

12,13

Почему наночастицы магнетит/золото со структурой ядро-оболочка недостаточно хороши и как их улучшить

© А.Э. Соколов^{1,2}, О.С. Иванова^{1,2}, А.С. Федоров^{1–3}, Е.А. Ковалева³, М.А. Высотин^{1,2},
С.-Р. Lin⁴, С.Г. Овчинников^{1,2}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

³ Томский государственный университет,
Томск, Россия

⁴ National Pingtung University, Pingtung City,
Pingtung County 90003, Taiwan

E-mail: sgo@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 9 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Проведены исследования природы образования химической связи на границе раздела магнетит/золото. В рамках DFT-GGA-расчетов исследованы геометрическая структура, электронные и магнитные свойства плоских слоев, состоящих из магнетита Fe_3O_4 и золота. Установлено, что удельная энергия и параметр смачивания границы раздела магнетит-золото отрицательны, что и приводит к островковому росту небольших частиц Au на поверхности Fe_3O_4 . Рассмотрена роль промежуточного тонкого слоя титана между магнетитом и золотом. Удельная энергия и параметр смачивания границ магнетит-титан (для тонких слоев Ti) и магнетит-титан-золото положительны. Высказано предположение, что промежуточный тонкий слой титана на границе между поверхностью наночастицы магнетита и слоем золота позволит получать наночастицы магнетита, покрытые сплошным золотым покрытием.

Ключевые слова: магнитные наночастицы ядро-оболочка, граница раздела магнетит-золото, трехслойная структура магнетит-титан-золото.

DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51312.19H

1. Введение

В последние годы очень широкое развитие получили исследования возможности использования магнитных наночастиц в биомедицине [1–8]: магнитная сепарация, адресная доставка лекарств, магнитная гипертермия, магнитомеханическая терапия, повышение контраста при МРТ и т.д. При этом использование магнитных наночастиц затрудняется их высокой склонностью к агрегации и быстрой биодegradацией в случае взаимодействия с биологическими системами, вследствие чего, магнитные наночастицы в терапевтических целях редко применяют в чистом виде. Обычно их инкапсулируют или помещают в биоинертные матрицы (различные органические соединения или полимеры, в том числе природного происхождения) с целью снижения возможного токсичного воздействия магнитной фазы, повышения её физико-химической устойчивости и создания возможности иммобилизации на поверхности таких капсул или матриц лекарственных препаратов [9].

В последнее время большое внимание уделяется изготовлению наноструктур ядро-оболочка, включающих магнитные оксиды железа, покрытые оболочкой

из благородного металла (золото, платина, серебро и палладий) [10–16]. Оболочка из золота придает дополнительные функциональные возможности, например для локального нагрева металлического слоя внешним излучением. Кроме того, такая оболочка уменьшает токсичное действие магнитных наночастиц на организм. В качестве доказательства получения наночастиц со структурой ядро-оболочка авторами работ приводятся либо схемы [17], либо результаты электронной микроскопии, указывающие на увеличение размера наночастиц [18–20] в ходе химической реакции, или данные рентгеновской дифракции, показывающие доминирование пиков кристаллического золота при увеличении толщины поверхностного слоя золота [21]. При более внимательном анализе, ряд авторов приходит к выводу о наличии не сплошного покрытия наночастиц магнетита золотом, а скорее „декорирования“ более крупной наночастицы мелкими островками [16,22–24]. Аналогичная ситуация наблюдается и при синтезе наночастиц ядро-оболочка, где в качестве покрытия выступает серебро. Нами в работе [23] тоже было показано декорирование наночастиц магнетита серебром, при создании наночастиц ядро-оболочка. Примеры декорированных структур показаны на рис. 1, 2.

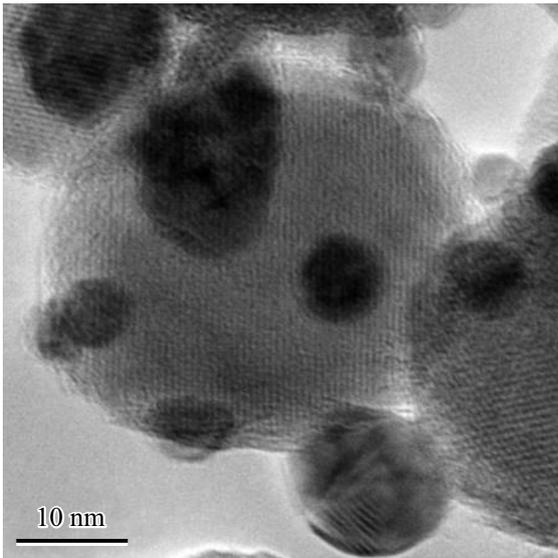


Рис. 1. Декорированные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CAg}$ [23].

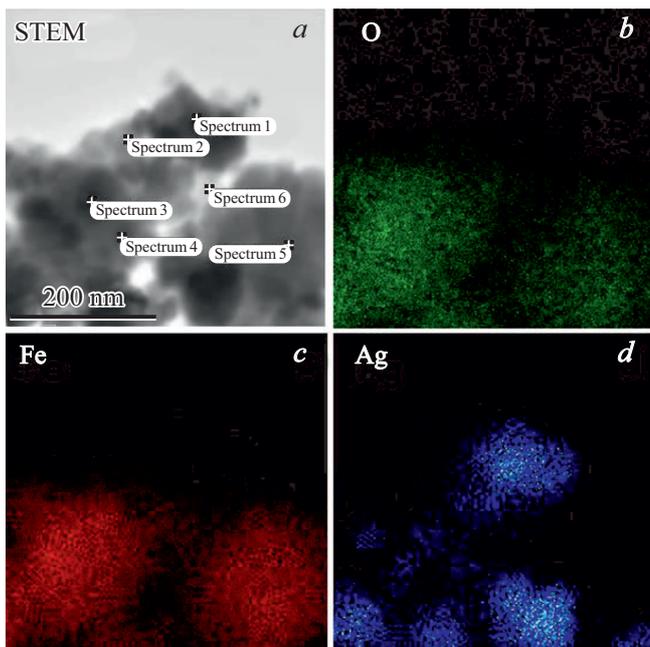


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение и распределение элементов на наночастицах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CAg}$ по данным EDS-анализа. (Подробная характеристика данных наночастиц выполнена в нашей работе [23]).

В настоящей работе мы пытаемся понять, что является причиной островкового роста мелких наночастиц золота на поверхности магнетита. Возможно, эта причина связана с фундаментальными особенностями формирования химической связи в подобных системах? Поэтому в рамках теории функционала плотности мы исследовали особенности формирования химической связи между слоями магнетита и золота.

2. Методика расчета

Вместо искривленных поверхностей наночастиц мы исследовали планарную структуру из тонких слоев (слабов) Fe_3O_4 и Au. Расчеты проводились в спин-поляризованной версии теории функционала плотности в приближении GGA-PBE для обменно-корреляционного потенциала [25,26] в рамках пакета VASP 5.4 [27,28]. При описании взаимодействия между слоями учитывалась поправка Гримме [29]. Для учета корреляционных эффектов использовалась поправка $\text{LDA} + U$ в виде, предложенном в работе [30] с параметром $U = 4.0 \text{ eV}$ для атомов Fe. Расчет полной энергии структуры при оптимизации геометрии проводился до тех пор, пока остаточные силы, действующие на атомы, не становились менее 0.05 eV/\AA . Параметр обрезания по энергии был равен 500 eV для всех расчетов.

Поскольку влияние температуры на параметры решетки достаточно мало и при нормальных условиях ($T \sim 300 \text{ K}$) межатомные расстояния меняются на величину не превышающую 1% от значений при $T = 0$, ввиду того что средние значения коэффициента линейного расширения твердых тел по порядку величины $\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Квантово-химические расчеты проведены нами для $T = 0$.

Сначала нами были рассчитаны объемные структуры золота и магнетита, для которых полученные параметры решетки хорошо согласуются с экспериментальными данными. Затем поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ и $\text{Au}(111)$ были сконструированы (рис. 3) как и в работах [31,32], где рассчитывалась оптимальные параметры поверхности магнетита. Вакуумный интервал 10 \AA между слоями устранял искусственное взаимодействие за счет периодических граничных условий в перпендикулярном интерфейсу направлении. Первая зона Бриллюэна согласно процедуре Монхорста–Пака [33] разбивалась на наборы k -точек $6 \times 6 \times 6$ и $12 \times 12 \times 12$ для объемных материалов и $6 \times 6 \times 1$ для всех слоев и интерфейсов [34].

Удельная поверхностная энергия E_{surf} отдельного слоя Fe_3O_4 и Au вычислялась по формуле

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - E_{bulk}N_{slab}/N_{bulk}}{2A}, \quad (1)$$

где E_{bulk} и E_{slab} соответствуют полной энергии объемного образца и слоя с числом атомов N_{bulk} и N_{slab} , соответственно, A — площадь поверхности слоя. Слой магнетита задавался толщиной 12 монослоев, а толщина слоя золота варьировалась от 1 до 9 монослоев. В табл. 1 приведены значения поверхностной энергии, полученные для различного числа монослоев золота. Полученные данные позволяют сделать вывод, что 5 монослоев золота достаточно для надежного вычисления удельной поверхностной энергии E_{surf} .

Зная энергии отдельных слоев, полную энергию гибридной структуры магнетит/золото и удельную энергию поверхности, можно найти удельную энергию ин-

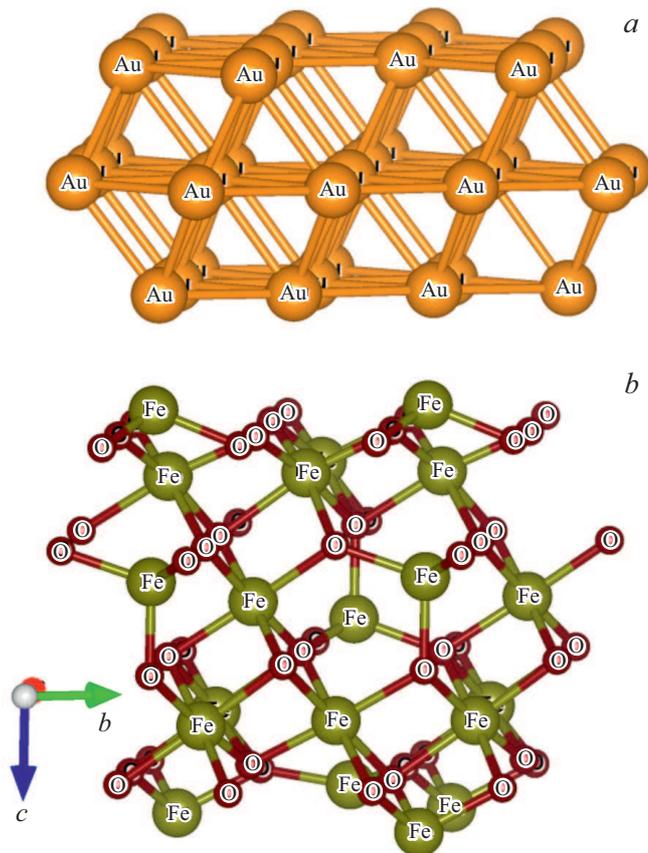


Рис. 3. Структура слоя магнетита (b) и золота (a), участвующие в расчетах. Атомы железа обозначены зеленым, кислорода — красным, золота — оранжевым цветом. (Рис. в цвете см. в эл. версии журнала).

Таблица 1. Значения поверхностной энергии слоев магнетита и золота для различного числа слоев золота на магнетите

Slab	N_{layers}	$E_{surf}, J/m^2$
Fe ₃ O ₄	12	1.13
Au	1	1.00
Au	3	1.41
Au	5	1.40
Au	9	1.43

Таблица 2. Удельная энергия интерфейса, параметр смачивания, кратчайшее расстояние между атомами Fe и Au, и намагниченность на ячейку (4 формульные единицы) слоя магнетит/золото с разными числами монослоев золота

Interface	$E_{int1,2}, J/m^2$	$S_{1,2}, J/m^2$	$d_{Fe-Au}, \text{Å}$	Magnetization, μ_B
Fe ₃ O ₄ /1 Au	-0.92	-0.70	2.72	18.50
Fe ₃ O ₄ /3 Au	-1.32	-1.49	2.78	18.61
Fe ₃ O ₄ /5 Au	-1.40	-1.54	2.77	18.41
Fe ₃ O ₄ /9 Au	-1.47	-1.63	2.59	18.86

терфейса между слоями 1 и 2 ($E_{int1,2}$)

$$A \cdot E_{int1,2} = \sum_{i=1,2} (E_{slabi} - A \cdot E_{surfi}) - E_{hybrid1,2}. \quad (2)$$

Параметр смачивания S , показывающий изменение полной энергии при распределении капли жидкого золота по поверхности подложки магнетита, определен по формуле

$$S_{1,2} = \frac{E_{slab1} + E_{bulk2} \cdot N_{slab2}/N_{bulk2} - E_{hybrid1,2}}{A}, \quad (3)$$

где $S_{1,2}$ — параметр смачивания подложки 1 (магнетит) каплей 2 (золото).

3. Результаты расчетов

В табл. 2 приведены полученные значения энергий интерфейса и параметра смачивания для структуры магнетит/золото при различных числах атомных слоев золота от 1 до 9. Видно, что для всех толщин золота эти параметры отрицательны. Таким образом, интерфейс Fe₃O₄/Au с однородной границей раздела неустойчив, что и объясняет островковый рост маленьких частиц золота на поверхности большой частицы магнетита. В работе [35] показано, что в обратном случае, при осаждении магнетита на большую (200 nm) наночастицу золота, также формируются мелкие островки магнетита. Из табл. 2 также видно, что влияние золота на намагниченность частиц Fe₃O₄@Au ничтожно.

Для стабилизации структуры интерфейса Fe₃O₄/Au мы предлагаем ввести дополнительный тонкий слой, который может сформировать устойчивый интерфейс как с магнетитом, так и с золотом. Такими свойствами обладает, например, слой титана. Рассчитанные по формулам (1)–(3) энергии интерфейса и параметры смачивания для Fe₃O₄/Ti, Ti/Au оказались положительны. На рис. 4 показано изменение геометрии слоя магнетита при контакте с титаном. Атомы кислорода, спрятанные в магнетите под поверхностью (рис. 3), при введении промежуточного слоя титана выходят на поверхность (рис. 4). Такая реконструкция поверхности обеспечивает стабильность однородного интерфейса Fe₃O₄/Ti.

При осаждении золота интерфейс Fe₃O₄/Ti действует как новая комплексная подложка, поэтому параметр

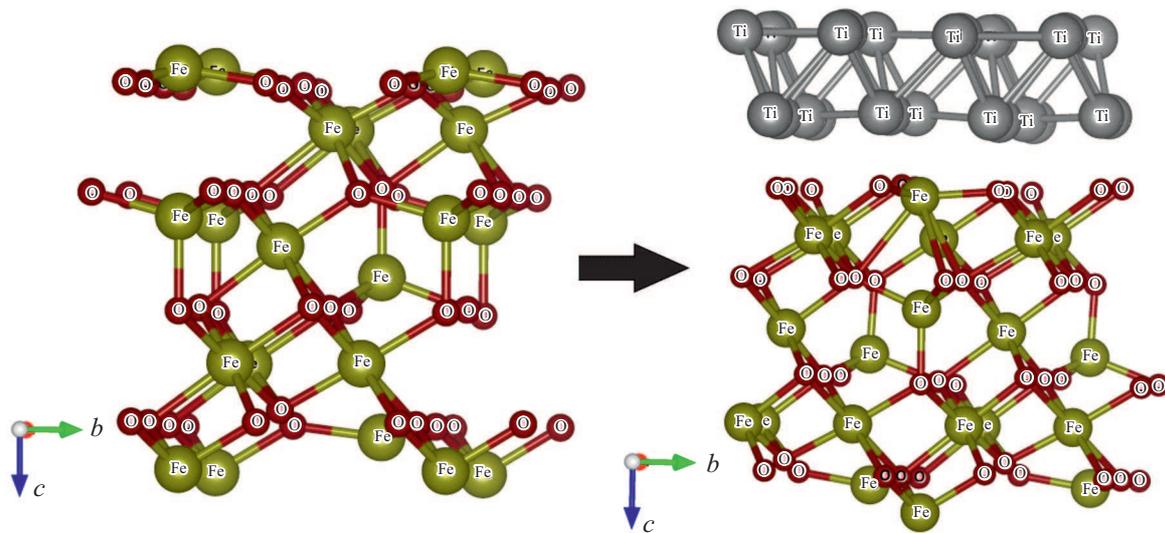


Рис. 4. Модификация поверхности магнетита при введении промежуточного слоя титана. Атомы железа обозначены зеленым, кислорода — красным, титана — серым цветом. (Рис. в цвете см. в эл. версии журнала).

смачивания его с Au вычисляется по модифицированной формуле типа (3)

$$S_{2,3} = \frac{E_{hybrid 1,2} + E_{bulk 3} \cdot N_{slab 3} / N_{bulk 3} - E_{hybrid 1,2,3}}{A}, \quad (4)$$

где $S_{2,3}$ — параметр смачивания подложки 1 (магнетит) с уже нанесенным слоем 2 (титан) каплей 3 (золото). Удельная энергия интерфейса, параметр смачивания, кратчайшее расстояние между атомами Fe-Ti и Ti-Au, и намагниченность на ячейку (4 формульные единицы) структуры магнетит/титан/золото с разными числами монослоев золота приведены в табл. 3. Наши расчеты для 5 и 9 монослоев Ti привели к отрицательному параметру смачивания -0.19 и -0.61 J/m², соответственно, так что можно утверждать, что промежуточный слой титана должен быть действительно атомарной толщины.

Нами также изучены электронные и магнитные свойства всех исследованных слоистых структур. Анализ парциальных плотностей электронных состояний позволил установить, что слои магнетит-титан-золото являются проводящими за счет слоя золота, при этом существенных изменений магнитных моментов на атомах железа не происходит.

4. Заключение

В настоящей работе мы исследовали природу образования химической связи на границе раздела магнетит/золото и обнаружили, что промежуточный слой титана может стабилизировать структуру наночастиц со структурой магнетитное ядро-золотая оболочка. В рамках DFT-GGA расчетов исследованы геометрическая структура, электронные и магнитные свойства плоских слоев, состоящих из магнетита Fe₃O₄, титана и золота.

Полные и удельные поверхностные энергии изолированных пластин магнетита, титана и золота, а также двухслойных и трехслойных слоев, образованных путем их поверхностного контакта, удельные энергии границ раздела и параметры смачивания рассчитаны для границы магнетит/золото, магнетит/титан и титан/золото. Установлено, что удельная энергия и параметр смачивания границы раздела магнетит/золото отрицательны, в то время как эти значения для границы магнетит/титан (для тонких слоев Ti) и границы раздела магнетит-титан/золото положительны. Это позволяет надеяться, что промежуточный тонкий слой титана на границе между поверхностью наночастицы магнетита и слоем золота стабилизирует эту трехслойную структуру и

Таблица 3. Удельная энергия интерфейса, параметр смачивания, кратчайшее расстояние между атомами Fe-Ti и Ti-Au, и намагниченность слаба магнетит/титан/золото с разными числами монослоев золота

Interface	E_{int} , J/m ²	S , J/m ²	d_{Fe-Ti} , Å	d_{Ti-Au} , Å	Magnetization, μ_B
Fe ₃ O ₄ /2 Ti	1.23	0.13	2.73		17.62
Fe ₃ O ₄ /2 Ti/1Au	0.75	2.08	2.72	2.73	17.92
Fe ₃ O ₄ /2 Ti/3Au	0.88	1.82	2.73	2.74	18.00
Fe ₃ O ₄ /2 Ti/5Au	0.82	1.79	2.75	2.74	17.87
Fe ₃ O ₄ /2 Ti/9Au	0.80	1.74	2.73	2.73	17.91

позволят получать наночастицы магнетита, покрытые сплошным золотым покрытием.

Изучены также электронные и магнитные свойства всех исследованных слоистых структур. Анализируя парциальную плотность электронных состояний, было установлено, что слои магнетит/титан/золото являются проводящими за счет слоя золота, при этом существенных изменений магнитных моментов на атомах железа не происходит. В целом расчеты показывают, что буферный титановый слой стабилизирует пластины магнетит/титан/золото, что должно способствовать синтезу наночастиц магнитного магнетита, покрытых золотом.

На основе проведенных исследований можно дать некоторый качественный рецепт, когда и какая прослойка может быть использована для решения вопроса о смачиваемости. В данном случае золото не образует оксида — поэтому отсутствует сплошное покрытие оксида железа оболочкой из золота. Титан, наоборот, образует оксид и поэтому легко образует моноатомную оболочку. Можно сказать, что на поверхность оксида нужно всегда сначала нанести окисляемый слой, а потом добавлять слой золота. Хотя возможны и комбинации, когда неокисляемый элемент имеет хорошую адгезию на поверхности другого оксида.

Финансирование работы

Авторы благодарят совместный грант РФФИ 19-52-52002 и министерства науки и технологий Тайваня MOST # 109-2112-M-153-003 и # 108-2923-M-153-001-MY3 за финансовую поддержку.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.Н. Никифоров. Изв. Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова **1**, 23 (2013).
- [2] A. Doaga, A.M. Cojocariu, C.P. Constantin, R. Hempelmann, O.F. Caltun. AIP Conf. Proc. **1564**, 1, 123 (2013).
- [3] N. Tran, T.J. Webster. J. Mater. Chem. **20**, 40, 8760 (2010).
- [4] V.F. Cardoso, A. Francesko, C. Ribeiro, M. Bañobre-López, P. Martins, S. Lancers-Mendez. Adv. Healthcare Mater. **7**, 5, 1700845 (2018).
- [5] M. Mahdavi, M.B. Ahmad, M.J. Haron, F. Namvar, B. Nadi, M.Z. Ab Rahman. J. Amin. Mol. **18**, 7, 7533 (2013).
- [6] J. Gao, H. Gu, B. Xu. Accounts Chem. Res. **42**, 8, 1097 (2009).
- [7] C. Sun, J.S.H. Lee, M. Zhang. Adv. Drug Deliv. Rev. **60**, 11, 1252 (2008).
- [8] P. Tartaj, M. Del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C.J. Serna. J. Phys. D **36**, 13, R182 (2003).
- [9] K. Chatterjee, S. Sarkar, K. Jagajjanani Rao, S. Paria. Adv. Colloid Interface Sci. **209**, 8 (2014).
- [10] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R.N. Muller. Chem. Rev. **108**, 6, 2064 (2008).
- [11] S. Venkateswarlu, B. Natesh Kumar, B. Prathima, K. Anitha, N.V.V. Jyothi. Physica B **457**, 30 (2015).
- [12] Z. Wang, B. Shen, Z. Aihua, N. He. Chem. Eng. J. **113**, 1, 27 (2005).
- [13] A. Bachhuka, S.N. Christo, A. Cavallaro, K.R. Diener, A. Mierczynska, L.E. Smith, R. Marian, J. Manavis, J.D. Hayball, K. Vasilev. Adv. Colloid Interface Sci. **457**, 9 (2015).
- [14] П.Д. Рудаковская, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Н.Л. Клячко, А.В. Кабанов, Н.В. Зык. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия **56**, 3, 181 (2015).
- [15] А.Ю. Соловьева, Ю.В. Иони, А.О. Баскаков, С.С. Старчиков, А.С. Авилов, И.С. Любутин, С.П. Губин. Журн. неорган. химии **62**, 6, 725 (2017).
- [16] M.V. Efreanova, Yu.A. Nalench, E. Myrovali, A.S. Garanina, I.S. Grebennikov, P.K. Gifer, M.A. Abakumov, M. Spasova, M. Angelakeris, A.G. Savchenko, M. Farle, N. Klyachko, A. Majouga, U. Wiedwald. Beilstein J. Nanotechnology **9**, 2684 (2018).
- [17] A.M. El-Toni, M.A. Habila, J.P. Labis, Z.A. Alotman, M. Alhoshan, A.A. Elzatahry, F. Zhang. Nanoscale **8**, 5, 2510 (2016).
- [18] L. Wang, J. Luo, Q. Fan, M. Suzuki, I.S. Suzuki, M.H. Engelhard, Yu. Lin, N. Kim, J.Q. Wang, Chuan-Jian Zhong. J. Phys. Chem. B **109**, 46, 21593 (2005).
- [19] H.Y. Park, M.J. Schadt, L. Wang, I-Hm.S. Lim, P.N. Njoki, S.H. Kim, M.Y. Jang, J. Luo, C.J. Zhong. Langmuir **23**, 17, 9050 (2007).
- [20] U. Tamer, Y. Gundogdu, I.H. Boyaci, K. Pekmez. J. Nanoparticle Res. **12**, 4, 1187 (2010).
- [21] Z. Xu, Y. Hou, S. Sun. J. Am. Chem. Soc. **129**, 28, 8698 (2007).
- [22] H. Maleki, A. Simchi, M. Imani, B.F.O. Costa. J. Magn. Mater. **324**, 23, 3997 (2012).
- [23] D.A. Petrov, C.-R. Lin, R.D. Ivantsov, S.G. Ovchinnikov, S.M. Zharkov, G.Y. Yurkin, D.A. Velikanov, Y.V. Knyazev, M.S. Molokeev, Y.-T. Tseng, E.-S. Lin, I.S. Edelman, A.O. Basakakov, S.S. Starchikov, I.S. Lyubutin. Nanotechnology **31**, 395703 (2020).
- [24] С.В. Сайкова, Т.В. Трофимова, А.Ю. Павликов, Д.В. Карпов, Д.И. Чистяков, Ю.Л. Михлин. Изв. РАН. Сер. хим. **7**, 1284 (2020).
- [25] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [26] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 3, 1758 (1999).
- [27] G. Kresse, J. Furthmuller. Comput. Mater. Sci. **6**, 1, 15 (1996).
- [28] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 16, 11169 (1996).
- [29] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
- [30] S. Dudarev, G. Botton. Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [31] J. Noh, O.I. Osman, S.G. Aziz, P. Winget, J.L. Bredas. Chem. Mater. **27**, 5856 (2015).
- [32] A. Kiejna, T. Pabisiak. Surface Sci. **679**, 225 (2019).
- [33] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [34] A.S. Fedorov, E.A. Kovaleva, A.E. Sokolov, M.A. Vysotin, C.R. Lin, S.G. Ovchinniko. Submitted Mater. Chem. Phys. (2021).
- [35] M. Torras, A. Gordillo, A. Roig. Rev. Soc. Catalana Química **17**, 107 (2018).

Редактор К.В. Емцев