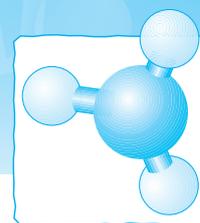


ננו-חלקיקים מתכתיים**

מיכאל גרושקו, שלמה מגדסי*

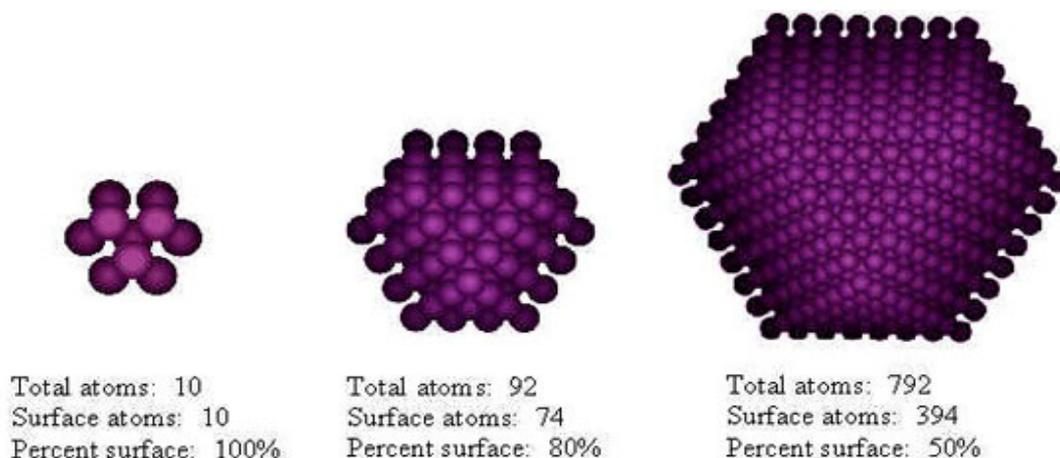


גוף מקרוסקופי לחלקים קטנים. מחקר אחר השינויים בהתנהגות של חומרים ננומטרים בהשוואה לגוש מקרוסקופי או לאטום בודד היה מטרתם אז וגם כיום, כאשר בגדלים קטנים במיוחד מתגלים אפקטים הקשורים בתיחום קוונטי².

כדוגמה לשינוי הדרמטי שחל במספר האטומים בפני השטח עם ירידת גודל החלקיק, ניקח קוביית ברזל בעלת פאות באורך סנטימטר אחד. אחוז האטומים בפני השטח מכלל האטומים בקובייה יהיה בסך הכול $\sim 10^{-5}\%$. חלוקת הקובייה לקוביות קטנות בעלות פאות של 10nm תעלה את אחוז האטומים בפני השטח ל-10%, ובקובייה באורך 1nm כל אטום יהיה בפני השטח (ציור 1). עובדה זו ממחישה מדוע שינוי גודל של מספר ננומטרים עשוי להוביל לשינוי דרסטי בתכונות הפיזיקליות והכימיות של ננו-חלקיקים.

במהלך שני העשורים האחרונים גדל בצורה ניכרת העניין בכימיה קולואידית ובצברים ננומטריים. באופן כללי, צברים ננומטריים או ננו-חלקיקים כוללים חלקיקים קטנים שגודלם נע מ-1nm שהוא מיליונית המילימטר, ועד כמה ננומטרים. טווח גדלים זה כולל בתוכו צברים קטנים או מולקולות ענק וחלקיקים גדולים יותר המורכבים מעשרות עד מאות אלפי אטומים לפחות. חומרים אלו היו ידועים זמן רב למדענים כקולואידים, המפוזרים בפאזה מימית או אורגנית. למעשה חלקיקים קולואידים של זהב שימשו כפיגמנטים צבעוניים עוד בימי הביניים ונחקרו כבר לפני 150 שנה ע"י פרדיי¹.

בתחילת המאה ה-20 התרחש גידול עצום בתחום הכימיה הקולואידית בעקבות התרומות החלוציות של אוסטוולד (Ostwald) ומיי (Mie). המשותף למדענים אלו הוא ההכרה בשינוי הדרמטי ביחס שבין האטומים בפני השטח לבין האטומים הפנימיים, כאשר מחלקים



Scheme 1.

תמונה 1: השינוי הדרמטי שחל באחוז האטומים בפני השטח עם השינוי בגודל החלקיק³.

* מיכאל גרושקו ושלמה מגדסי, מכון קזאלי לכימיה יישומית, המכון לכימיה, האוניברסיטה העברית בירושלים.
** התמונות במאמר זה מופיעות בכריכות עיתון זה.

תכונות של ננו-חלקיקים מתכתיים

ננו-חלקיקים מתכתיים מאופיינים בתכונות מיוחדות ביחס לתכונות גוש המתכת. לדוגמה, גושי כסף או זהב מאופיינים בצבע אפור וזהוב, בנקודת התכה של 961°C ו- 1337°C , בהתאמה ובחוסר ראקטיביות כימית. לעומת זאת, חלקיקים ננומטריים של אותן מתכות מאופיינים בצבעים שונים, בנקודת התכה נמוכה במאות מעלות ובראקטיביות מוגברת עד כדי שימוש בהם כקטליזטורים.

כאמור, כבר בימי הביניים הכינו ננו-חלקיקים מתכתיים. אמנם חלפו מאות שנים עד שפרדיי הסביר את התופעה, אך כבר אז הוכנו זכוכיות בגוונים אדומים בזכות כליאת ננו-חלקיקי זהב בזכוכית, כמוצג בציור 2. תכונה מעניינת הקשורה בפיזור אור של ננו-חלקיקים הנה שינוי צבע כתלות בזווית הקרנת האור וזווית ההסתכלות. לדוגמה, ב-British Museum מוצג גביע המכיל ננו-חלקיקים מתכתיים אשר מעניקים לו צבע אדום או ירוק, בהתאם לזווית התאורה.⁷

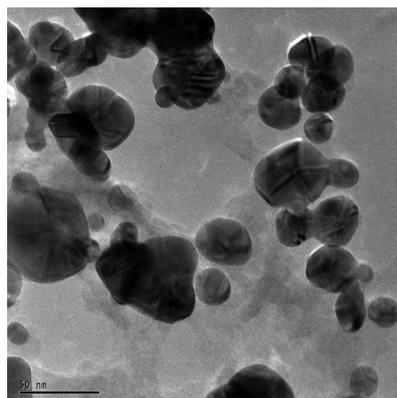
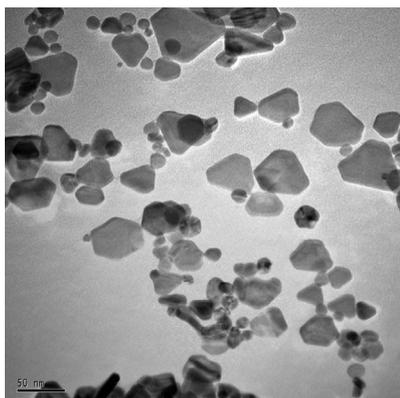
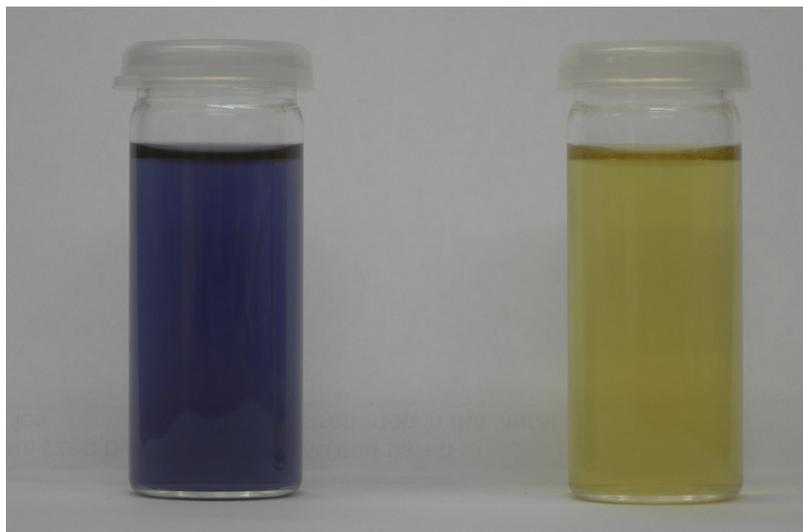
יצירתם של ננו-חלקיקים מתכתיים אפשרית במגוון רחב של שיטות. אלו ניתנות לחלוקה לפי מסלול היווצרות החלקיקים, Bottom-Up או Top-Down.⁴ מסלול Top-Down מבוסס על חלוקת צובר מתכתי גדול למקטעים שהולכים וקטנים אגב השקעת האנרגיה המתבקשת בניתוק הקשרים בסריג המתכתי (הפעלת כוחות גזירה, נידוף, סוניקציה וכד'). במסלול ה-Bottom-Up לעומת זאת, החלקיק נבנה בתהליך הדרגתי שבו אטומי מתכת מתחברים יחדיו ליצירת חלקיקים.

בנוסף לחלוקה בהתאם למסלול יצירת החלקיקים, מקובל לחלק את שיטות ההכנה לשיטות כימיות ופיזיקליות. שיטות כימיות מוגדרות כשיטות המסתמכות על חיזור כימי וכד⁵. שיטות פיזיקליות, לעומת זאת, עושות שימוש בכלים פיזיקליים כגון פוטו-ליטוגרפיה או נידוף באמצעות קרן לייזר.



תמונה 2: מימין, ויטראז' של כנסייה מימי הביניים. הצבע האדום מקורו בננוחלקיקי זהב המצויים בזכוכית.⁶ משמאל, גביע המכיל ננו-חלקיקים מתכתיים המקנים לו צבע התלוי בזווית התאורה.⁷

מחקרים מאוחרים יותר הראו שמקור הצבע הוא בתנודה קולקטיבית של האלקטרונים, הידועה כתנודת הפלסמון המשטחי. אפקט זה מקנה לננו-חלקיקים המתכתיים צבע התלוי בגודל החלקיק, בצורתו ובשטח הפנים חלקיק-ממס. שינוי בגודלם של ננו-חלקיקי כסף כדוריים לא יוביל לשינוי משמעותי בצבע הצהוב המאפיין אותם; לעומת זאת, שינוי בצורת החלקיק יכול לשנות דרמטית את תחום הבליעה. כפי שניתן לראות בתמונה 3 (ראה כריכה), ניתן לקבל צבעים בכל הספקטרום הנראה.



תמונה 4: למעלה, תמונה של שתי ננודיספרסיות כסף. מימין, דיספרסיה של חלקיקים כדוריים, ומשמאל, דיספרסיה של דסקיות משושות. למטה, תמונות TEM (מיקרוסקופ אלקטרונים חודר) של החלקיקים בדיספרסיות.

יישומים

יישומים אופטיים

כאמור, סוג הממס וסוג האינטראקציה בפני שטח החלקיק הם גורמים חשובים המשפיעים על הפלסמון המשטחי. מולקולות שונות הספוחות בפני השטח ישפיעו בצורה שונה על הפלסמון המשטחי, עובדה המאפשרת שימוש במערכי ננו-חלקיקים מתכתיים כחיישנים. לדוגמה, מאמר שהתפרסם לפני מספר

לדוגמה, בתמונה 4 ניתן לראות את השפעת צורתם של הננו-חלקיקים שהוכנו במעבדתנו על צבע הדיספרסיה. ננוחלקיקי כסף כדוריים מאופיינים בצבע צהוב, בעוד שחלקיקים שטוחים, כגון דסקיות משושות, מאופיינים בצבע כחול-סגלגל. פרוצדורה פשוטה להכנת ננוחלקיקי כסף וזהב מפורטת בנספח.

יישומים מיקרו-אלקטרוניים

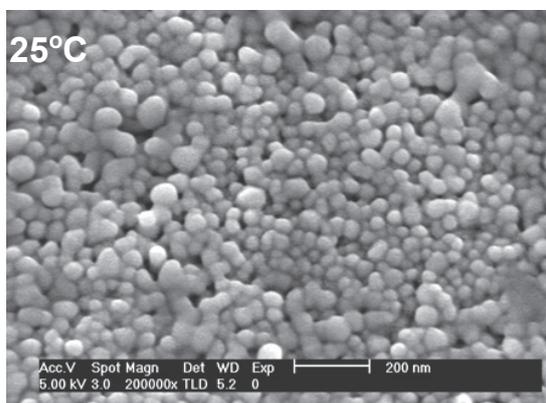
בתעשיית המיקרואלקטרוניקה מושקעים מאמצים רבים במעבר לשיטות יעילות להדפסה ישירה של מעגלים חשמליים, ואחת החלופות היא הדפסת דיו מתכתי במדפסות הזרקת דיו. לשימוש בטכנולוגיה של הזרקת דיו הכוללת יריית טיפות דיו דרך חריר זעיר, וכן לקבלת מערכים מוליכים שאינם תלויים בטמפרטורת ההתכה הגבוהה של מתכת, יש צורך בדיו המורכב מננו-חלקיקים. תמונה 5 מציגה אנטנה המיועדת לכרטיס חכם ("smart card") שהודפסה במעבדתנו במדפסת הזרקת דיו משרדית ומורכבת מננוחלקיקי כסף.



תמונה 5: אנטנה (באורך 7 ס"מ) המודפסת בדיו המכיל ננוחלקיקי כסף מורחפים במים

בחינת המבנה המיקרוסקופי (והננומטרי) של האנטנה מגלה כי היא מורכבת מננוחלקיקי כסף, שארוזים בצורה צפופה. כיוון שיש צורך בקבלת מוליכות במקטעים אלו, יש ליצור רצף רחב ככל האפשר בין החלקיקים. אחת הדרכים להשגת מטרה זו היא חימום האנטנה המודפסת, כך שהחלקיקים יעברו תהליך איחוי.

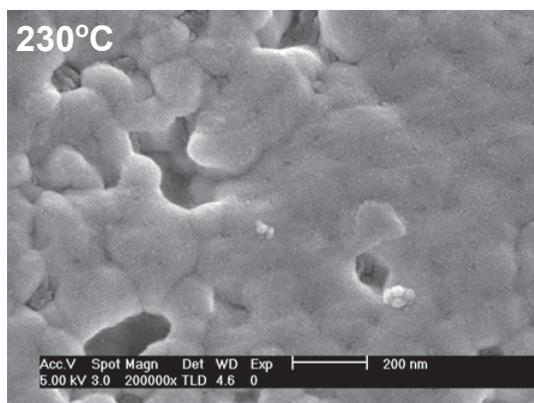
בחינת ההשפעה של חימום האנטנה על החלקיקים ע"י מיקרוסקופ אלקטרוני סורק (SEM) המוצגת בתמונה 6, מראה כי למרות שטמפרטורת ההתכה של כסף



חודשים⁸ מדווח על שימוש מוצלח בננוחלקיקי כסף כחיישנים למולקולות ביולוגיות. עם קישור נוגדנים לפני שטח החלקיקים, נצפה פיק בליעה פלסמוני באורך גל של 400nm. עם חשיפת החלקיקים לאנטיגן (כלומר עם זיהוי וקישור ספציפי של מולקולת נוגדן לאנטיגן), האינטראקציה בפני שטח החלקיק משתנה, ומתרחשת הסחה משמעותית של הפיק הפלסמוני לאורך גל של 440nm. בצורה זו, תוך ספיחת מולקולות שונות לפני שטח החלקיק, מתאפשר גילוי וזיהוי ספציפי של מולקולות רבות.

יישומים קטליטיים

קטליזה מניעה ראקציות רבות ע"י הקטנת אנרגיית האקטיבציה. כאשר אנרגיית האקטיבציה קטנה, קצב הראקציה וניצולת הצורנים הרצויים עולה. נמצא כי בקטליזה הומוגנית (קרי, כשהמגיב והקטליזטור נמצאים בתמיסה), ננו-חלקיקים בצורות בעלות יותר פונות מתאפיינים בראקטיביות גבוהה מננו-חלקיקים בעלי פחות פונות⁹. לכן צורות שונות מובילות לקצבי ראקציה שונים. נמצא כי צברים קטנים הם בעלי פעילות קטליטית אף בחומרים שפעילותם הקטליטית בגושים גדולים מוגבלת ביותר. לדוגמה, זהב נחשב למתכת אצילה, משמע, מתכת בעלת פעילות קטליטית נמוכה ביותר. עם זאת צברים קטנים של זהב הם בעלי פעילות קטליטית.



תמונה 6: תמונת SEM (מיקרוסקופ אלקטרוני סורק) של ננוחלקיקי כסף בפני שטח אנטנה מודפסת, בטמפרטורת החדר ולאחר חימום ל-230 °C.

הערות שוליים

- 1 M. Faraday, *Philos. Trans.* **1857**, 147, 145
- 2 S. Link, M.A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000** 19, 409
- 3 <http://www.yu.edu/faculty/afrenkel/page.aspx?id=1325>
- 4 N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1179
- 5 I. Sondi, D.V. Goia, E. Matijevic, *J. Coll. Inter. Sci.* **2003**, 260, 75
- 6 <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/sabl/2005/May/06-buckyballs.html>
- 7 <http://www.ceramicstudies.me.uk/frame1tu8.html#HC08-IGMT04>
- 8 D.A. Gish, F. Nsiah, M.T. McDermott, M.J. Brett, *Analy. Chem.* **2007** ac0622274 (published on web 05/04/2007)
- 9 R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12663
- 10 Magdassi, S.; Bassa, a.; Vinetsky, Y.; Kamyshny, A. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2208

היא 961°C , החלקיקים עוברים איחוי כבר בטמפרטורה של 230°C . עובדה זו נובעת כאמור מהאחוז הגבוה של האטומים בפני שטח החלקיקים; אטומים אלו הם בעלי אינטראקציה חלשה יותר לחלקיק, ודרושה אנרגיה נמוכה יחסית להזיזם ממקומם.

לסיכום, ניתן לומר כי הגודל כן קובע, בנו-חלקיקים מתכתיים מתאפיינים בתכונות חדשות השונות מתכונות החומר בצורתו המקרוסקופית. תכונות אלה נובעות בעיקר מאחוז גבוה של אטומים בפני שטח החלקיק ומאפקטים של תיחום. תכונות אופטיות, קטליטיות ותרמיות ייחודיות הן הבסיס לשימוש בנו-חלקיקים מתכתיים במגוון יישומים רחב, החל בחיישנים ביולוגיים ובקטליזאטורים יעילים במיוחד וכלה בדיו מתכתי.

נספח – פרוצדורה להכנת ננוחלקיקי כסף¹⁰ זהב

תמיסות	כלים	חומרים
Silver nitrate 0.06M	פלטת חימום עם בוחש מגנטי	Silver nitrate
Gold chloride trihydrate 0.02M	ארלנמאייר 200 מ"ל	Gold chloride trihydrate
Trisodium Citrate 0.04M	אמבט מים, 500 מ"ל	Trisodium Citrate
Sodium chloride 0.1M	6 בקבוקוני 5~ מ"ל	Sodium chloride
תמיסות במים מזוקקים	מגנט בחישה	מים מזוקקים

הכנת ננודיספרסיית כסף

יש למלא 100 מ"ל מים מזוקקים בארלנמאייר ולשים באמבט רותח על גבי פלטת בחישה.

לאחר 5 דקות של בחישה יש להוסיף 1.8 מ"ל Gold chloride trihydrate 0.02M ו-2 מ"ל Trisodium Citrate 0.04M.

לאחר 10 דקות של בחישה, יש להוציא מהאמבט. מתקבלת דיספרסיה אדומה.

יש לחלק את הדיספרסיה המתקבלת לשישה בקבוקונים ובכל בקבוקון לשים 2 מ"ל דיספרסיה ולהוסיף 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0 מ"ל בהתאמה.

בעקבות אגרגציה של החלקיקים, צבע הדיספרסיה משתנה מאדום לכחול.

הכנת ננודיספרסיית זהב

יש למלא 100 מ"ל מים מזוקקים בארלנמאייר ולשים

