

Г. А. Рагойша

**НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

Системам, находящимся вдали от термодинамического равновесия, присущи особые устойчивые динамические состояния, не характерные для равновесных систем [1, 2]. Нелинейными явлениями принято называть явления, обусловленные нахождением неравновесной системы в одном из этих состояний или переходом между разными состояниями — периодические и хаотические колебания, бистабильность и др. В термине “нелинейные явления” отражена одна из предпосылок существования особых состояний в неравновесной системе — нелинейность дифференциальных уравнений, характеризующих ее динамику. С точки зрения химика этот термин может показаться не совсем удачным, поскольку динамика химических и электрохимических реакций чаще характеризуется нелинейными уравнениями, чем линейными, и при этом генерация колебаний наблюдалась лишь в небольшом количестве реакций. Однако следует иметь в виду, что термин “нелинейные явления” пришел в химию из физики, где линейные модели играют большую роль, чем в химии. Кроме того, говоря о нелинейности явления, обычно подразумевают невозможность его описания линейными моделями, а не саму по себе нелинейность используемой модели. Критерием нелинейности служит соответствие явлению некоторых особых решений в математической модели (предельные циклы, странные аттракторы и др.), которые характерны только для нелинейных дифференциальных уравнений и отражают неаддитивный характер свойств моделируемых систем.

Условия существования таких решений уже давно исследуются математиками. Сложность проблемы заключается в том, что решения нелинейных дифференциальных уравнений могут быть получены в виде точных формул лишь в некоторых особых случаях, не представляющих большого практического значения. Поэтому для поиска решений, обуславливающих нелинейные явления, применяются приближенные численные методы решения уравнений и их исследование с помощью локальных

аналитических, а также различных качественных методов, использующих топологические и геометрические подходы.

Использование приближенных и качественных методов в построении теории нелинейных явлений стимулировало проведение экспериментальных работ, в которых проверялись выводы теории. Колебательные реакции в гомогенных системах, как один из относительно несложных видов экспериментальных объектов, оказались особенно полезными для нелинейной динамики в 1970–1980-е годы [3]. Генерация колебаний концентраций и формирование пространственных структур в ходе колебательной реакции в однородной среде особенно убедительно и наглядно подтвердили вывод нелинейной неравновесной термодинамики о возможности самоорганизации в неравновесных системах [1].

Колебательные реакции в гетерогенных, в том числе электрохимических системах [4, 5], ввиду их сложности считались менее удобными объектами для исследований нелинейной динамики в тот период, когда были необходимы простые и наглядные модели. Однако в последние годы значительно увеличился интерес исследователей к сложным колебательным системам. С использованием колебательных реакций изучаются биохимические механизмы окислительных процессов [6]. Исследование упорядоченных адсорбционных микроструктур в колебательной реакции окисления окиси углерода на поверхности монокристаллов платины современными методами, в частности методом фотоэмиссионной электронной микроскопии [7], позволило в гетерогенном катализе подойти к изучению динамики реакций на атомном уровне. Использование колебательных электрохимических реакций на наноструктурированных электродах позволяет управлять микроскопическими гальваническими элементами [8], что в перспективе может дать необычный метод подключения источника электрической энергии к определенным участкам микро- и наноструктур.

Следует отметить, что в исследованиях, связанных с использованием колебательных реакций, генерация колебаний концентраций реагентов или связанных с ними физических характеристик не является основной задачей. Интерес к механизмам генерации периодических колебаний обусловлен, главным образом, тем, что соответствующий этому состоянию системы образ в фазовом пространстве — предельный цикл является своеобразным базовым элементом для получения всего многообразия нелинейных явлений. Например, через удвоение периода колебаний может происходить переход от периодических колебаний к детерминированному хаосу [9]. Генерация периодических колебаний, таким образом, служит тестом на возможность использования особенностей химической и электрохимической динамики в исследуемой системе для конструирования различных сложных процессов с элементами самоорганизации.

В НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета исследовании нелинейных явлений в электрохимических системах, содержа-

щих наноструктуры, выполняется с середины 1980-х годов [10, 11]. На начальном этапе оно стимулировалось поиском причин высокой эффективности химических методов усиления фотохимических эффектов в полупроводниковых наноструктурах, в частности в тонкопленочных структурах типа “металл-полупроводник”, с использованием селективного химического осаждения металлов [12].

Иницирование роста частиц металла в водной среде характеризуется значительным термодинамическим барьером, обусловленным их высокой поверхностной энергией. Поэтому формирование частиц металла обычно требует некоторого перенапряжения по отношению к равновесному потенциалу $E_{Me^{n+}/Me}$. Однако в ряде случаев иницирование автокаталитического восстановления ионов металла возможно даже при потенциале его анодного окисления [13]. Указанные наблюдения послужили основой для предположения о том, что при использовании наноразмерных материалов в качестве катализаторов химических и электрохимических реакций размерные эффекты в катализаторе или электродном материале могут обеспечивать настройку на режимы реакции, в которых устойчивость системы определяется условиями нелинейной динамики. Например, иницирование селективного осаждения металла на активированные участки наноструктур при выполнении указанного условия можно рассматривать как формирование диссипативных структур, устойчивость которых определяется коллективными свойствами системы химически и электрохимически сопряженных реакций, обуславливающих рост и разрушение частиц металла.

Для проверки возможной роли нелинейных эффектов при химическом осаждении металлов на наноструктуры были исследованы особенности динамики используемых реакций и установлено [11, 14, 15], что анодное окисление веществ, используемых для селективного восстановления ионов металлов, может протекать в периодическом режиме на электродах, модифицированных наноразмерными частицами металлов.

На рис. 1 показаны периодические колебания потенциала в ходе анодного окисления формальдегида при постоянной величине анодного тока на электроде, содержащем частицы стабилизированной нанопазы Ag [16]. Наноструктуры, используемые в качестве катализатора периодической анодной реакции, получены методом самосборки из электрохимически генерируемой неравновесной нанопазы Ag, представляющей собой совокупность неустойчивых кластеров и наночастиц металла, на поверхности неметаллических электродов (пленки SnO_2 , стеклоуглерод). Указанное явление, которое так же, как и генерация колебаний потенциала, относится к классу нелинейных явлений, исследовано в работе [17], в которой показано, что движущей силой процесса самосборки агрегатов из частиц нанопазы является разность величин свободной энергии металла в неустойчивой нанопазе и в стабилизированных агрегатах.

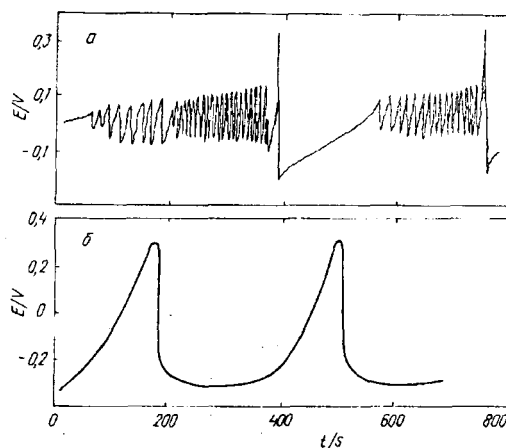


Рис. 1. Типичные колебания потенциала при анодном окислении формальдегида в гальваностатических условиях на Ag-наноструктурах. В случае, соответствующем рисунку б, электродный материал отличается более узким распределением наночастиц Ag по потенциалам окисления [16]

Изменение свободной энергии системы в ходе агрегации проявляется, в частности, в изменении потенциала окисления металла (рис. 2), что позволило использовать метод вольтамперометрии для исследования динамики формирования устойчивых структур из неустойчивых частиц нанофазы [17, 18]. Для установления химического состава наноструктур и изучения особенностей электронных свойств металлов в наноразмерных объектах был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [8, 16–18]. В агрегатах частиц стабилизированной нанофазы Ag обнаружено большое количество кислорода, значительная часть которого находится в форме гидроксила. Сигнал O 1s уровней кислорода сохраняется даже после интенсивного ионного травления, полностью удаляющего кислород с подложки и частиц металлической фазы Ag. Энергия связи электрона, соответствующая Ag 3d уровням в стабилизированной нанофазе Ag, меньше соответствующей энергии связи в металлическом Ag, причем величина сдвига достигает 1 эВ в случае агрегатов, состоящих из очень мелких частиц [16].

Исследование агрегатов частиц нанофазы Ag на поверхности стеклоуглеродных и SnO₂-электродов методами электронной (ЭМ) и сканирующей туннельной (СТМ) микроскопии выявило два типа процессов агрегации [17, 19], соответствующих формированию двумерных и трехмерных агрегатов. На рис. 3 различие в высоте агрегатов, формируемых из нанофазы Ag в разных режимах, показано с помощью их оттенения золотом. Трехмерным частицам (рис. 3а) при оттенении Au соответствуют бо-

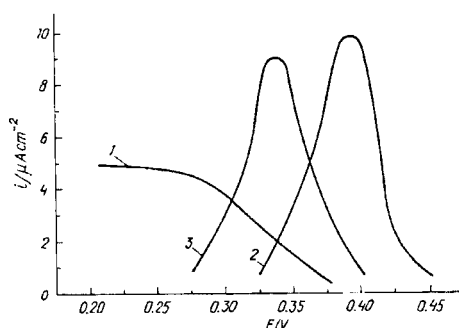


Рис. 2. Вольтамперограммы частиц Ag: 1 — неустойчивая нанофаза, 2 — металлическая фаза, 3 — стабилизированная нанофаза [18]

лее длинные “тени” по сравнению с плоскими агрегатами (рис. 3б). На ЭМ снимках агрегаты, сформированные из мелких частиц нанофазы, обычно выглядят как сплошные частицы неправильной формы. Однако неоднородность агрегатов хорошо видна при использовании метода СТМ (рис. 3в), которым выявлены структуры фрактального типа в агрегатах частиц стабилизированной нанофазы. Фрактальные агрегаты несколько иного типа получены в работе [20] при электроосаждении Ag на пленки TiO₂ в режиме диффузионно ограниченной агрегации. На рис. 4 показан ЭМ снимок агрегата частиц Ag, сформированного на диоксиде титана, и результат компьютерного моделирования фрактальной агрегации.

Благодаря особенностям электронных свойств и химическому модифицированию поверхности наночастиц в стабилизированной нанофазе, агрегаты наночастиц металла имеют необычный характер зависимости каталитической активности от потенциала, их активность сконцентрирована в небольших областях изменения потенциала [15, 16, 18]. В работах [8, 21] проведено компьютерное моделирование динамики колебательных анодных реакций, катализируемых наноструктурами. В связи с тем, что в эксперименте генерация колебаний потенциала наблюдалась даже при плотностях тока, меньших 1 мкА/см², нами было сделано предположение о том, что это явление обусловлено не диффузионными ограничениями скорости реакции, как ранее допускалось в исследованиях электрохимических колебаний [5], а преимущественно нелинейностями, связанными с кинетикой реакции. Одна из задач расчетов, выполненных в работах [8, 21], заключалась в проверке достаточности учета кинетических нелинейностей для моделирования электрохимических колебаний на наноструктурированных электродах. Нас также интересовал вопрос о том, насколько чувствительны нелинейные эффекты в динамике электрохимических реакций к изменениям кинетических параметров элементарных реакций и редокс-потенциала металла, входящего в состав наноструктур.

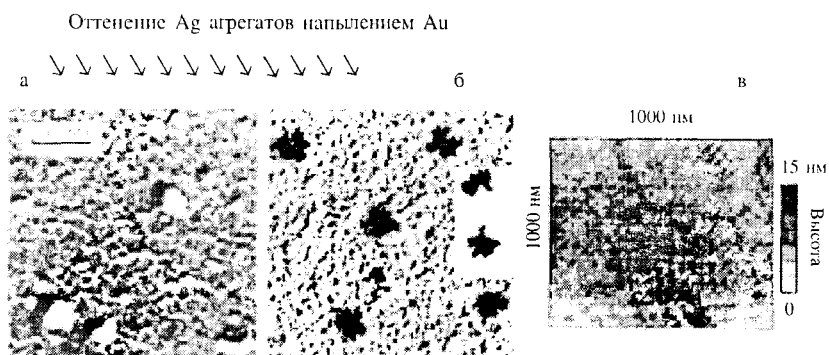


Рис. 3. ЭМ снимки объемных (а) и плоских (б) агрегатов стабилизированных наночастиц Ag на поверхности пленок SnO₂, полученные с Au-оттениванием, и СТМ снимок Ag-агрегата на стеклоглеродном электроде (в). На врезке к рисунку (б) показан фрагмент ЭМ снимка, полученного без Au-оттенивания

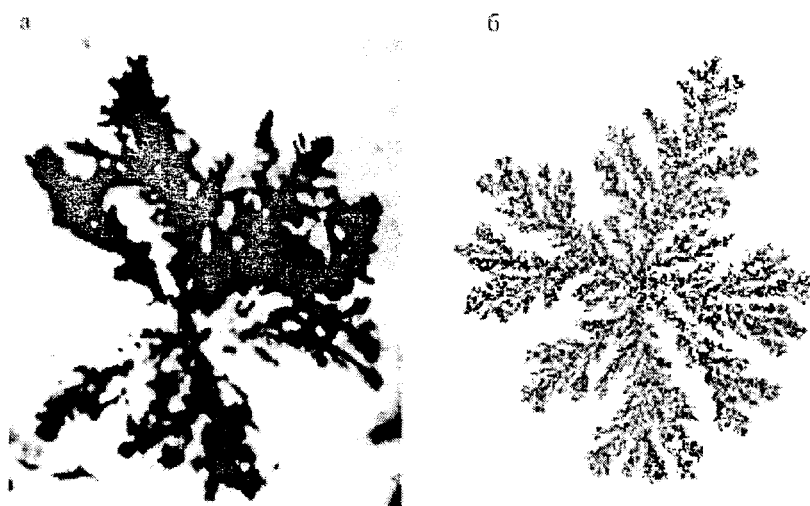
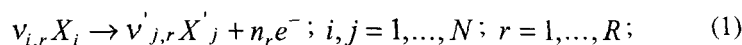


Рис. 4. ЭМ снимок фрактального агрегата Ag, полученного на поверхности пленки TiO₂ (а), и расчетные данные, полученные с использованием модели диффузионно ограниченной агрегации с наложенным центростремительным дрейфом (б). Рисунок предоставлен В.П. Порошковым

В системе R элементарных реакций, протекающих с участием N реагентов,



скорость реакции, определяемая по изменению концентрации вещества, выражается следующими уравнениями:

$$\frac{dX_m}{dt} = \sum_{r=1}^R (v'_{m,r} - v_{m,r}) \cdot k_r \cdot \prod_i (X_i)^{v_{i,r}}; m = 1, \dots, M, \quad (2)$$

где $v_{i,r}$ и $v'_{j,r}$ — стехиометрические коэффициенты, k_r — коэффициенты скоростей элементарных реакций, а M — размерность фазового пространства, равная количеству независимых переменных X_m .

В уравнениях (2) имеются два источника нелинейности — коэффициенты скоростей электрохимических стадий реакции, нелинейно зависящие от потенциала, и произведения концентраций реагентов, соответствующие элементарным реакциям, порядок которых выше первого.

В гальваностатических условиях сумма скоростей всех электрохимических стадий определяется постоянной величиной плотности тока j , что дополняет систему дифференциальных уравнений (2) следующим уравнением, выражающим в неявном виде (через коэффициенты k_r) зависимость концентраций от потенциала:

$$F \cdot \sum_{r=1}^R n_r \cdot k_r \cdot \prod_i (X_i)^{v_{i,r}} = j. \quad (3)$$

Символьные преобразования уравнений типа (3) использовались нами для исключения лишней переменной, связанной с зависимостью концентраций от потенциала, в системе дифференциальных уравнений (2), после чего система дифференциальных уравнений решалась численными методами.

Исследование данным методом вероятных механизмов анодного окисления формальдегида на Ag-наноструктурах позволило выявить целый ряд бифуркаций, приводящих к появлению предельных циклов при изменении параметров модели [21]. Таким образом была подтверждена гипотеза о возможности очень тонкой настройки на нелинейные режимы в динамике исследуемых реакций за счет изменения констант, используемых в модели.

В реальных объектах настройка на нелинейные режимы реакции в наноструктурированных системах может обеспечиваться за счет зависимости физических характеристик частиц от их размера. В ряде работ, посвященных исследованию электрохимических колебаний, для активирования металлического электрода использовали многократное циклическое анодное

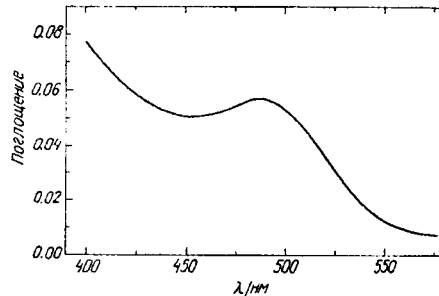


Рис. 5. Экситонное поглощение нанокристаллов CdTe в CdTe-SnO₂-электродах

окисление и катодное восстановление его поверхности [22, 23]. Наблюдалось также появление различных неустойчивостей и генерация периодических колебаний в кинетике электрохимических реакций на поверхности монокристалла Ag после его окислительной обработки, изменяющей структуру поверхности [15]. По-видимому, эффективная настройка на нелинейные режимы реакций в этих случаях так же, как и при селективном химическом осаждении металла на наноструктуры “металл-полупроводник” с определенными размерами частиц металла и полупроводника [24], обусловлена сильной зависимостью свойств малых частиц от размера в нанометровом диапазоне. В качестве примера размерного эффекта в электронных свойствах полупроводниковых наноструктур на рис. 5 приведен спектр оптического поглощения с экситонным пиком нанокристаллов CdTe в наноструктурированных электродах, полученных автором совместно с А. Л. Рогачем. Нанокристаллы размером около 4 нм электрохимически закрепляли на поверхности пленок диоксида олова. Наряду с экситонным поглощением, при исследовании этих материалов обнаружена специфичная “зеленая” люминесценция, возбуждаемая УФ-излучением.

Системы, в которых возможно протекание колебательных реакций, имеют устойчивые динамические состояния. На рис. 6 показана типичная траектория процесса в фазовом пространстве, координатными осями в котором являются переменные величины системы уравнений (2) [21]. В данном случае система уравнений (2) имеет специфичное для нелинейной динамики решение — замкнутую траекторию в фазовом пространстве (предельный цикл). Как видно из рис. 6, предельный цикл “притягивает” к себе траектории даже из удаленных от него областей фазового пространства.

Особенностью режима реакции, характеризующегося устойчивыми предельными циклами, является то, что соответствующие ему концентрации сильно отличаются от равновесных значений, и при этом неравновесные состояния не только сохраняют устойчивость, но и служат аттракторами для траекторий процесса, начинающихся вне предельного цикла.

Пример специфичной устойчивости наноструктурированной системы, характеризующейся нелинейной динамикой, показан на рис. 7, где приведены кривые изменения потенциала Ag-Pd наноструктур в присутствии гипофосфит-ионов после кратковременной поляризации до разных значений потенциала и последующего отключения источника тока (сплошные кривые), а также зависимость потенциала от времени при постоян-

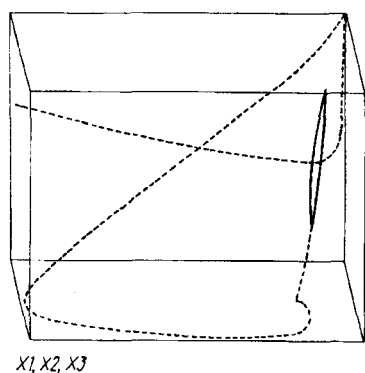


Рис. 6. Фазовая траектория, соответствующая генерации электрохимических колебаний при анодном окислении формальдегида, катализируемом Ag-наноструктурами

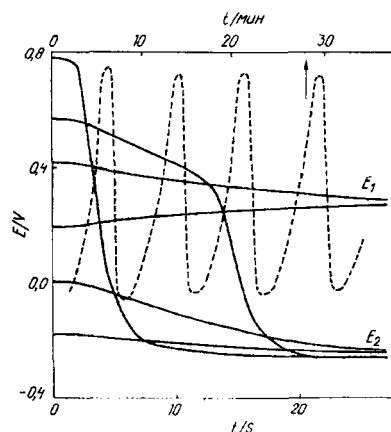


Рис. 7. Эффект бистабильности и генерация колебаний потенциала в наноструктурированной электрохимической системе Ag-Pd — гипофосфит-ионы

ной величине анодного тока (пунктир) [8]. При отключенном источнике тока в системе имеется два устойчивых состояния со значениями потенциала E_1 и E_2 , причем состояние с потенциалом E_2 является аттрактором не только для части траекторий процесса, начинающихся в области $E < E_1$, но и для некоторых траекторий, начинающихся в области высоких потенциалов. При воздействии внешнего тока нарушается устойчивость состояния с потенциалом E_1 , но появляется предельный цикл, которому соответствуют периодические колебания потенциала.

В данном случае состояние, характеризующееся потенциалом E_1 , устойчиво в отсутствие тока под влиянием обратимой редокс-системы Ag^+/Ag , а устойчивость второго состояния имеет динамическую природу и обусловлена необратимыми реакциями каталитического разложения и окисления гипофосфит-ионов. Благодаря особенностям нелинейной динамики, процессы переключения между состояниями бистабильной системы происходят необычно с точки зрения классических представлений об устойчивости.

Таким образом, в нанометровом диапазоне размерная зависимость свойств твердых тел создает основу для большого разнообразия кинетических режимов необратимых реакций. Вследствие этого оказывается возможной настройка на нелинейные режимы, которые для массивных фаз не характерны из-за сложности выполнения условий нелинейной динамики при фиксированных свойствах частиц твердого тела. По указанным причинам роль различных нелинейных явлений, в которых проявляется способность системы к самоорганизации, увеличивается с уменьшением размеров час-

тиц. При этом управление процессами в наногетерогенных системах средствами, обработанными на массивных объектах, сильно затруднено. Поэтому в последние годы в исследованиях, направленных на разработку научных принципов нанотехнологии, много внимания уделяется различным механизмам самосборки наноструктур, которые, как правило, основаны на использовании электростатических взаимодействий между наночастицами и межмолекулярных взаимодействий в тонких слоях [25]. Использование нелинейных явлений, обусловленных особенностями динамики реакций в наноразмерных системах, позволяет подойти к проблеме самоорганизации наноразмерных систем с другой, пока еще мало изученной стороны.

Литература

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979. 512 с.
2. Синергетика: Сборник статей. М., 1984. 248 с.
3. Колебания и бегущие волны в химических системах. М., 1988. 720 с.
4. Wojtowicz J., Marincic N., Conway B. E. // J. Phys. Chem. 1968. Vol. 48. P. 4333.
5. Каданер Л. И., Федченко В. М., Ермолов И. Б. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. электрохимия. 1989. Т. 30. С. 170.
6. Scheeline A., Olson D. L., Williksen E. P., Hottas G. A., Klein M. L., Larter R. // Chem. Rev. 1997. Vol. 97, N 3. P. 739.
7. Ertl G. // Appl. Surface Sci. 1997. Vol. 121–122. P. 20.
8. Ragoisha G. A. // Vacuum. 1997. Vol. 48, N 3–4. P. 317.
9. Мун Ф. Хаотические колебания: Вводный курс для научных работников и инженеров. М., 1990. 312 с.
10. Рагойша Г. А., Кисель Л. Ф., Соколов В. Г. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30, № 7. С. 635.
11. Рагойша Г. А. // Ж. физ. химии. 1988. Т. 62, №7. С. 1976.
12. Рагойша Г. А., Свиридов В. В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1990. Т. 35, № 2. С. 129.
13. Рагойша Г. А., Свиридов В. В. // Весті АН БССР. Сер. хім. н. 1989. № 6. С. 44.
14. Рагойша Г. А. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33, № 7. С. 640.
15. Ragoisha G. A., Jovanovic V. M., Avramov-Ivic M. A., Atanasoski R. T., Smyrl W. H. // J. Electroanal. Chem. 1991. Vol. 319. P. 373.
16. Ragoisha G. A. // Surface Sci. 1995. Vol. 331–333. P. 300.
17. Ragoisha G. A., Gurin V. S., Rogach A. L. // Microelectron. Eng. 1995. Vol. 27. P. 51.
18. Ragoisha G. A., Rogach A. L. // Electrochem. Soc. Proc. 1994. Vol. 94–32. P. 268.
19. Ragoisha G. A., Gurin V. S., Rogach A. L. // Int. Conf. Micro- and Nano-Engineering'94, 1994. Davos. P. 288.
20. Poroshkov V. P., Gurin V. S. // Surface Sci. 1995. Vol. 331–333. P. 1520.
21. Ragoisha G. A. // J. Mol. Catal.: A. 1997. Vol. 119. P. 299.
22. Nachkar M., Beden B., Lamy C. // J. Electroanal. Chem. 1990. Vol. 287. P. 81.
23. Shell M., Albadily F.N., Safar J., Xu Y. // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93. P. 4806.
24. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. // Ж. физ. химии. 1980. Т. 54, № 10. С. 2565.
25. Tien J., Terfort A., Whitesides G. M. // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 5349.