным от 18 имеют форму искаженного кубоктаэдра



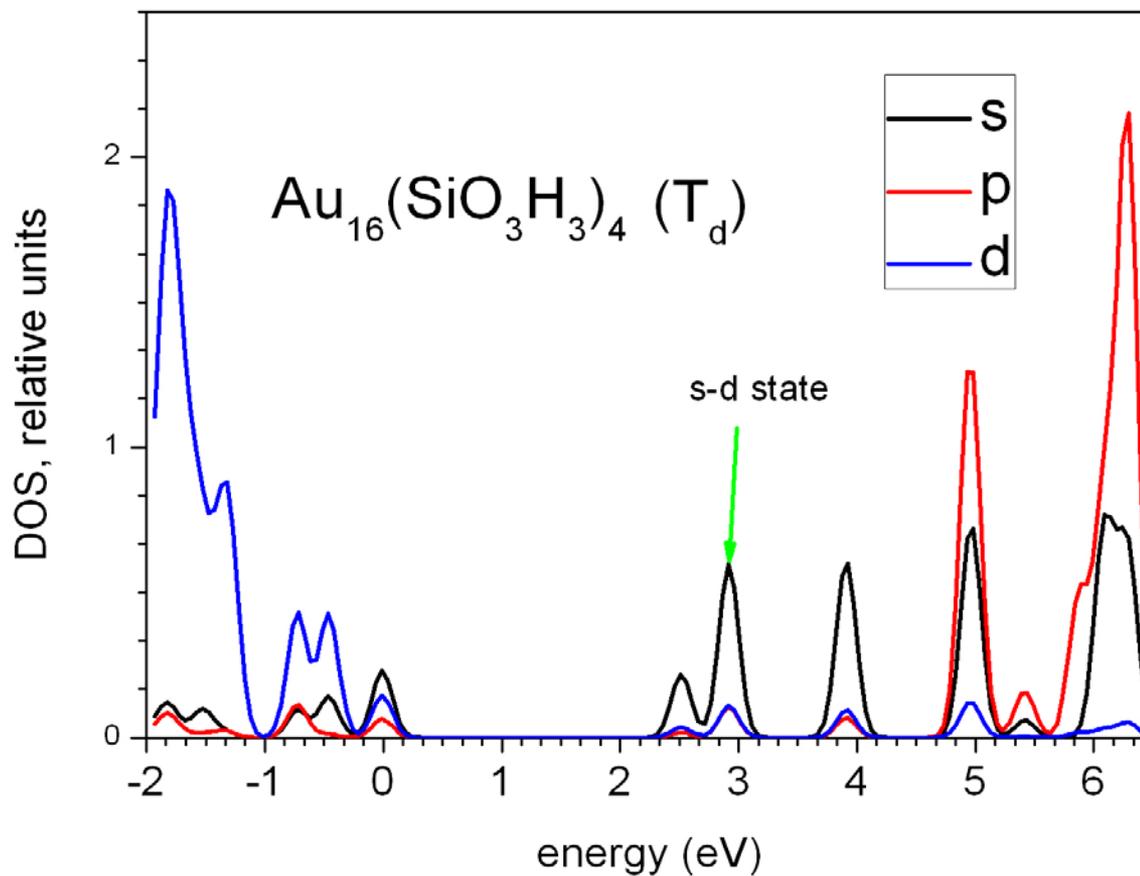
18 – электронные частицы $\text{Au}_{12}\text{Hf}^{2-}$, $\text{Au}_{12}\text{Ta}^-$, Au_{12}W , $\text{Au}_{12}\text{Re}^+$ и $\text{Au}_{12}\text{Os}^{2+}$ имеют форму правильного икосаэдра



18 – электронные частицы $\text{Au}_{12}\text{Zr}^{2-}$, $\text{Au}_{12}\text{Nb}^-$, Au_{12}Mo , и $\text{Au}_{12}\text{Ru}^{2+}$ имеют форму правильного икосаэдра, а $\text{Au}_{12}\text{Tc}^+$ кубооктаэдра



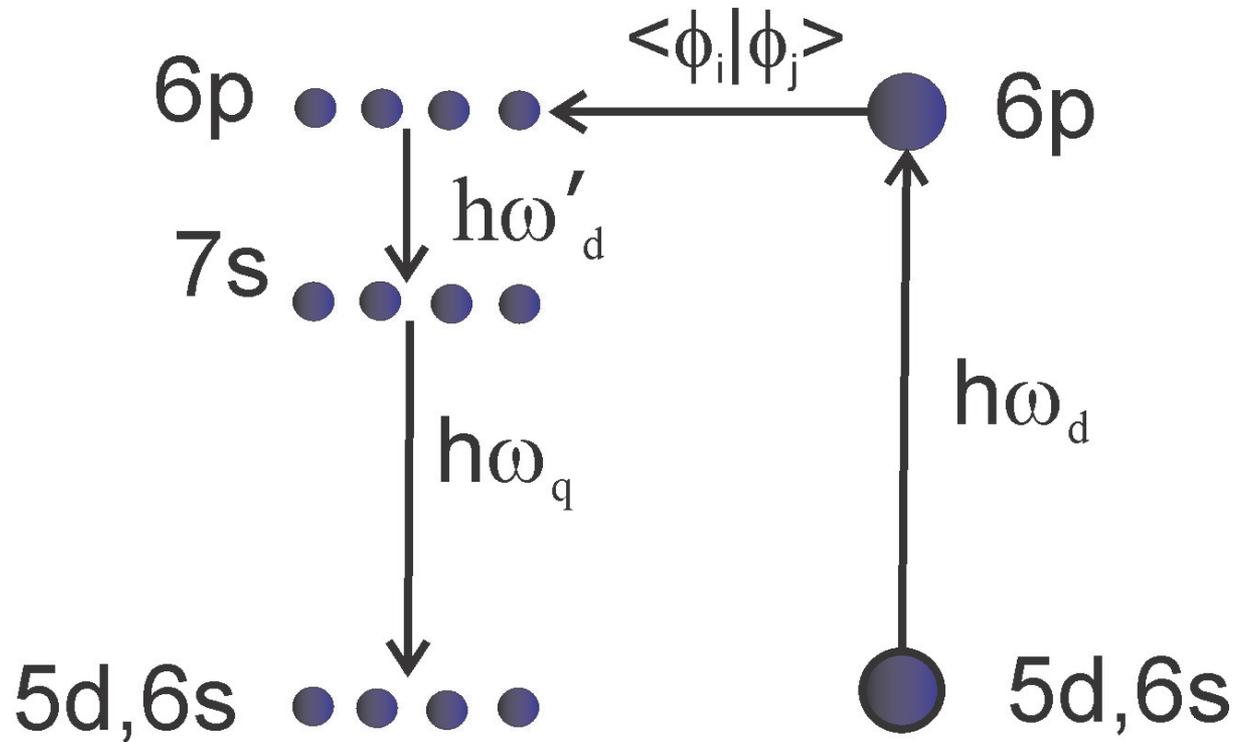
Среди возбужденных состояний $\text{Au}_{n-x}(\text{SiO}_4\text{H}_3)$ имеются как гибридные spd -уровни Au, так и чистые Au- sd состояния



Обоснование модели спазера в базисе атомных орбиталей

- Энергия перехода в спазере 2,33 эВ близка к ширине запрещенной зоны в наночастицах золота ~1.5-1.9 эВ
- Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением на уровне ферми металлического золота заметен вклад Au5d-орбиталей. Для металлического золота неприменима модель свободных электронов
- Плазмоны в молекулах это коллективные колебания электронов, находящихся на молекулярных орбиталях

Трехуровневая модель спазера на основе квантовохимических расчетов



Выводы

- Замещение в наночастице Au_n атома золота связанного с двумя или тремя атомами на группы SH или SiO_4H_3 не меняет структуры наночастицы
- Замещение в наночастице Au_n атома золота связанного с более чем тремя атомами на группы SH или SiO_4H_3 меняет структуры наночастицы и приводит к образованию двух связей SH
- Присоединение групп SH или $SiO_4H_{3к}$ к клеточным частицам AuN ($N=2n^2$) дает большую длину связи SH.
- Это означает, что самоорганизующиеся монослои формируются на дефектах структуры Au_n
- Все эндоэдральные наночастицы $Au_{12}M$ ($M= Hf, Ta, W, Re$ и Os) стабильны, причем 18-электронные частицы форму правильного икосаэдра, а остальные частицы форму искаженного кубооктаэдра. (Аналогично для 4d- элементов)
- Наличие у эндоэдральных частиц $Au_{12}Hf$, $Au_{12}Ta$, $Au_{12}Re$ и $Au_{12}Os$ двух стабильных форм, отличающихся зарядом делает их перспективными для транспорта функциональных лигандов

- Соавторы работ
- G.Polzonetti, M.-V. Russo, C.Battocchio
- Universita di roma la sapienza, Universita di Roma Tre
- М.А.Казарян , ФИАН
- Yuri Dyakov, C.H. Chen
- Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica Taiwan

Грант РФФИ 14-02-92019 ННС_a

- Спасибо за внимание!