

Министерство образования Республики Беларусь
Белорусский государственный университет
Химический факультет
Кафедра неорганической химии

СОГЛАСОВАНО Заведующий кафедрой Д.В. Свиридов «20» ноября 2025 г.	СОГЛАСОВАНО Декан факультета А.В. Зураев «09» декабря 2025 г.
--	--

Нанохимия

Электронный учебно-методический комплекс для специальностей:

6-05-0531-01 «Химия»

Профилизации:

«Зеленые химические технологии функциональных материалов и систем»,

«Химико-аналитическая и экспертная деятельность»,

«Фармацевтическая деятельность»;

6-05-0531-04 «Химия (научно-педагогическая деятельность)»

Регистрационный № 2.4.3-24 / 720

Автор:

Муравский Д.И., старший преподаватель.

Рассмотрено и утверждено на заседании Совета химического факультета БГУ.
Протокол № 4 от 09.12.2025 г.

Минск 2025

УДК 54(075.8)
М 91

Утверждено на заседании Научно-методического совета БГУ.
Протокол № 5 от 18.12.2025 г.

А в т о р :

Муравский Дмитрий Игоревич, старший преподаватель кафедры неорганической химии химического факультета БГУ

Рецензенты:

кафедра полимерных композиционных материалов факультета технологии органических веществ БГТУ (заведующий кафедрой Касперович А.В, кандидат технических наук, доцент);

Прокопчук Н.Р., профессор кафедры полимерных композиционных материалов факультета технологии органических веществ БГТУ, доктор химических наук;

Кулак А.И., директор Института общей и неорганической химии НАН Беларуси, академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор.

Муравский, Д. И. Нанохимия : электронный учебно-методический комплекс для специальностей 6-05-0531-01 «Химия», 6-05-0531-04 «Химия (научно-педагогическая деятельность)» / Д. И. Муравский ; БГУ, Химический фак., Каф. неорганической химии. – Минск : БГУ, 2025. – 199 с. : ил. – Библиогр.: с. 198–199.

Электронный учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Нанохимия» предназначен для студентов специальностей 6-05-0531-01 «Химия» (профилизации: «Зеленые химические технологии функциональных материалов и систем», «Химико-аналитическая и экспертная деятельность», «Фармацевтическая деятельность»), 6-05-0531-04 «Химия (научно-педагогическая деятельность)».

В ЭУМК содержатся информационно-методические материалы, необходимые для эффективного преподавания дисциплины «Нанохимия» и успешного освоения данной дисциплины студентами химического факультета БГУ.

СОДЕРЖАНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА.....	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ.....	7
1.1. Лекционные материалы по дисциплине «Нанохимия»	7
1.1.1. Нанотехнология как основное стратегическое направление развития человеческой деятельности в XXI веке. Проблемное поле нанохимии.....	7
1.1.2 Особые свойства вещества в наносостоянии. Внутренний и внешний размерный эффект.....	32
1.1.3 Методы получения вещества в ультрадисперсном состоянии	58
1.1.4 Созданиеnanoструктур и ансамблей наночастиц. Самоорганизация..	84
1.1.5 Нанохимия углерода.....	107
1.1.6 Нанохимия металлов	124
1.1.7 Нанохимия полупроводников.....	135
1.1.8 Методы исследования наноматериалов.....	152
1.2. Презентации лекций по дисциплине «Нанохимия»	183
1.3. Дополнительные текстовые и видеоматериалы по дисциплине «Нанохимия»	183
2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	184
2.1. Описание инновационных подходов и методов к преподаванию учебной дисциплины	184
2.2. Методические рекомендации по организации самостоятельной работы	184
2.3. Примерный перечень заданий для управляемой самостоятельной работы	185
3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ	189
3.1. Перечень рекомендуемых средств диагностики и методика формирования итоговой отметки	189
3.2. Тематический контроль знаний.....	189
3.3. Примерный перечень вопросов к экзамену/зачету.....	189
4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ.....	193
4.1. Содержание учебного материала	193
4.2. Рекомендуемая литература	198
Основная	198
Дополнительная	198
4.3. Электронные ресурсы.....	199

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Уникальность свойств веществ в наноразмерном масштабе обеспечивает большой интерес специалистов из различных областей химии, физики и биологии к наноматериалам и их применению. Внедрение наноматериалов в инновационные технологии (оптоэлектроника, фотовольтаика, биомедицина и др.) требует от современных специалистов-химиков владения знаниями о зависимости свойств наноматериалов от их структурных и размерных характеристик, методах получения наноматериалов и исследования их свойств, а также использовании наноматериалов в разнообразных применениях. Это обуславливает необходимость во включении учебного курса «Нанохимия» в систему подготовки специалистов-химиков.

Данное учебное издание предназначено для создания оптимальных условий, содействующих изучению, систематизации и контролю теоретических знаний, а также освоению практических умений и навыков по дисциплине «Нанохимия» студентами, обучающимся по химическим специальностям. Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) будет способствовать цели учебной дисциплины «Нанохимия» – ознакомить студентов с основными достижениями нанотехнологии,nanoобъектами (кластерами, наночастицами, квантовыми точками и др.), особыми свойствами вещества в наноразмерном состоянии, методами изучения и способами получения индивидуальных наночастиц, принципами объединения их в ансамбли и создания на этой основеnanoструктур с определенными функциональными свойствами. Материалы ЭУМК позволят наиболее эффективно выполнить задачи учебной дисциплины:

1. Получение студентами фундаментальных знаний и представлений о зависимости физических и химических свойств вещества от количества атомов в его частице, об особенностях наноразмерного состояния, химических способах получения наночастиц и nanoструктурированных материалов, объединения наночастиц в функциональные ансамбли;
2. Формирование у студентов синтетического научного мировоззрения, основанного на объединении знаний из различных областей науки;
3. Формирование основных представлений о методах изучения nanoструктур и проведении научных исследований с применением современных инструментальных методов, что важно для подготовки студентов к научной деятельности и к современным способам оценки качества продукции;
4. Подготовка студентов к последующему выполнению курсовых и дипломных работ, магистерских и кандидатских диссертаций.

Поскольку проблематика дисциплины «Нанохимия» носит междисциплинарный характер, ее освоение требует наличия глубоких знаний в области физики и химии твердого тела, колloidной химии, катализа, оптики, электромагнетизма, биоаналитики, физических методов исследования и др. Эти знания представляют собой предмет изучения отдельных курсов, читаемых на химическом факультете, поэтому во избежание перегруженности учебной программы ряд вопросов в рамках дисциплины «Нанохимия» рассматривается в

общем виде, без излишней детализации. Таким образом, достигается высокий уровень доступности изложения и целостности восприятия учебного материала. Тем не менее, курс оснащен дополнительными материалами, которые могут использоваться студентами для восстановления знаний из других учебных дисциплин, которые необходимы для успешного освоения дисциплины «Нанохимия».

В результате освоения учебной дисциплины студент должен:

знать:

- фундаментальное отличие свойств вещества в наноразмерном состоянии от свойств массивного вещества;
- основные способы получения наночастиц углерода, металлов и полупроводников, основные принципы объединения их в ансамбли иnanoструктуры, обладающие заданными свойствами и выполняющими определенные функции;
- эффекты, возникающие при уменьшении частиц вещества до наноразмера, в оптических, электрических, магнитных и химических свойствах углерода, металлов и полупроводников;
- свойства наночастиц углерода (фуллеренов, нанотрубок, наноточек, nanoалмазов, графена), металлов, полупроводников и направления их возможного практического применения;
- основные методы изучения nanoструктур, методы интерпретации и описания полученных при исследовании результатов;

уметь:

- творчески применять знания из различных областей химии, физики, информатики, биологии, материаловедения для объяснения и предсказания свойств nanoобъектов и nanoструктур;
- выбирать подходящий метод исследования в зависимости от изучаемого nanoобъекта;
- анализировать и систематизировать литературные данные, обрабатывать полученную теоретическую и экспериментальную информацию, описывать результаты проведенного исследования;

иметь навык:

- использования терминологии проблемного поля нанохимии;
- постановки задачи и выбора метода исследования, обработки полученной информации и представления результатов исследования.

ЭУМК включает в себя разделы «Пояснительная записка», «Теоретический раздел», «Практический раздел», «Раздел контроля знаний», «Вспомогательные материалы». Раздел «Пояснительная записка» содержит краткую аннотацию ЭУМК и учебно-методическую информацию о дисциплине «Нанохимия».

«Теоретический раздел» представляет собой учебное пособие, охватывающее разделы учебной программы, в которых рассматриваются нанотехнология как стратегическое направление развития человеческой деятельности в XXI в.; проблемное поле нанохимии; особые свойства и методы получения вещества в высокодисперсном состоянии; основные принципы

создания ансамблей наночастиц; нанохимия элементов и методы исследования в нанохимии. Раздел включает лекционные материалы, презентации и дополнительные текстовые и видеоматериалы по дисциплине.

«Практический раздел» содержит методические указания и информационный материал к семинарским занятиям и занятиям учебно-самостоятельной работы (УСР) студентов. Использование предложенных материалов направлено на формирование навыков применения полученных теоретических знаний к реальным научным и практическим задачам, а также знакомит студентов с современными исследованиями по нанохимической проблематике, проводимыми в Белорусском государственном университете и других научных учреждениях Республики Беларусь.

«Раздел контроля знаний» содержит материалы к контролю знаний и к аттестации, позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности обучающихся требованиям образовательного стандарта и учебно-программной документации по специальности. Данный раздел включает: методические рекомендации по формированию итоговой оценки, тематический контроль знаний, примерный перечень вопросов к экзамену.

План изучения дисциплины, ссылки на источники основной и дополнительной литературы, электронные ресурсы представлены в разделе «Вспомогательные материалы».

Сопровождение обучающихся по всем разделам и на всех этапах обучения осуществляется посредством Образовательного портала химического факультета БГУ. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=534>. Контент на портале обновляется и дополняется каждый семестр.

ЭУМК не предъявляет специальных требований к операционной системе. Для работы с ним необходим компьютер, на котором установлена операционная система Windows (начиная с Windows 98), интернет-браузер и программа просмотра текстовых документов. ЭУМК представлен в виде двух документов: сопроводительный документ; непосредственно электронный учебно-методический комплекс.

Пособие адресовано в первую очередь студентам старших курсов и магистрантам химического факультета БГУ, специализирующемся в области неорганической химии и химии твердого тела, но может быть полезно и всем тем, кто интересуется современными направлениями научных исследований – научным работникам, преподавателям вузов и средних школ, учащимся старших классов. Весь материал ЭУМК структурирован по разделам таким образом, чтобы обучающийся мог самостоятельно овладеть знаниями по учебной дисциплине.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Лекционные материалы по дисциплине «Нанохимия»

Нанопроблематика является не только одной из важнейших тем актуальных современных научных исследований, но и активно включается в основу современных технологий. На сегодняшний день сложно отрицать все возрастающую роль наноматериалов в таких применениях, как биомедицина и биосенсорика, катализ, фото- и фотоэлектрокатализ, фотовольтаика и оптоэлектроника, компьютерная техника, наноматериалы используются для решения ряда проблем энергосбережения и экологии. Столь выраженная востребованность в наноматериалах обусловлена их уникальными свойствами. Что это за свойства и в чем причины их проявления в наноструктурированных материалах? Как специалисты-материаловеды создают устройства на основе наноматериалов с заданными свойствами для разнообразных приложений? Каковы современные достижения и перспективы развития нанонауки и нанотехнологии? Данный лекционный курс призван помочь найти ответы на эти и многие другие вопросы, связанные с тематикой наноматериалов, что, в конечном итоге, позволит сформировать компетенции, необходимые для подготовки высококлассных специалистов-химиков в области современного материаловедения.

1.1.1. Нанотехнология как основное стратегическое направление развития человеческой деятельности в XXI веке. Проблемное поле нанохимии

Нанохимия в XXI веке

Еще в 1958 г. Ричард Фейнман, лауреат Нобелевской премии по физике, прочел лекцию с аллегорическим названием «There is a plenty of room at the bottom», что можно перевести как «Внизу полным-полно места». В этой лекции он развернул фантастические перспективы, которые открывает изготовление материалов и устройств на атомном и молекулярном уровне. При этом Р. Фейнман подчеркнул необходимость создания совершенно нового класса рабочей и измерительной аппаратуры, позволяющей обращаться со столь малыми – **наноразмерными** – объектами.

Такая аппаратура появилась в 1980-х гг. Сканирующие тунNELьные, атомно-силовые микроскопы и другие приборы дали исследователям «глаза и пальцы» для изучения и создания таких объектов. Эти новые возможности стимулировали активность научного сообщества, и ученые разных специальностей начали создавать и исследовать **наноструктуры**, открывая при этом все новые необычные явления, связанные с тем, что хотя бы одно из измерений исследуемого объекта меньше 100 нм.

«Нано» – это одна миллиардная часть, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$. Сейчас стали привычными понятия «нанонаука», «нанотехнология», «наноматериалы». В последние 10 – 15 лет проводятся исследования **наноразмерных объектов**, имеющих величину от долей нанометра до приблизительно 100 нм. Это

индивидуальные частицы, пленки, трубы, стержни (т. е. дву- и трехмерные образования, а также так называемые **0-мерные объекты** (например, **квантовые точки**), консолидированные наноструктурированные материалы, нанопористые материалы, нанокомпоненты и наноустройства. Верхний предел размера условен и является формальным условием, при котором свойства нанообъекта отличаются от свойств объемного материала того же состава. Нижний предел определяется размером атомов и молекул.

За последние годы почти во всех промышленно развитых странах определены национальные приоритеты в области нанонауки и нанотехнологии, утверждены связанные с этим научные и образовательные программы, что свидетельствует о широком признании и высокой оценке значимости новой области человеческой деятельности и для промышленного производства, и для общественной жизни.

Нанонауку можно определить как совокупность знаний о свойствах вещества в наноразмерном масштабе, а **нанотехнологию** – как умение целенаправленно создавать объекты с заранее заданным составом, размером, структурой в диапазоне от 1 до 100 нм. Нанотехнология известна человечеству еще с древности, например, кубок Ликурга, хранящийся сегодня в Британском музее, является продуктом нанотехнологии IV в. н. э. Необычные оптические свойства кубка Ликурга обусловлены наночастицами золота и серебра, которые инкорпорированы в стеклянную основу кубка (рисунок 1).



Рисунок 1 – Кубок Ликурга (а) – в отраженном и (б) проходящем свете

С другой стороны, нанонаука начала развиваться относительно недавно. Можно выделить следующие этапы становления нанонауки как области знаний:

- 1857 г. – М. Фарадей впервые получил устойчивые коллоидные растворы золота (стабильны до сих пор!);
- 1883 г. — изобретение рулонной фотопленки компанией Kodak
- 1905 г. – А. Эйнштейн впервые использовал единицу измерения – нанометр (нм);
- 1908 г. – Г. Ми разработал теорию поглощения и рассеяния света на малых частицах, которая позволила определять размер сферических наночастиц оптическими методами;
- 1931 г. – М. Кноль и Э. Руска разработали первый просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ);

- 1974 г. – впервые термин «нанотехнология» предложен японским физиком Н. Танигучи в докладе «Об основных принципах нанотехнологии»;
- 1981 г. – Г. Биннинг, Г. Роррер разработали первый сканирующий туннельный микроскоп (СТМ);
- 1986 г. – Г. Биннинг, К. Куэйт, К. Гербер разработали первый атомно-силовой микроскоп (АСМ);
- 1993 г. – в США организована первая нанотехнологическая лаборатория;
- 2007 г. – компания Intel (США) начала выпускать процессоры, содержащие наименьший структурный элемент размером ~45 нм;
- 2010 г. – А. Гейм и К. Новоселов получили Нобелевскую премию по физике за исследование свойств графена;
- 2023 г. – А. Екимов, Л. Брюс и М. Бавенди получили Нобелевскую премию по химии за открытие квантово-размерного эффекта и разработку методов синтеза полупроводниковых квантовых точек.

Широкий интерес к нанотехнологии объясняется, по крайней мере, тремя обстоятельствами.

Во-первых, он связан с надеждами получить с ее помощью принципиально новые устройства и материалы, характеристики которых намного превосходят достигнутый сегодня уровень, что весьма важно для развития новых областей техники, биотехнологии, медицины, охраны окружающей среды, обороны и др.

Во-вторых, нанотехнология как таковая и нанонаука в целом оказались весьма широкими междисциплинарными областями, в которых сейчас работают специалисты по физике, химии, биологии, медицине, компьютерной технике, наукам о земле и др. Это открывает новые перспективы развития человеческого познания. В частности, если удастся связать молекулярную биологию с современными информационными технологиями, ожидается создание принципиально новых систем обработки информации.

В-третьих, нанопроблематика выявила много пробелов в фундаментальных и прикладных областях знания, что способствовало концентрации внимания мирового научно-технического сообщества на этих вопросах и поисках их решения.

Сейчас в мире издается свыше 10 научных журналов, посвященных исключительно нанотехнологиям и малоразмерным объектам, многие из ведущих научных журналов имеют постоянную рубрику, где публикуются статьи по нанопроблематике. К таким журналам относятся «*Nanotechnology*», «*Journal of Nanoparticles Research*», «*Nano Letters*», «*Journal of Nanoscience and Nanotechnology*», «*ACS Nano*», «*Journal of Applied Nano Materials*», «*ACS Nanoscience*», «*ACS Nano Medicine*», «*Fullerene Science and Technology*», «*Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostructures*», «*Small*», «*ChemNanoMat*» и др. В 2000 г. издательство «Academic Press» выпустило пятитомный справочник поnanostructured материалам и нанотехнологиям. В 2019 г. издательством «American Scientific Publishers» было подготовлено 3-е издание 30-томной энциклопедии «Нанонаука и

нанотехнология». Поток информации пополняется и за счет патентов и сборников трудов конференций, симпозиумов, семинаров, которых ежегодно в мире проводится 50 – 60, не говоря о локальных мероприятиях.

Термин «нанотехнология» сегодня использует практически каждый, кто работает с достаточно малыми (1000 нм и меньше) объектами. На самом деле нанотехнология это все же нечто принципиально иное. Обычно ученые работают с большими массивами атомов и молекул, которые образуют те или иные структуры естественным путем. Базовая концепция нанотехнологии, выдвинутая американским ученым Э. Дрекслером, подразумевает сознательное манипулирование атомами и молекулами, в результате которого каждая из них занимает в конечной структуре то место, которое ей определено человеком. Тогда стало бы возможным осуществить все фантастические проекты теоретиков от нанотехнологии, которые хотят не более (но и не менее), как полностью изменить отношения человека и природы. Не комментируя эти смелые высказывания, правомерность которых определяется естественными границами человеческого познания, отметим только, что, несмотря на все свои впечатляющие достижения, нанонаука и нанотехнология стоят еще в самом начале пути своего развития и внизу все еще «полным-полно места».

Сейчас мы только начинаем понимать принципы, по которым следует осуществлять конструирование и производство наноструктур и наноустройств. В идеальном варианте такие структуры должны создаваться с использованием процессов **самоорганизации вещества и самосборки** (англ. self-assembly), т. е. по принципу «снизу вверх» (англ. «bottom-up») в противоположность широко практикуемому до недавних пор подходу «сверху вниз» (англ. «top-down»), когда мелкие объекты создаются из более крупных путем измельчения. Принцип «снизу вверх» тоже может быть реализован двояко – физическим и химическим путем. В частности, химический синтез можно рассматривать как альтернативу «физической сборке» с использованием сканирующих туннельных микроскопов, которая интенсивно развивается в области супрамолекулярной химии. Прогресс в понимании процессов самоорганизации способствовал развитию так называемого **нековалентного синтеза** с образованием слабых связей (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) между молекулами и их ансамблями.

Эти процессы обеспечивают дальнейшую организацию различных межмолекулярных перемещений и создание молекулярных двигателей, в которых в качестве пусковых устройств могут быть использованы фотохимические и электрохимические реакции. Описано также выполнение и более сложных операций типа функций транзисторов, сенсоров и выходных логических устройств.

Кроме разработки принципов создания наноструктур, требуется также исследовать характеристики уже изготовленных наноустройств, поскольку опыт изготовления микроустройств ограничен моделями, работающими в диапазоне размеров больше 100 нм. Поэтому значительного прогресса в конструировании и сборке наноструктур можно ожидать только после того, как будут ясно поняты принципы, определяющие физико-химические свойства таких материалов и

объектов, и мы научимся на этой основе прогнозировать и регулировать их характеристики.

Исследования последних лет показали, насколько важны наноструктуры в различных областях науки и техники. Например, было обнаружено, что углеродные нанотрубки на порядок прочнее стали и имеют при этом в 6 раз меньший удельный вес; наночастицы способны избирательно проникать в раковые клетки и поражать их; некоторые наноструктуры могут в миллион раз повысить быстродействие ЭВМ.

В сущности, очевидно, что все природные материалы и системы состоят из нанообъектов. Полезно также понимать, что многие из давно известных нам объектов и веществ относятся к наноструктурам и наноматериалам: белки, ДНК, микроорганизмы, тонкие составляющие горных пород, аэрозоли, катализаторы, тонкие пленки. Именно в интервале наноразмеров на молекулярном уровне природа «программирует» основные характеристики веществ, явлений и процессов. Жизнь, собственно говоря, – наиболее яркий и убедительный пример успешного функционированияnanoансамблей.

Любопытным примером «естественной нанотехнологии» является своеобразный внутренний компас магнитотактических бактерий (рисунок 2).

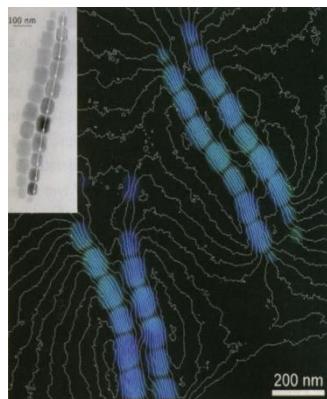


Рисунок 2 – Внутренний компас магнитотактических бактерий

Этот компас представляет собой цепочку магнитных наночастиц, размер каждой из которых соответствуетциальному магнитному домену. Под действием магнитного поля Земли эти частицы выстраиваются в цепочку внутри бактерии, заставляя ее таким образом ориентироваться вдоль силовых линий этого поля.

Наноразмерных объектов, которыми наука занималась задолго до того, как они были названы нанообъектами, довольно много. В частности, такие традиционные области научной и практической деятельности человека, как фотография и катализ, всегда были основаны именно на нанопроцессах, хотя их еще так не называли. Случайно обнаруженные нанообъекты и нанопроцессы используются во многих традиционных технологиях, однако роль их выяснена далеко не во всех случаях. Простой пример: давно известно, что добавление в каучук небольших количеств неорганических глин существенно улучшает характеристики получаемой резины. Как оказалось, нанометровые частицы глины прочно связывают концы полимерных цепочек, т. е. в этом простом процессе образуется фактически нанокомпозитный материал «резина + глина».

Такие методы получения консолидированных наноструктурных материалов, как порошковая металлургия, контролируемая кристаллизация из аморфного состояния, интенсивная пластическая деформация и технология нанесения тонких пленок и покрытий, также могут быть отнесены к нанотехнологиям.

Специфические свойства вещества в наноразмерном диапазоне и связанные с этим новые физические явления обусловлены тем, что характерные размеры элементов структуры нанообъектов лежат в диапазоне 10^{-9} – 10^{-7} м, соответствующем среднему размеру атомов и молекул в обычных материалах. С этой точки зрения следовало бы рассматривать наноструктуры в качестве **особого фазового состояния вещества**. Свойства веществ и материалов, образованных элементами наноразмерного масштаба, не определяются однозначно. Изменение характеристик связано не только с уменьшением размеров структурных элементов, но и с проявлением квантовомеханических эффектов, волновой природой процессов переноса и доминирующей ролью поверхности раздела. Управляя размером и формой наноструктур, таким материалам можно придавать совершенно новые физические характеристики, резко отличающиеся от характеристик обычных материалов. Придавая материалам и системам принципиально новые качества, нанотехнология могла бы обеспечить прогресс во всех существующих областях, от автомобилестроения и компьютерной техники до принципиально новых методов лечения, а также, возможно, привести к возникновению новых областей. Влияние нанотехнологии на жизнь и деятельность человечества в наступившем столетии можно сравнить по масштабам с влиянием антибиотиков, печатных схем и полимеров на жизнь общества в XX в. Можно с уверенностью прогнозировать, что в XXI в. нанотехнология станет стратегическим направлением науки. Это потребует фундаментальной перестройки существующих технологий промышленных производств, вызовет глубокие преобразования в организации систем энергоснабжения, вооружения, транспорта, связи, охраны окружающей среды, здравоохранения, вычислительной техники и образования.

Открывая все новые явления и процессы, относящиеся к строению вещества на атомном и молекулярном уровнях, современная наука обеспечивает огромные возможности создания материалов, устройств, структур с уникальными характеристиками. Используя наноструктуры в качестве новой физической переменной, можно значительно расширить круг применения существующих химических соединений и материалов из них. Уже сейчас перечислены только некоторые возможности применения нанотехнологий:

- новые поколения химических и биологических сенсоров с мономолекулярными покрытиями;
- наноразмерные переключатели, позволяющие увеличить память компьютеров в миллион раз;
- миниатюрные медицинские зонды, не повреждающие ткани организма;
- принципиально новые системы введения лекарств и даже генов в

живые организмы;

- керамические, полимерные, металлические материалы с наноструктурой, что значительно улучшает их механические характеристики;
- полимеры, упроченные наночастицами, что позволяет существенно уменьшить вес изготавливаемых деталей;
- наноструктурированные силикаты и полимеры, прекрасно адсорбирующие многие вещества, которые загрязняют окружающую среду.

Современные исследователи переходят от наблюдения и открытия новых явлений к конструированию и изготовлению сложных устройств на основе наноструктур, хотя в нанотехнологии все еще сложно четко отделить фундаментальные проблемы от прикладных. Уровень теоретических представлений об основных явлениях в наномасштабе пока невысок. Для полной реализации всех возможностей нанотехнологии требуются гораздо более глубокие научные знания о том, как происходят процессы молекулярной самоорганизации и каким образом могут функционировать сложные наноструктурные системы. Для обеспечения быстрого и непрерывного прогресса в этой области должен быть выработан системный подход к нанотехнологии, основанный на организации междисциплинарных исследований. Можно выделить следующие общие междисциплинарные проблемы:

- новые свойства наноструктур (особенно при комнатной температуре);
- отличие свойств «двумерных состояний» вещества (поверхностей раздела) и объемных состояний, возможности его использования в новых технологиях;
- закономерности преобразования поверхности и перегруппировки атомов в нанокристаллах и нановолокнах, получение в нанокристаллах систем типа «ядро — оболочка» с использованием методов эпитаксиального роста;
- синтез и очистка углеродных трубок с одинаковой длиной и спиральностью, воспроизводимость при изготовлении гетеропереходов в одномерных наноструктурах;
- изучение свойств и строения отдельных молекул, сложных полимеров, надмолекулярных и биологических систем;
- дальнейшее развитие техники самосборки, определение ее возможностей с учетом того, что при создании достаточно сложных устройств число ошибок может быть довольно большим;
- разработка способов экономически выгодного производства наноструктур с регулируемыми параметрами (размером, формой, составом, поверхностным состоянием), необходимыми для их применения в разнообразных устройствах.

Рассмотрим перспективы применения нанотехнологий в некоторых основных сферах человеческой деятельности и промышленности, где оно может стать всеобъемлющим.

Производство материалов

Принционально изменяются методы изготовления материалов, поскольку появляется возможность синтезировать наномасштабные элементы структуры с

точно регулируемыми размерами и составом и собирать такие элементы в более крупные структуры, обладающие уникальными свойствами и функциями. Использование наноструктур позволяет получать более легкие и прочные материалы с программируемыми характеристиками, снизить стоимость эксплуатационных устройств благодаря улучшению их качества, создавать принципиально новые устройства, основанные на новых принципах и имеющие новую архитектуру, создавать молекулярные и кластерные объекты.

Уже сейчас можно назвать много промышленно производимых и разрабатываемых материалов, поведение которых частично определяется квантовыми свойствами:

- неорганические кластеры, образованные чистыми металлами, их оксидами, карбидами и сульфидами, а также углеродом;
- молекулярные сита с точно заданным размером пор;
- углеродные нанотрубки разных диаметров и спиральности, углеродные замкнутые оболочки (фуллерены);
- пленки толщиной в несколько молекулярных слоев;
- катализаторы, наноразмерные хотя бы в одном направлении;
- материалы для электрохимических батарей с нанометровыми порами;
- материалы с высокой удельной поверхностью, используемые в качестве сорбентов или носителей катализаторов.

Основные области применения нанотехнологии в материаловедении и производстве материалов:

- изготовление наноструктурированных керамических и металлических изделий с точно определенными параметрами, т. е. изделий, не требующих дальнейшей механической обработки;
- использование наночастиц для цветной печати, превосходящей по качеству существующие способы;
- исследование процессов науглероживания поверхности стали или нанесения карбидных покрытий с наноструктурой для получения новых типов режущих инструментов и других различных применений в технике;
- изготовление на основе нанотехнологии новых типов чипов (кристаллов с электронными схемами) с более высоким уровнем сложности и функциональных характеристик;
- разработка новых стандартов измерений, пригодных для использования в нанотехнологии.

Электроника и вычислительная техника

Использование нанотехнологий в электронике и компьютерной технике имеет следующие преимущества:

- станет возможным производство экономичных наноструктурных микропроцессоров с низким энергопотреблением и значительно более высокой производительностью;
- более высокие частоты передачи и более эффективное использование частот оптического диапазона позволит не менее чем в 10 раз расширить диапазон частот и станет источником больших перемен в бизнесе, образовании,

системах вооружения, индустрии развлечений;

- создание запоминающих устройств малого размера с мультирабитным объемом памяти даст возможность в тысячи раз увеличить эффективность работы компьютеров;

- создание интегральных схем с датчиками на наноструктурах позволит обрабатывать большие объемы информации при очень низком энергопотреблении;

- совершенствование вычислительной техники, связанное с нанотехнологиями, может привести к созданию беспилотной гражданской и военной авиации, а увеличение пропускной способности каналов связи повысит быстроту и эффективность обмена информацией.

Биология и медицина

Применение наноустройств и наноструктурированных поверхностей может на порядок повысить эффективность анализа в столь трудоемкой области, как расшифровка генетических кодов. Развитие методов определения индивидуальных особенностей может привести к революции в диагностике и лечении болезней.

Кроме оптимизации назначения лекарств, нанотехнологии позволяют разработать новые методы доставки лекарств к больным органам и повысить степень их лечебного действия, создать новые биосовместимые материалы с улучшенными характеристиками, не отторгаемые организмом, а затем искусственные ткани и органы на их основе.

Развитие новых аналитических методик, пригодных для работы в нанометровом масштабе, значительно повысит эффективность исследований химических и механических свойств клетки, клеточной биологии и патологии и станет существенным дополнением к уже существующим методикам. Разработка сенсорных систем, в том числе и работающих внутри живых организмов, позволит своевременно сигнализировать о возникновении болезни. Тогда врачи смогут заниматься не столько лечением, сколько диагностикой и предупреждением болезней, а эффективность медицинского обслуживания повысится за счет развития дистанционных его форм.

Аэронавтика и космические исследования

Развитие космической техники сегодня сдерживается высокой стоимостью вывода грузов на орбиту, особенно для полетов на большие расстояния (за пределы Солнечной системы). Многие проблемы в этой области могут быть решены при использовании наноструктур, наноматериалов и наноустройств. Такие материалы особенно полезны при изготовлении легких, прочных и термостойких деталей ракет, космических станций и исследовательских зондов для дальних космических полетов. Более того, в условиях космоса (отсутствие гравитации, высокий вакуум) можно организовать исследование и даже производство таких наноструктур и наносистем, которые нельзя получить на Земле.

Очевидно, что область возможных применений нанотехнологии в космической технике очень широка, но наиболее перспективными

представляются разработка и создание:

- высококачественной и стойкой к воздействию радиации вычислительной техники с низким энергопотреблением;
- наноаппаратуры для миниатюрных космических аппаратов;
- нанодатчиков и наноэлектронных устройств для авиационной и космической техники;
- термоизоляционных и износостойких покрытий на основе наноструктурированных материалов.

Энергетика и химическая промышленность

В этих областях миниатюризация объектов является средством придать этим объектам новые свойства, которым затем можно найти самые разнообразные технические применения. Нанотехнология может в перспективе существенно повлиять на развитие методов получения, аккумулирования и эффективного использования энергии, в частности систем преобразования и аккумулирования солнечной энергии. Разработка более легких и прочных конструкционных материалов позволит решить многие проблемы транспорта. Использование низкоэнергетических химических реакций даст возможность легко разлагать ядовитые и вредные вещества, а разработка сверхмалых датчиков и устройств управления — повысить эффективность производственных процессов.

В области энергетики и химической промышленности приоритетными являются следующие направления.

1. Нефтехимическая переработка, где основной задачей всегда являлась разработка каталитических процессов с максимальной избирательностью и высоким выходом. Здесь можно добиться значительного прогресса, используя порошки катализаторов из наночастиц, обладающих высокой специфичностью к конкретным реакциям.

2. В собственно энергетике главные преобразования могут быть связаны с использованием нового класса материалов — пористых веществ с точно определенными размерами пор и высокой удельной поверхностью. Их использование в устройствах накопления энергии, химического разделения веществ или электрохимических элементах обещает резко повысить емкость устройств, скорость их перезарядки, а также возможность регулирования процессов сорбции и переноса. В будущем эти материалы приведут к созданию нового поколения высокоэффективных экологически безопасных газопоглощающих элементов, которые позволяют легко сохранять, перевозить и использовать энергоносители для различных нужд. Недавно было обнаружено, что при электрохимическом восстановлении оксида олова (II) образуется сеть нанокристаллических непрерывных агрегатов олова, что открывает возможности значительного улучшения характеристик перезаряжаемых ион-литиевых батарей. Было также показано, что применение некоторых наноструктурированных материалов, в частности, V_2O_5 , $LiCoO_2$, MnO_2 , в анодах может значительно улучшить многие характеристики батарей (емкость, срок службы, скорость перезарядки).

3. В области конструкционных материалов получены новые вещества, обладающие улучшенными эксплуатационными характеристиками, обусловленными морфологическими особенностями поверхности наноразмерных элементов структуры. Возможно, они позволяют создать материалы с высокой прочностью и ударной вязкостью для строительства и металлургии. Использование наноструктурированных твердых сплавов WC – Co позволило изготовить сверла с удвоенной износостойкостью и прочностью. Введение в бетон углеродных нановолокон или нанотрубок не только повышает его прочность, но и позволяет осуществить непрерывный контроль его структурной целостности путем измерения электропроводности. Регулирование числа, размеров и границ нанокристаллических областей в стали должно повысить ее прочность и другие характеристики. Например, из нее можно будет изготавливать более тонкие, но в то же время и более прочные трубы для распределительных газовых систем, работающих при высоких давлениях.

Охрана окружающей среды

В перспективе нанотехнологии могут сыграть значительную роль в решении проблем охраны окружающей среды. Речь идет в первую очередь об использовании наноустройств в системах исследования и контроля продуктов и отходов различных химических производств, о создании новых чистых технологий с минимальным выходом вредных отходов производства, о переработке мусора и очистке загрязненных водоемов.

Необходимо также учитывать, что наноструктурированные материалы могут сами вызывать загрязнение окружающей среды и угрожать здоровью человека. Загрязнение может быть связано и с уже существующей техникой (например, наночастицы в выхлопных газах дизельных двигателей, «горячие частицы» в радиоактивных выбросах и т. п.), и с новыми веществами и технологическими процессами.

Для выяснения природы возможных проблем в этой области необходимы междисциплинарные исследования молекулярных и наноразмерных процессов в природных системах, причем особое внимание следует уделять изучению взаимодействия органических структур с неорганическими в специфических маломасштабных процессах.

Большое количество разнообразных естественных наночастиц и наноструктурированных веществ присутствует в атмосфере, геологических породах, водной среде, биологических системах.

Можно привести много примеров природных наноструктур, которые уже сейчас активно используются и исследуются:

- цеолиты и другие пористые материалы в качестве кондиционеров в системах регулируемого водоснабжения;
- глины и цеолиты в качестве защитных материалов для хранения радиоактивных отходов;
- неорганические минеральные удобрения с регулируемым выделением железа, фосфора и других питательных веществ;
- алюмосиликаты в качестве структурирующих агентов в пищевых

продуктах (например, при получении диетических немолочных сливок), цеолиты в кормах для животных (считается, что это способствует быстрому росту свиней);

- силикагель и другие твердые осушители.

Часть этих материалов уже производится в качестве обычных промышленных товаров, однако нанотехнологии дают возможность их модификации для решения более сложных задач (например, регулируемого переноса лекарственных препаратов внутри организма, создания систем регенерации на космических станциях и в других замкнутых помещениях).

Влияние естественных наночастиц и уже используемых наноструктурированных материалов на здоровье человека систематически не изучалось. В некоторых случаях (например, при использовании кварцевых и асbestовых волокон) их вредное воздействие обнаружено, в других случаях потенциальная опасность кажется незначительной.

Следует учитывать, что аэрозоли из наноразмерных частиц постоянно участвуют в разнообразных атмосферных физико-химических процессах. Изучение динамики процессов, специфических для наноструктур в природных системах, позволит не только понять механизмы переноса и биологического усвоения веществ, но и использовать нанотехнологии для улучшения экологической обстановки. Можно надеяться, что знания в этой области значительно расширятся после появления наносенсоров и наноустройств, позволяющих регистрировать малые количества загрязняющих агентов в воздухе и воде.

Нанотехнологии уже оказали существенное влияние на многие производства, связанные с окружающей средой. Можно выделить несколько главных аспектов:

- сокращение отходов производства и повышение энергетического КПД за счет разработки новых методов катализа с использованием наноразмерных реагентов как в гомогенных, так и в гетерогенных системах;
- использование нанокомпозитных материалов с повышенной стойкостью к воздействию окружания, длительным сроком службы и минимальным воздействием на окружающую среду. На их основе можно производить небольшие легкие конструкции и устройства, характеризующиеся низким энергопотреблением;
- применение наноструктурных материалов в процессах переработки и обезвреживания отходов (окисление органических загрязнений с помощью диоксида титана, связывание атомов тяжелых металлов наномасштабными поглотителями). Во многих случаях в качестве окисляющих агентов могут быть использованы активированные излучением частицы (в растворах или аэрозолях). Не так давно было обнаружено, что наноразмерные частицы диоксида титана, подвергнутые УФ-облучению, могут очищать воздух от различных загрязнений, включая опасные вирусы, органические соединения, клетки, ядохимикаты. Наноразмерные частицы после соответствующей химической обработки- их поверхности лигандами или другими реагентами могут эффективно связывать

атомы тяжелых металлов или пассивировать загрязненные поверхности.

Предполагается, что нанотехнологии позволят так организовать производство, что в ходе его будет образовываться меньше отходов. Наноструктурированные сорбенты, мембранны и катализаторы, специально созданные для избирательного захвата ионов данного типа, помогают решать задачи очистки воды и воздуха, требования к чистоте которых постоянно возрастают, а также играют важную роль в переработке ядерных отходов.

Всем известно, что процессы, связанные с получением энергии, включая непосредственно производство электроэнергии, добычу топлива, его транспортировку и переработку, способны нанести (и наносят) непоправимый урон окружающей среде. Наносистемы могут составить основу энергетических производств на возобновляющихся источниках энергии, функционирование которых создает гораздо меньше отходов.

Таким образом, на основе наноматериалов могут быть созданы **«зеленые технологии»** во многих отраслях промышленности. В связи с этим можно выделить основные научные направления, связанные с проблемами окружающей среды:

- изучение механизмов конкретных наномасштабных процессов и возможностей их регулирования, включая осаждение и кристаллизацию белков, десорбцию загрязняющих агентов, стабилизацию коллоидных дисперсий, агрегацию мицелл, подвижность микробов, образование и подвижность наночастиц, их взаимодействие с тканями живых организмов. Необходимо тщательно изучать процессы на межфазных границах «твердое тело – жидкость», «твердое тело – газ» с участием минеральных и органических компонентов почв, биомолекул, клеток, микробов, биологических тканей, а также антропогенных источников загрязнения (например, радиоактивных веществ и тяжелых металлов);
- проведение междисциплинарных исследований, связанных с разработкой новых методов описания поверхностей, межфазных границ и других нанометровых структур, участвующих в экологических процессах (включая биологические процессы в живых организмах);
- объединение данных о роли молекулярных и наноразмерных явлений во временной эволюции мезо- и макросистем, связанных с естественными процессами или охраной окружающей среды (горные разработки, шахты, подземные водоносные слои, атмосферные явления, полярные области и др.).

Из других очевидных областей применения нанотехнологий еще можно отметить в первую очередь **национальную безопасность**, где основной интерес представляют исследования в области информационных технологий, разработка сложных систем виртуальной реальности, основанных на наноэлектронике, для подготовки персонала, исследования в области автоматики и робототехники, разработка различных датчиков химического, биологического и ядерного оружия. Очевидны также перспективы применения нанотехнологий для создания более легких и безопасных транспортных систем, разработки новых методов раскрытия преступлений, новых способов печати и защиты ценных

бумаг.

Нанотехнология является по существу наукой конструирования, что делает ее мощным инструментом преобразования всей общественной жизни. Используя природные законы и процессы, она дает возможность не только получать уже известные вещества на атомном и молекулярном уровне дисперсности, но и создавать новые, ранее не известные. В связи с этим перед человечеством возникают две важнейшие проблемы.

1. Насколько быстро люди смогут адаптироваться к достижениям новой науки?

2. Насколько мудрыми они окажутся в использовании этих достижений?

Понятно, что все социальные последствия развития нанотехнологии сейчас трудно предугадать, но можно предполагать, что это приведет к следующим переменам в общественной жизни:

- потребительские и промышленные товары станут более компактными, долговечными и качественными, появятся новые товары и продукты, не имеющие сегодня аналогов;
- медицинское обслуживание станет более дешевым и эффективным за счет применения новых дистанционных диагностических систем и лекарственных препаратов, искусственных тканей и органов, а значит, увеличится продолжительность жизни;
- с внедрением электронных чипов окружающие нас предметы станут более интеллектуальными, возникнет (собственно говоря, уже возникает) глобальная система связи, объединяющая функции телефона, телевизора, компьютера, соединяющая всех всегда и везде;
- наноэнергетика сделает мир более чистым и позволит более эффективно использовать природное топливо;
- экономика, основанная на нанотехнологиях, существенно изменит глобальную экономическую ситуацию спроса и предложения, что приведет к большому разнообразию в выборе образа жизни и занятий, в значительной мере возрастет роль познавательных процессов, при этом появятся новые возможности для чувственного и физического восприятия.

Эти изменения потребуют коренного пересмотра системы высшего и профессионально-технического образования, подготовки и переподготовки специалистов по многим научным и инженерным специальностям. Основное место в этой системе займут междисциплинарные научные исследования и учебные курсы, будут возникать новые научные дисциплины и области знания.

Проблемное поле нанохимии

Нанотехнологию можно определить как умение работать с объектами, структура которых регулируется в нанометровом масштабе, и создавать из них более крупные структуры, обладающие принципиально новой молекулярной (точнее, надмолекулярной) организацией и новыми физическими, химическими и биологическими свойствами.

Нанонаука занимается фундаментальными исследованиями свойств наноматериалов и явлений в нанометровом масштабе. Подобного рода

исследования – новый этап в развитии физики, химии, биологии, поскольку наноструктуры занимают промежуточное положение между молекулами и микроскопическими объектами (т. е. объектами микронных размеров). Они содержат поддающееся счету число атомов и ведут себя подобно хамелеонам: если рассматривать их как молекулы, то из-за своего сравнительно большого для молекул размера они проявляют своеобразные особенности поведения, а если как материалы, они обнаруживают характеристики, которые не наблюдаются у материалов, состоящих из более крупных (микронных) структур.

Мир нанообъектов – это огромный мир между индивидуальными молекулами и континуальными системами, составляющими фазу. Нанообъекты характеризуются сложной внутренней организацией, способностью к очень плотной упаковке, сильными латеральными взаимодействиями и очень высоким отношением площади поверхности к объему.

Хотя микроструктуры также слишком малы для непосредственного наблюдения и изучения, их свойства в основном описываются законами макроскопической физики. Наноструктуры фундаментально от них отличаются, поскольку их характеристики, особенно электрические и магнитные, преимущественно описываются законами квантовой физики. В определенном смысле наноструктуры можно считать особым состоянием вещества.

Исследование наноструктур в последнее десятилетие стало общим направлением для многих классических научных дисциплин: электроники, физики, химии, биологии, материаловедения. В каждой из них выработаны собственные подходы к нанонауке, поэтому интеграция знаний, полученных в различных областях исследований, представляет собой важную общенаучную задачу.

Среди проблем, общих для всех областей нанонауки, важное место занимает изучение фундаментальных свойств изолированных наноструктур. В этой области существенное значение имеют два момента:

а) свойства наноструктур и материалов, созданных на их основе, качественно меняются с изменением размера, вследствие чего возникает важная проблема нахождения закономерностей этих изменений (проблема **скейлинга**, от англ. scale – шкала, масштаб), а также сравнение данных теории и эксперимента при таких преобразованиях;

б) свойства изолированных наноструктур характеризуются значительным **статистическим разбросом**, изменяющимся во времени. Изучение природы этих изменений также очень важно.

Многие ключевые вопросы связаны со структурой, т. е. расположением атомов внутри и на поверхности нанообъектов, причем из-за малости размеров именно форма и состав поверхности могут определять их физические и химические свойства. В нанометровом масштабе относительная стабильность различных элементов структуры может изменяться в зависимости от кинетических и термодинамических факторов. Отсюда следует необходимость изучения кинетики и термодинамики фазовых переходов в наноструктурированных системах.

Для создания функционирующих ансамблей из наноструктур необходимо знать, каким образом они могут соединяться друг с другом, т. е. теоретически и экспериментально изучить различные параметры их взаимодействия (разделение и перенос заряда, туннелирование, электромагнитную, химическую и механическую связи), чтобы выяснить закономерности объединения наноструктур в ансамбли. Особое значение, как уже говорилось, имеет подход «**снизу вверх**», когда желаемая наноструктура создается из более мелких элементов путем **самосборки**. Тут мы, собственно говоря, вступаем в область химии, поскольку к самосборке, без сомнения, можно отнести как биологический, так и обычный химический синтез.

Химики всегда хорошо знали и понимали значение атомов и молекул как основных «кирпичиков», из которых построены все вещи и вещества. Развитие новых методов исследования позволило получать информацию о частицах различных элементов Периодической системы, содержащих небольшое (меньше 100) число атомов, обнаруживающих необычные, трудно предсказуемые химические свойства, совершенно отличные от свойств частиц микроскопического размера и не описываемые на уровне ранее развитых представлений. Наличие этих свойств и обуславливает интерес химиков к наночастицам. Особый интерес представляют частицы размером меньше 1 нм, обладающие чрезвычайно высокой химической активностью. Выявленные к настоящему времени закономерности позволяют говорить о некоем третьем измерении Периодической системы, понимая под этим **параметр N – число атомов в кластере**, которое можно рассматривать в качестве критического параметра, соответствующего проявлению наномасштабности.

Известно, что потенциал ионизации отдельного атома обычно вдвое превышает работу выхода электрона из макроскопической порции вещества. Проведенные недавно измерения зависимости потенциалов ионизации и сродства к электрону кластеров металлов от числа содержащихся в них атомов показали, что измеряемые величины при $N < 150 - 200$ изменяются уже не монотонно, а скачкообразно. Была также обнаружена сильная зависимость от N химической активности, магнитного момента и геометрической структуры частиц. Выявление особенностей влияния размера частицы или количества атомов в ней на физико-химические свойства и реакционную способность представляет собой одну из наиболее фундаментальных проблем современной химии.

Термин «**нанохимия**» появился в конце 1990-х гг. Это направление быстро развивается, в связи с чем его основные понятия и определения еще не вполне установились, поэтому в разных источниках возможны расхождения.

Как всякая наука, нанохимия имеет свой предмет, объекты и методы исследования. Ее можно определить как область знания, исследующую получение, свойства и реакционную способность частиц и сформированных из них ансамблей, которые, по крайней мере, в одном из направлений имеют размер менее 10 нм. Эта величина, естественно, условна, исследователи предлагают разные значения. Ясно одно – частицы с размерами, близкими к 100 нм, уместнее

рассматривать как ультрадисперсные. Этот термин давно используется в коллоидной химии, но многие из ее традиционных объектов можно отнести к наносистемам. По геометрическому признаку их можно разделить на три группы.

1. **Трехмерные** (объемные) наночастицы, у которых все три размера (d_1 , d_2 , d_3) находятся в наноинтервале. К этому типу относятся также коллоидные растворы (золи), микроэмulsionи, зародышевые частицы, образующиеся при фазовых превращениях первого рода (кристаллы, капли, газовые пузырьки), сферические мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных и неводных средах.

2. **Двумерные** наносистемы (тонкие пленки и слои), у которых только один размер (толщина) находится в нанодиапазоне, а два других могут быть сколь угодно велики. Сюда относятся также тонкие жидкие пленки, адсорбированные моно- и полислои на поверхности раздела фаз (в том числе пленки Ленгмюра – Блоджетт), двумерные пластинчатые мицеллы ПАВ.

3. **Одномерные** наночастицы, у которых поперечные размеры находятся в наноинтервале, а длина может быть сколь угодно велика. Это тонкие волокна, очень тонкие капилляры и поры, цилиндрические мицеллы ПАВ, нанотрубки. Сюда же относится и линия смачивания или линия трехфазного контакта, разделяющая твердое тело, жидкость и газ.

В настоящее время в нанохимии идет накопление экспериментального материала и развитие теоретических представлений. В соответствии с традицией можно было бы рассматривать отдельно теоретические и прикладные направления. Однако современные темпы развития научных исследований стирают грани и сроки между открытием и его практическим использованием. Это характерно как дляnanoнауки в целом, так и для нанохимии в частности. Еще раз отметим и такую общую черту, как **междисциплинарность**, поскольку здесь подходы и методы химии, физики, биологии и материаловедения тесно переплетаются. Это выражается, с одной стороны, в развитии и использовании различных **физических методов исследования**, особенно таких, которые позволяют не только определять размеры частиц, но и исследовать динамику их свойств во время химических реакций. С другой стороны, в области синтеза наноструктур огромный интерес представляют такие **биологические объекты**, как ДНК, которые могут быть присоединены к самым разным структурам, в том числе и неорганическим, включая металлические наночастицы, углеродные нанотрубки, кремниевые поверхности и др. Таким образом, биологические структуры могут быть использованы как поверхностные детекторы для организации связывания органических и неорганических блоков. Фактически это позволит применять для создания новых материалов принципы создания сложных функциональных систем, свойственные живой природе.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал содержит много примеров **необычных химических реакций** с участием кластеров и наночастиц большого числа элементов Периодической системы. Однако их описание требует серьезной модификации представлений, развитых

для систем, включающих тысячи и миллионы атомов. Исследования в области нанохимии открывают возможность формирования новых парадигм синтеза веществ с необычными, ранее не известными свойствами.

Можно выделить два важных аспекта. Один из них связан с пониманием особенностей химических свойств и реакционной способности частиц, состоящих из небольшого числа атомов. Изучение их фактически закладывает **фундаментальные основы нанохимии**. Другой аспект состоит в применении нанохимии для получения, модификации, стабилизации изолированных наночастиц и направленной их самосборки в более сложные структуры, подобно тому, как атомы соединяются в молекулы. При этом основное внимание должно уделяться изменению свойств получаемых структур в результате направленного регулирования размера и формы исходных частиц, а также тому, насколько велики потери индивидуальных свойств наночастиц при формировании из них материалов и коллоидных систем.

Мы уже несколько раз упоминали слово «наночастица», однако определения не давали. Пока не сформировалось четкое отличие между терминами «кластер», «наночастица», «квантовая точка». В целом термин «кластер» чаще используют для частиц, включающих небольшое число атомов, «наночастица» — для более крупных агрегатов, обычно при описании свойств металлов и углерода, «квантовая точка» — при описании частиц полупроводников (хотя встречается и при рассмотрении металлических кластеров), где квантовые ограничения движения носителей зарядов или экситонов влияют на их свойства. При этом, если квантовые ограничения действуют в одном направлении, то это поверхность, состоящая из **квантовых ям** (quantum wells), или **квантовых пластин** (quantum plates), в двух — **квантовая нить**, или **квантовая проволока** (quantum wire), или **квантовый стержень** (quantum rod), в трех — **квантовая точка** (quantum dot).

Примем следующее определение. **Кластер** — это группа из небольшого (счетного) переменного числа взаимодействующих частиц (атомов, молекул, ионов). Нижняя граница очевидна — это два, верхняя граница не отчетлива, но ясно, что она должна находиться в той области, где добавление еще одного атома уже не изменяет свойств кластера. В этой области и заканчивается переход количества в качество. Большая часть изменений, существенных для химика, заканчивается при 10^3 частиц в группе. Обычно различают свободные и стабилизированные кластеры, в последнем случае кластер имеет сложный состав и в его структуре можно выделить **тело кластера** (т. е. собственно группу взаимодействующих частиц рассматриваемого типа) и **стабилизирующие элементы**, например оболочку из лигандов. Многообразие кластеров бесконечно. Они бывают нейтральные и заряженные (ионные и ионно-молекулярные); они образуются в газах (например, в расширяющихся сверхзвуковых, атомно-молекулярных пучках), в каналах цеолитов, в жидкостях (включая жидкий гелий), на твердых поверхностях, в твердых матрицах и т. д. Огромно их значение в химическом материаловедении, химическом анализе и диагностике, в процессах испарения, кристаллизации, где они являются

предшественниками новой фазы (протофаза). Однако наибольший интерес связан с химией этих частиц, их реакционной способностью, катализитическими возможностями и прямым использованием в науке о материалах.

Наночастицам, особенно металлическим, посвящено огромное количество работ. Одно из наиболее полных, но не бесспорных, на наш взгляд, определений этого понятия звучит так: металлическая наночастица – это находящийся в среде из легких атомов объект сфероидальной формы, состоящий из 10 – 1000 атомов, имеющий диаметр 1 – 10 нм и соотношение между количеством поверхностных частиц и частиц в объеме, равное и больше единицы ($N_{\text{пов}}/N_{\text{объем}} > 1$). Рассмотрим составляющие этого определения более подробно.

На первом месте в нем стоит **среда**. Это связано с тем, что понятие дисперсности неотделимо от понятия среды диспергирования, всякое диспергирование происходит в среде и любая дисперсионная система состоит из двух фаз – дисперской фазы и дисперсионной среды. Для частиц микроразмеров (и более крупных) вопросы их взаимодействия со средой и стабилизации – предмет исследования коллоидной химии. Один и тот же металл в зависимости от среды может давать коллоидные растворы (диаметр частиц от долей микрометра до 10 нм), гидрозоли (диаметр 1 – 0,01 мкм), аэрозоли (диаметр порядка 1 мкм), магнитные жидкости (диаметр 0,3 – 3 мкм). Для всех этих систем энергия взаимодействия «частица – среда» находится на уровне ван-дер-ваальсовых сил или слабых химических связей. Для частиц наноразмера резко возрастает поверхностная энергия и, следовательно, роль среды становится определяющей. Поэтому говорить о наночастицах без упоминания среды, в которой они находятся, вряд ли целесообразно.

Наночастицы, диспергированные в газовой фазе, в аргоновой или метановой матрице, в полимере, в матрице другого металла, в полостях цеолита, будут обладать разными свойствами.

До сих пор речь шла о частице, находящейся в среде, когда среда со всех сторон окружает частицу и ее влияние изотропно (однородно). Иная картина наблюдается в случае, если частица находится **на поверхности** твердого тела, будь то гладкая поверхность монокристалла или высокоразвитая поверхность традиционных катализитических носителей. Здесь влияние среды асимметрично, что не может не отразиться на строении и свойствах наночастицы. Хорошо организованная поверхность монокристалла оказывает **структурообразующее влияние** на растущую на ней частицу (**эффект репликации**). Часто первые два слоя атомов, непосредственно примыкающие к поверхности, повторяют ее строение, при этом форма наночастицы на поверхности меняется: чаще всего она оказывается несферической. Известны примеры, когда конденсация паров металла в одних и тех же условиях на разные типы граней одного и того же кристалла дает частицы, различающиеся по форме и строению.

В связи со сказанным уточним понятие **«матрица»**. Вnanoхимии этот термин употребляется в двух смыслах. Во-первых, это структурированная каким-либо образом среда, в которой закреплены частицы, т. е. «носитель» или «держатель» частиц. Во-вторых, матрица определяет и задает свойства растущей

в ней или на ней частицы или структуры за счет эффекта репликации. Последнее используется в так называемом матричном или темплатном синтезе (от англ. template — образец, шаблон), о котором мы подробнее поговорим позже.

Для наночастиц доля поверхностных атомов соизмерима (или даже больше) с числом атомов в объеме частицы. Для сферической частицы доля поверхностных атомов от общего числа атомов определяется простым выражением: $s = 4/N^{1/3}$. При $N = 10^3$ их доля $s = 0,4$. С ростом N эта величина быстро уменьшается и уже при $N = 10^6$ составляет всего 0,04. Из-за избыточной поверхностной энергии общая энергия наночастиц такова, что они способны эффективно взаимодействовать с любыми химическими соединениями, включая инертные газы. В этом смысле справедливо утверждение, что для наночастиц не существует инертной среды.

Глубина взаимодействия со средой определяется двумя основными факторами: размером частиц (и соответственно долей поверхностной энергии в общей энергии частицы) и природой металла (характеристические параметры энергия атомизации, работа выхода электрона, потенциал ионизации).

В обычной лабораторной практике внешней средой наночастиц чаще всего является воздух. Поэтому сорбция кислорода воздуха на поверхности наночастиц с последующим более глубоким взаимодействием — один из наиболее часто реализуемых процессов пассивации наночастиц. Доказательств такого взаимодействия пока немного, и вот почему. Из химии молекулярных кластерных соединений известно, что кислород какmonoатомный лиганд может координировать сразу четыре атома металла на плоской или слегка изогнутой поверхности металлического остова (так называемый $\mu_4\text{-O}$). В рамках такой модели взаимодействия кислорода с наночастицей можно заключить, что для частицы, состоящей примерно из 450 атомов, требуется всего лишь 60 атомов кислорода, чтобы закрыть всю поверхность связями $M\text{-O}$. Ясно, что существующими методами пока не удается надежно определить наличие такой monoатомной пленки из легкого кислорода на поверхности более тяжелой частицы металла.

С наночастицами также легко взаимодействуют оксиды углерода, вода, этилен и другие углеводороды. Таким образом, на поверхности наночастиц всегда имеется оболочка из легких атомов. По существу, это то же, что лигандная оболочка молекулярных кластеров, но взаимодействие ее с металлическим ядром ослаблено. Однако даже такого слабого взаимодействия достаточно, чтобы снизить высокую химическую активность частиц и препятствовать их мгновенной агломерации.

Другой отличительный признак наночастицы — ограничение по размеру или по числу атомов в частице. Оно определяется, прежде всего, соотношением числа поверхностных и внутренних атомов. Закономерности изменения физических свойств для наночастиц принципиально иные, чем для частиц большего размера. В большинстве случаев граница лежит в области $N = 10^3$, если рассматривать всю совокупность свойств и физических параметров металлических частиц. При $N > 10^3$ атомов этот комплекс свойств не отличается

от свойств компактного металла, хотя если взять какое-то одно конкретное свойство или параметр, то отличие может сохраняться и при $N \gg 10^3$. И наоборот, для наночастиц с $N < 10^3$ вся совокупность свойств обязательно будет отличаться от свойств массивного металла, но для определенной наночастицы какое-то одно конкретное свойство или параметр может сохраняться таким же, как и у массивного металла.

В вакууме или изотропной среде наночастица принимает **сферическую форму**, соответствующую минимуму потенциальной энергии. При осаждении на поверхности подложки можно получать частицы как сферической, так и полиэдрической формы, при этом превращение сфера \leftrightarrow полиэдр требует небольших энергетических затрат. Например, для золота такой переход может произойти при непродолжительном действии пучка электронов электронного микроскопа.

Для описания строения наночастиц предложено несколько моделей.

Луковичная модель – это насливание атомных концентрических слоев в сферической частице. Число слоев для частиц указанных выше размеров невелико (7 – 10). Материалы, состоящие из таких частиц, как правило, рентгеноаморфны.

Модель сферической частицы с зачатками признаков кристаллической упаковки. На рентгенограммах таких частиц присутствует, как правило, один размытый пик из набора, характерного для данной кристаллической модификации.

Металлополиэдр – типичным примером являются гигантские кластеры платины, палладия и золота.

Кластерная модель – частица состоит из нескольких небольших металлополиэдров, связанных мостиковыми лигандами из более легких атомов.

Теория электронного строения наночастиц была создана японским ученым К. Кубо в 1962 г. Основное отличие электронного строения наночастиц от строения соответствующих компактных металлов состоит в дискретности одноэлектронных уровней. От кластерных молекул они отличаются тем, что у них отсутствует энергетическая щель (HOMO – LUMO separation), т. е. разница энергии между высшей заселенной молекулярной орбиталью (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) и низшей незаселенной (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital). У полупроводниковых частиц она, естественно, есть.

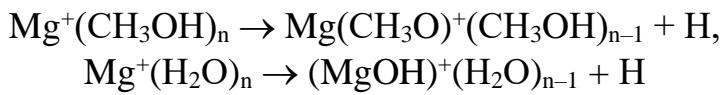
Вnanoхимии можно выделить близкие, но не тождественные понятия «наночастица» и «нанореактор». В нанореакторах реагенты пространственно организованы. Простейшие **нанореакторы** – это слабо связанные комплексы атомов, радикалов, ионов, молекул, в которых партнерыдерживаются межмолекулярными невалентными взаимодействиями. Существует и большое число нанореакторов иной природы, масштаба и молекулярного порядка: комплексы, кристаллосольваты, наногидраты (например, метана), соединения включения, макромолекулы, полости цеолитов и других пористых сред. В нанореакторах изменяются молекулярная динамика реагентов, механизм и скорость химических превращений, рК кислот и оснований, локальные заряды и

их распределение, энергия ионизации и сродство к электрону, конформации и реакционная способность, появляются новые принудительные реакции и другие аномалии.

Интерес к таким системам очень велик, и выделилась даже особая область нанохимии, которая занимается созданием замкнутых или полузамкнутыхnano- и микрореакторов. Разработаны методы получения полимеров, в которых три четверти объема заняты монодисперсными пустыми сферами с регулируемым объемом в пределах от десяти до тысячи нанометров. Созданы «**молекулярные вазы**» — каликсарены, способные обратимо захватывать молекулы и высвобождать их в зависимости от растворителя или pH среды, одномерные нанореакторы — пустые трубчатые силиконовые волокна. В качестве нанореакторов используются старые объекты коллоидной химии — **мицеллы**, а также мегамолекулы **дендримеров**.

Недавно синтезированы новые оригинальные квазидвумерные нанореакторы — жесткие графитоподобные плоскости, соединенные гибкими мостиками-колоннами из алкильных цепочек (C_{10} , C_{16} и др.). Обратимое сжатие или расширение межплоскостного пространства можно стимулировать конформационными переходами в алкильных цепочках — от свернутой в клубок конформации до вытянутой цепочки. Эти изменения можно регулировать путем наполнения растворителем, т. е. система подобна гармошке или сокращающемуся мускулу, и таким образом ее можно рассматривать как идеально обратимую механохимическую молекулярную машину.

Понятие «наночастица» и «нанореактор» не равнозначны. Можно сказать, что первое характеризует размерный параметр, второе — функцию наночастицы. Так, кластер железа почти полностью теряет свои специфические свойства и приближается к металлическому железу при числе атомов в кластере $N = 15$. При $N > 15$ он остается кластером (наночастицей), но теряет функции нанореактора, в котором свойства являются функцией размера. Следовательно, данный кластер демонстрирует свои размерные эффекты и ведет себя как нанореактор при $N < 15$, а при > 15 — как малогабаритный реакционный сосуд без размерных аномалий в реакционной способности. Еще пример: в одновалентных кластерах магния и кальция с $(H_2O)_n$ и $(CH_3OH)_n$ перенос электрона и восстановление водорода по реакциям



происходит только при $6 \leq N \leq 15$ и нигде больше.

Нанопустоты в различных пористых материалах можно считать нанореакторами до тех пор, пока свойства заключенных в них реагентов (рК, энергия ионизации, конформация) и свойства реакционных систем (константа скорости, молекулярная динамика, способность к принудительным реакциям и др.) зависят от размера пустот. Когда эта зависимость исчезает, нанопустоты становятся всего лишь наноразмерными контейнерами, в которых захваченные частицы ведут себя так же, как и в неограниченном объеме.

Конечно, нетождественность понятий «нанореактор» и «наночастица» не

всегда очевидна. Но они важны для осознания двух сторон размерного эффекта: как чисто масштабного, пространственного, так и физико-химического явления, когда от размера зависят и свойства частиц. Как раз вторая сторона наиболее значима в нанохимии.

Необходимо отметить, что применительно к наночастицам макроскопическое понятие фазы или твердого и жидкого состояний на основе представлений о наличии или отсутствии дальнего порядка взаимодействия теряет смысл, поскольку размеры наночастицы сопоставимы с областями ближнего порядка в жидкости. В связи с этим неясно, что понимать под жидким состоянием агрегатов, состоящих из ограниченного числа атомов, какие критерии могут характеризовать внутричастичные фазовые переходы. В настоящее время обычные представления химии, такие как «состав — свойства», «структура — функция», дополняются понятиями **размера и самоорганизации**. Тем не менее, однозначного ответа на вопрос о связи размера частицы с ее свойствами пока еще нет.

Изучение различных свойств обособленных наночастиц составляет одно из направлений нанохимии. Другое направление связано с изучением расположения элементов внутри структуры, формируемой из наночастиц. При этом относительная стабильность отдельных частей этой структуры может зависеть от изменения термодинамических и кинетических параметров, т. е. для наноструктур характерно наличие флюктуаций.

Стремление минимизировать поверхностную энергию является движущей силой **агломерации наночастиц**. В идеале при отсутствии помех наночастицы объединяются с образованием ультрадисперсных порошков, представляющих, по существу, разновидность компактного металла. Известны случаи, когда при быстром освобождении частиц от среды происходило их мгновенное компактирование, иногда с предплавлением и образованием слитка. Но, как правило, имеются кинетические препятствия слипанию частиц в компактный материал. Чаще всего таким препятствием является тончайший (моноатомный) слой из легких атомов, и сближение взаимодействующих частиц заканчивается на равновесном расстоянии 3,5 – 4 нм. В результате образуются вторичные частицы, которые могут достигать значительных размеров, при этом многие свойства индивидуальных наночастиц сохраняются. Объединение частиц в объеме и на плоскости довольно сильно различается. В первом случае трехмерная диффузия приводит к образованию компактных объемных вторичных частиц, во втором – объединение носит ярко выраженный фрактальный характер.

Говоря об объединении частиц, мы будем встречаться с такими понятиями, как нанокристалл, наноструктура, наносистема, Нанокомпозит. Основу всех этих объектов составляют индивидуальные наночастицы. **Наноструктуру** можно определить как совокупность частиц определенного размера с наличием функциональных связей между ними. В **нанокристаллических материалах** теми или иными способами (обычно физическими) нарушена гомогенность и имеются наноразмерные области, разделенные прослойками иной структуры и

часто иного состава. **Нанокомпозиты** – это объекты, в которых наночастицы настолько плотно упакованы вместе в макроскопический образец, что межчастичные взаимодействия становятся сильными и маскируют свойства отдельной частицы.

Итак, **наночастицы** размером менее 10 нм являются системами, обладающими избыточной энергией и высокой химической активностью. Частицы размером меньше 1 нм без энергии активации вступают в процессы агрегации, ведущие к образованию более крупных наночастиц металлов, в реакции с другими химическими соединениями, в результате которых получаются новые вещества с новыми необычными свойствами. Наночастицы можно рассматривать как специфические псевдомолекулы, отличающиеся от истинных молекул непостоянством состава, как новый объект, занимающий место между молекулярными кластерными соединениями с одной стороны и традиционными ультрадисперсными порошками – с другой. По аналогии с органическими макромолекулами здесь тоже можно говорить об организации вещества по схеме «остов (радикал, макрорадикал) – функциональные группы». **Остов** (понятие из химии твердого тела) – непрерывная система межатомных связей (цепь, сеть, каркас), которая является наиболее общей характеристикой природы вещества. Тип строения и свойства вещества (в нашем случае наночастицы) определяются строением остова. С этой точки зрения наночастицы можно рассматривать как обычные объекты химии, содержащие определенные функциональные группы, способные к тем или иным химическим превращениям. В то же время ясно, что твердое вещество, как бы ни были малы его частицы, ведет себя иначе, чем низкомолекулярный реагент.

Перейдем далее к рассмотрению **нанообъектов с квантовыми ограничениями** – уже упомянутых выше квантовых ям, нитей, точек. Квантовые точки – наноструктуры с трехмерным квантовым ограничением. Отдельные образцы квантовых точек получают, вырезая из многослойной пленки электронным лучом (Electron beam induced selective etching and deposition) столбики с основанием 10×10 нм. Квантовые точки называют также **искусственными атомами** (artificial atoms) или **суператомами**, хотя их размер достигает нескольких нанометров и состоят они из тысяч настоящих атомов. Такое название эти частицы получили потому, что в них движение электронов ограничено в трех направлениях и энергетический спектр полностью дискретный, как в атоме. Подобно настоящим атомам, квантовые точки могут содержать один или несколько свободных электронов. Если это один электрон, то это как бы искусственный атом водорода, два – искусственный атом гелия и т. д.

Искусственные атомы (суператомы) представляют собой ядро диаметром 1 – 2 нм, окруженное оболочкой, равной по толщине длине волны де Бройля в данном веществе. Например, для арсенида галлия, излюбленного объекта изучения в химии твердого тела и химии полупроводников, она составляет примерно 20 нм. Ядро должно состоять из широкозонного полупроводника, например AlAs, легированного донором или акцептором электронов, а оболочка – из более узкозонного, например GaAs, имеющего сравнительно большое сродство к электрону. Благодаря существованию гетероперехода AlAs/GaAs доноры в ядре ионизируются и отдают свои электроны оболочке. В результате этого и возникает атомоподобная структура – суператом или антисуператом (если ядро легировано акцептором электрона) (рисунок 3).

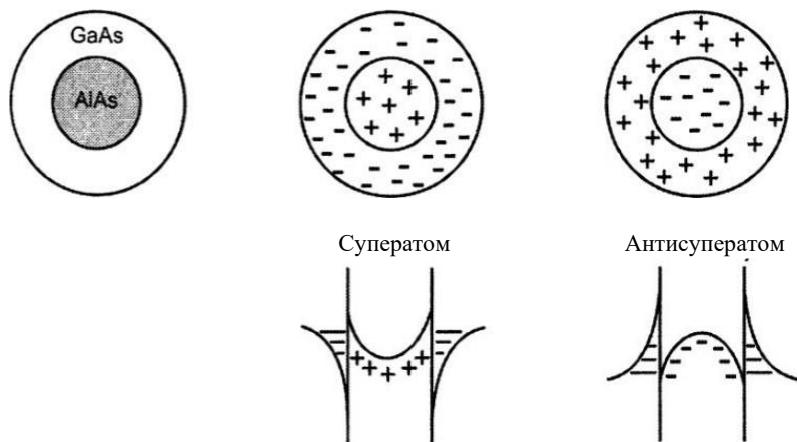


Рисунок 3 – Схема суператомов и антисуператомов

Структура, построенная из суператомов, будет представлять собой химическое соединение искусственных элементов. Еще одно понятие, с которым мы будем встречаться в областиnanoхимии, – сверхрешетка (superlattice), или сверхрешетка. Это надмолекулярное соединение, имеющее многослойную периодическую структуру. Сверхрешетка состоит из ряда пар достаточно тонких слоев двух различных веществ, имеющих точно заданную толщину. Пара таких слоев образует период сверхрешетки. Эти структуры замечательны тем, что они обладают искусственно созданным периодическим потенциалом, накладывающимся на естественный периодический потенциал кристалла, а следовательно, искусственным электронным строением. Сверхрешетка, построенная из полупроводниковых слоев, толщина которых соизмерима с длиной волны де Бройля в данном веществе, представляет собой квантовую структуру с одномерным квантовым ограничением – систему квантовых ям.

На этом мы завершим наше краткое знакомство с терминологией нанообъектов и займемся рассмотрением их свойств, которые, как мы уже отметили, весьма существенно отличаются от свойств массивного (**bulk**) вещества или вещества в компактном состоянии. Причины этого отличия и связанные с ними размерные эффекты и станут предметом наших дальнейших бесед.

1.1.2 Особые свойства вещества в наносостоянии. Внутренний и внешний размерный эффект

Мы уже знаем, что нанообъекты весьма малы: размеры их лежат в интервале $1 - 10^6$ атомов на частицу. Эти величины соизмеримы с некоторыми **характеристическими физическими параметрами**, имеющими размерность длины (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, длина волны элементарных возбуждений де Броиля). Вследствие этого в соответствующих свойствах системы (магнитных, электронных, оптических и др.) наблюдаются определенные аномалии, т. е. возникают размерные эффекты.

Размерные эффекты

Условие возникновения размерных эффектов таково: размер объекта по одному, двум или трем направлениям соизмерим с **характеристическим физическим параметром**, имеющим размерность длины.

Собственно говоря, нанохимия – это и есть наука о размерных эффектах и их носителях (наночастицах и нанореакторах). Размерные эффекты настолько разнообразны и неожиданы, что общее решение проблемы их описания пока отсутствует. Частные вопросы решаются успешно методами квантовой химии и молекулярной динамики, которые могут многое объяснить, но не предсказать.

Причины появления размерных эффектов следующие.

1. Соизмеримость количества поверхностных и объемных атомов создает нескомпенсированность межатомных потенциалов. Отсюда нетождественность атомных, молекулярных, ионных кластеров при одинаковом размере и плотности атомов, «магические числа» в кластерах, возможность существования разных кристаллических решеток в одном кластере (так называемые кентавры) и др.

2. Кластер или любая наночастица – это потенциальный ящик для захваченных электронов, стенки ящика – поверхность кластера, где имеет место резкий скачок электростатического кулоновского потенциала. Наличие этого потенциала приводит к тому, что энергетические состояния электронов могут принимать только определенные значения, которые отличаются от состояний в макроскопических безграничных системах и зависят от размера потенциального ящика, т. е. размера частицы. Это проявляется в электронных спектрах, в потенциале ионизации сродстве к электрону, в термодинамической и кинетической стабильности, в магнетизме и реакционной способности. Наночастицы так же индивидуальны, как и молекулы; их свойства есть функции не только природы вещества частицы, но и размера. В нанообъектах электроны демонстрируют свои **квантовые свойства** – электронные стоячие волны, свободный и коррелированный пробег электронов и др.

Обычно различают два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, связанный со специфическими изменениями в объемных и химических свойствах частицы, и внешний, являющийся размерно-зависимым ответом на действие внешних сил, не связанным с внутренним эффектом.

Внутренний размерный эффект обусловлен электронными и структурными свойствами кластеров, такими, как химическая активность, потенциал

ионизации, энергия связи между атомами в частицах, кристаллографическая структура.

Наиболее изучены **электронные свойства металлических частиц**. Для них можно отметить следующие основные особенности.

1. В зависимости от числа атомов N кластер может иметь различную структуру – линейную, двумерную, трехмерную, причем для $N > 10$ трехмерные кристаллы более стабильны. Среди трехмерных структур встречаются такие, которые не характерны для массивных металлов: тетраэдр, квадратная пирамида, пятиугольная пирамида, треугольная бипирамида, икосаэдр. Икосаэдрические структуры имеют небольшие кластеры палладия и никеля, а для серебра и меди предпочтительны гранецентрированные кубические.

2. Для частиц, состоящих из десятков и сотен атомов, существует **проблема равновесной формы**. Наиболее стабильны, т. е. равновесны, частицы, содержащие определенные числа атомов, которые принято называть магическими.

Существуют два набора таких чисел. Один близок к совокупности чисел $2n^2$ электронов (n – главное квантовое число) в замкнутой (полностью закрытой) электронной оболочке. Этот набор характерен для кластеров щелочных металлов (натрия и калия) и состоит из следующих чисел: 2, 8, 20, 40, 50, 98, 138, 196, 260, 344, 440, 558.

Другой набор магических чисел определяется плотностью упаковки. Внутри объемного кристалла атомы имеют оптимальную химическую связь со всеми соседними атомами. Если число атомов в частице меньше 13, реализуется только такая плотная упаковка, в которой каждый атом является поверхностным. При N больше 13 в кластере возникают два вида атомов – внутренние и поверхностные. При $N=13$ один внутренний атом координирует вокруг себя еще 12 с образованием икосаэдра – правильного двадцатигранника с 12 вершинами и 30 ребрами. Каждая его грань представляет собой правильный треугольник, в вершине которого сходятся пять граней (рисунок 4).

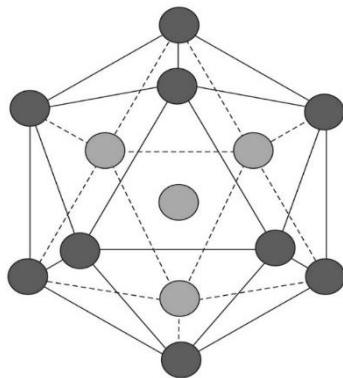


Рисунок 4 – Икосаэдрическая структура из 13 частиц

Если это кластер оболочечного строения, то он состоит из полностью упакованных слоев вокруг центрального атома, т. е. вокруг этих тринадцати наращиваются следующие, а число атомов в слое определяется совокупностью чисел $10m^2 + 2$ (m – число слоев).

Повышенная стабильность частиц в этом случае связана с тем, что такая

плотноупакованная структура обеспечивает образование максимального числа связей «металл – металл» и тем самым – минимальную поверхностную энергию системы. Этот ряд магических чисел характерен для кластеров переходных металлов.

3. **Энергия связи в кластере** в расчете на один атом меньше, чем в кристалле, но увеличивается с ростом N . Средняя длина связи в кубических и октаэдрических кристаллах с $N > 50$ не очень сильно отличается от значения в макрокристаллах. Но, как правило, в кластерах металлов наблюдается уменьшение межатомных расстояний по сравнению с компактными металлами.

Уменьшение средней длины связи (постоянной решетки) рассчитано для никеля, предсказано для палладия, для платины определено экспериментально. Изменение постоянной решетки в зависимости от размера должно сказываться на химической активности наночастиц, поскольку для реагирующих систем диффузия между частицами и межатомные расстояния имеют не меньшее значение, чем размер частиц или ее морфология.

4. **Потенциал ионизации** кластера больше работы выхода электрона и уменьшается с увеличением размера кластера, приближаясь к работе выхода электрона для массивного металла, т. е. работа выхода зависит от дисперсности металла.

5. Для кластеров меди, серебра, золота, никеля обнаружено, что **заселенность d-орбиталей** возрастает с увеличением N , приближаясь к массивному металлу.

6. При увеличении размеров кластера уровни отдельных атомов группируются в зоны и **ширина d-зоны** возрастает с увеличением размера кластера, а **ширина запрещенной зоны** уменьшается. Для каждого металла размер кристалла, при котором обнаруживаются характерные электронные свойства объемного металла, индивидуален.

Можно приблизенно оценить размер образца (минимальное количество твердого тела), которое еще сохраняет предельные свойства массивного металла. Кристаллы меньшего размера эти свойства существенно изменяют или утрачивают. Некоторые экспериментальные данные позволяют полагать, что наиболее вероятное значение этого размера $r_{\text{rp}} = 3 - 4$ нм. Этому значению соответствует минимум на кривой изменения свободной энергии системы ΔG (рисунок 5).

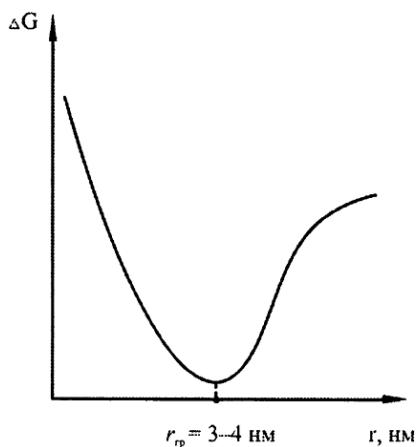


Рисунок 5 – Изменение свободной энергии системы в зависимости от размера

Наличие минимума свободной энергии означает, что при $r < r_{\text{гр}}$ (точнее, N меньше некоторого определенного граничного значения $N_{\text{гр}}$, так как число атомов в частице имеет большее значение, чем ее геометрический размер) частицы имеют повышенную удельную энергию, вызванную дефицитом массы.

Область размера, в которой проявляется тот или иной размерный эффект, зависит от природы рассматриваемого свойства. Если оно определяется короткодействующими силами, то достаточно 10 атомов в каждом направлении, чтобы объект в отношении рассматриваемого свойства стал весьма близким к бесконечному кристаллу. Если оно определяется дальнодействующими силами, то влияние размера сохраняется даже для весьма больших частиц (100 – 1000 нм).

Наиболее широко размерные эффекты изучены для металлов, в меньшей степени для ионных кристаллов. В гетерогенных системах размерные эффекты зависят от дополнительных факторов: химической природы компонентов гетерогенной смеси, морфологии частиц, пространственного распределения компонентов в композите и межфазного поверхностного взаимодействия.

Рассмотрим ряд примеров того, как меняются свойства вещества при переходе в область наноразмера.

Температура плавления

Снижение температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) вещества в высокодисперсном состоянии по сравнению с массивным образцом, по-видимому, один из первых размерных эффектов, привлекших внимание исследователей. С уменьшением размера частицы температура плавления может понизиться на несколько сотен градусов, а для золота при переходе от компактного металла к частицам диаметром 2 нм она уменьшается на 1000 °C.

Такое уменьшение температуры плавления отражается и на химической активности металла. В последнее время для золота обнаружена аномально высокая реакционная способность его наноразмерных частиц, а в обычном состоянии золото весьма неохотно участвует в химических превращениях. Наночастицы золота, напротив, каталитически активны в реакциях низкотемпературного горения, окисления углеводородов, гидрирования ненасыщенных органических соединений, восстановления оксидов азота.

Зависимость температуры плавления от размера частиц рассматривается на

основе двух подходов, один из которых использует представления термодинамики, другой – представления о колебаниях атомов.

С позиций **термодинамики** переход из твердого состояния в жидкое с повышением температуры начинается с появления на поверхности частицы бесконечно малого жидкого слоя, когда ее ядро еще остается твердым. Подобное плавление обусловлено поверхностным натяжением, ограничивающим взаимодействия «жидкость – твердое тело» и изменяющим энергию системы. Используют две феноменологические модели. Первая модель рассматривает равновесие в системе, образованной твердой частицей, жидкой частицей той же массы и их насыщенным паром. Вторая предполагает предварительное образование жидкого слоя вокруг частицы и рассматривает равновесие такой системы в присутствии паровой фазы. Обе модели согласуются с экспериментальными данными.

С точки зрения **колебательной теории** зависимость температуры плавления частиц от размеров объясняется на основе критериев, предложенных Ф. А. Линдеманом еще в начале XX в. Согласно этим представлениям, кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов в нем (δ) становится больше межатомных расстояний (α):

$$\delta/\alpha \geq \text{const}, \delta \approx 0,1 \alpha^2.$$

Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний атомов, при некотором ее значении T они становятся настолько большими, что разрушают кристаллическую решетку и твердое тело начинает плавиться. Атомы поверхности связаны слабее (а для наночастиц их доля весьма велика), что приводит к большим амплитудам колебаний, чем в объеме частицы. Этот эффект описывается с помощью параметра α :

$$\alpha = \delta_s / \delta_v$$

(δ_s и δ_v) – смещение атомов на поверхности и внутри частицы соответственно).

Обычно α принимает значения от 2 до 4. Доля поверхностных атомов в сферических частицах размером ~ 3 нм достигает 50 % и их колебания сильно влияют на критерий Линдемана. Для описания эффекта понижения $T_{\text{пл}}$ наночастиц предложено следующее уравнение:

$$T_{\text{пл}}(r) / T_{\text{пл}}(\alpha) = \exp [-(\alpha - 1)(r / 3d - 1)^{-1}]$$

($T_{\text{пл}}(r)$ и $T_{\text{пл}}(\alpha)$ – температура плавления нанокристалла радиусом r и компактного металла, соответственно; d – высота монослоя атомов в кристаллической структуре).

Это уравнение можно использовать для предсказания понижения температуры плавления нанокристаллов, если известен параметр α , который обычно определяется из экспериментальных данных.

Иногда наночастицы состоят из двух металлов. В таких случаях точка плавления частицы может как понижаться, так и повышаться по сравнению с компактным материалом. Например, если нанокристаллический индий включен в железо, температура плавления наночастиц понижается, а если в алюминий – повышается.

Важно отметить, что приведенное выше уравнение может описывать и повышение $T_{\text{пп}}$ наночастиц при уменьшении их размера, если значение $\alpha < 1$. В соответствии с равенством ($\alpha = \delta_s / \delta_v$ это имеет место, если амплитуда колебаний атомов на поверхности меньше, чем в объеме наночастицы, что наблюдается в случае сильного взаимодействия атомов, расположенных на поверхности, с материалом матрицы).

Стоит отметить, что опыты по влиянию размера частиц металла на температуру плавления проводили в высоком вакууме без стабилизирующих агентов. Для нанохимии не меньший, а, может быть, и больший интерес представляет вопрос о влиянии на температуру плавления размера частиц металла, стабилизированного различными лигандами. Он почти не изучен.

Магнитные свойства

Как известно, магнитные свойства вещества обусловлены орбитальным движением электронов и движением атомных ядер. Влияние ядерных магнитных моментов значительно слабее. Поскольку электронная структура наночастиц существенно зависит от размера, их магнитное поведение также будет зависеть от него.

Вспомним основные параметры, характеризующие магнитные свойства. Все вещества взаимодействуют с магнитным полем, втягиваясь в него (ферро- и парамагнетики) или выталкиваясь (диамагнетики). Приложение **магнитного поля H** приводит к **намагничиванию** образца M , которое можно измерить. Ферромагнитные материалы в отсутствие внешнего поля характеризуются остаточной намагниченностью M_r . Коэрцитивная сила H_c характеризует силу противоположного поля, необходимую для снижения намагниченности до нуля.

Минимизация энергии достигается, если макроскопические ферромагнитные материалы разделены на домены из параллельных магнитных моментов. Внутри домена моменты ориентированы параллельно, в соседних доменах они обычно антипараллельны. Граница между доменами называется **доменной стеной** или **стеной Блоха**. Когда размер частицы меньше некоторой критической величины, деление на домены энергетически невыгодно и ферромагнитная частица становится практически однодоменной. Этот размер различен для разных материалов и составляет обычно десятки нанометров (например, 14 нм для железа и 170 нм для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Доменная структура зависит и от температуры и при определенном ее значении (**температура Кюри**) исчезает. Таким образом, здесь мы видим, что уменьшение размера частицы в некотором смысле действует эквивалентно повышению температуры.

В поведении малых частиц большую роль играют тепловые флуктуации. В нулевом магнитном поле необходимо преодолеть потенциальный барьер ΔE , чтобы изменить направление вектора намагниченности однодоменной частицы. Высота этого барьера пропорциональна объему частицы V :

$$\Delta E = KV$$

Когда размер частицы уменьшается, ΔE становится сравнимой по величине с тепловой энергией kT (k – постоянная Больцмана). В этом случае энергетический барьер не может больше препятствовать изменению направления намагниченности во время наблюдения из-за тепловых флюктуаций, и это изменение происходит очень легко. Такие частицы называют **суперпарамагнитными**. Коэрцитивная сила H_c в случае суперпарамагнитных частиц равна нулю, так как тепловые флюктуации не позволяют существовать стабильному намагничиванию. При охлаждении частиц энергия тепловых флюктуаций уменьшается и при определенной температуре свободное движение магнитных векторов блокируется, снова наблюдается анизотропия намагниченности и переход от суперпарамагнетизма к ферромагнетизму. Эта температура называется блокирующей и зависит от объема частицы и константы анизотропии. Зависимость коэрцитивной силы (H_c) от диаметра частицы (D) показана на рисунок 6.

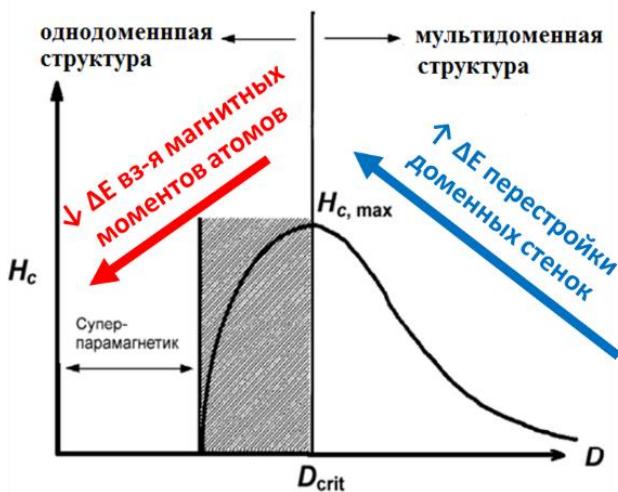


Рисунок 6 – Зависимость магнитных свойств от размера частиц

Когда частица достаточно велика, чтобы поддерживать мультидоменную структуру, изменение направления вектора намагниченности достигается посредством движения доменных стен. Это происходит довольно легко, следовательно, намагниченность низкая. В однодоменной частице направление вектора намагниченности может происходить при когерентном повороте спинов, что приводит к большей коэрцитивной силе таких частиц по сравнению с многодоменными (максимум на кривой при D_{crit}). При дальнейшем уменьшении размера коэрцитивная сила падает из-за возрастания роли тепловых флюктуаций, что приводит к суперпарамагнетизму с $H_c = 0$. Суперпарамагнитные частицы меняют вектор намагниченности практически мгновенно.

Таким образом, магнитная наночастица представляет собой однодоменный магнит. Если концентрация таких частиц в образце высока, магнитные моменты индивидуальных частиц могут взаимодействовать между собой, и это взаимодействие заметно влияет на магнитное поведение образца. В частности, для дву- и трехмерных структур наблюдается повышение блокирующей температуры и очень резкий скачкообразный переход от суперпарамагнитного к ферромагнитному поведению при уменьшении размера частиц (**магнитный фазовый переход I рода**). Это наблюдали, например, у нанокластеров и

нанонитей на основе оксидов железа.

Суперпарамагнетизм относится к числу наиболее изученных явлений. Представляют также интерес эффекты магнитного квантового туннелирования и гигантского магнетосопротивления.

Особое внимание ученых привлекает сейчас эффект гигантского магнетосопротивления (ГМС). Он заключается в огромном уменьшении (порядка 1000 %) сопротивления кластерного материала или слоистой структуры при помещении его в магнитное поле, в то время как магнетосопротивление массивного образца изменяется незначительно. Эффект открыт в 1988 г. группой А. Ферта и впервые наблюдался в системе, состоящей из чередующихся нанослоев железа и хрома. С тех пор этот эффект наблюдали при изучении магнитных свойств различных металлических и оксидных наносистем, причем механизм возникновения ГМС у нанокристаллических металлов и оксидов металлов различен.

В наносистеме, состоящей из проводящей металлической матрицы и магнитных кластеров, происходит рассеяние электронов проводимости металлической матрицы на магнитных моментах кластеров. При наложении магнитного поля на образец направление магнитных моментов изменяется, следовательно, изменяется их взаимодействие с электронами проводимости, соответственно изменяется проводимость.

Величина эффекта определяется соотношением между длиной свободного пробега электронов (l) и расстоянием между соседними магнитными кластерами. Если длина свободного пробега велика, то электрон претерпевает многочисленные акты рассеяния прежде, чем вступает во взаимодействие с магнитным кластером (при этом направления магнитного момента кластера не влияют на электронное рассеяние и ГМС отсутствует). Если же длина свободного пробега достаточно мала, магнитные кластеры могут участвовать в переколяционных процессах матрицы и сильно взаимодействовать друг с другом, следовательно, ГМС исчезает. Таким образом, существует оптимальный размер кластеров, при котором он наблюдается, и этот размер зависит от длины свободного пробега электронов в данном веществе.

Для объяснения возникновения ГМС используют **двуточковую модель**. Согласно этой модели, в разориентированной системе рассеивание электронов на магнитном моменте кластера эквивалентно в двух направлениях, например вверх и вниз. В упорядоченной с помощью магнитного поля системе одно из направлений, а именно вдоль поля, обладает меньшим сопротивлением. Изменение сопротивления ($\Delta\rho$) коррелирует с изменением размера магнитного кластера (d):

$$\Delta\rho \sim 1/d.$$

Еще более значительный эффект (уменьшение сопротивления на несколько порядков) наблюдается для перовскитных структур мanganитов. Здесь ГМС наблюдается не во всей области температур, а только вблизи фазового перехода из полупроводникового в металлическое соединение за счет появления флюктуирующих наноразмерных областей, обладающих ферромагнитной

упорядоченностью. При температуре ниже температуры фазового перехода ферромагнитные нанообласти отсутствуют, а при высоких температурах отсутствует металлическая электропроводность, следовательно, при этих температурах ГМС исчезает.

Благодаря **магнитно-резистентному эффекту** электрический ток в пленке немагнитного металла или туннельный ток в полупроводниковой пленке зависят не только от управляющих электрических потенциалов, но и от магнитного поля, созданного ферромагнитными слоями и внешним полем (примеры такой зависимости приведены на рисунок 7).

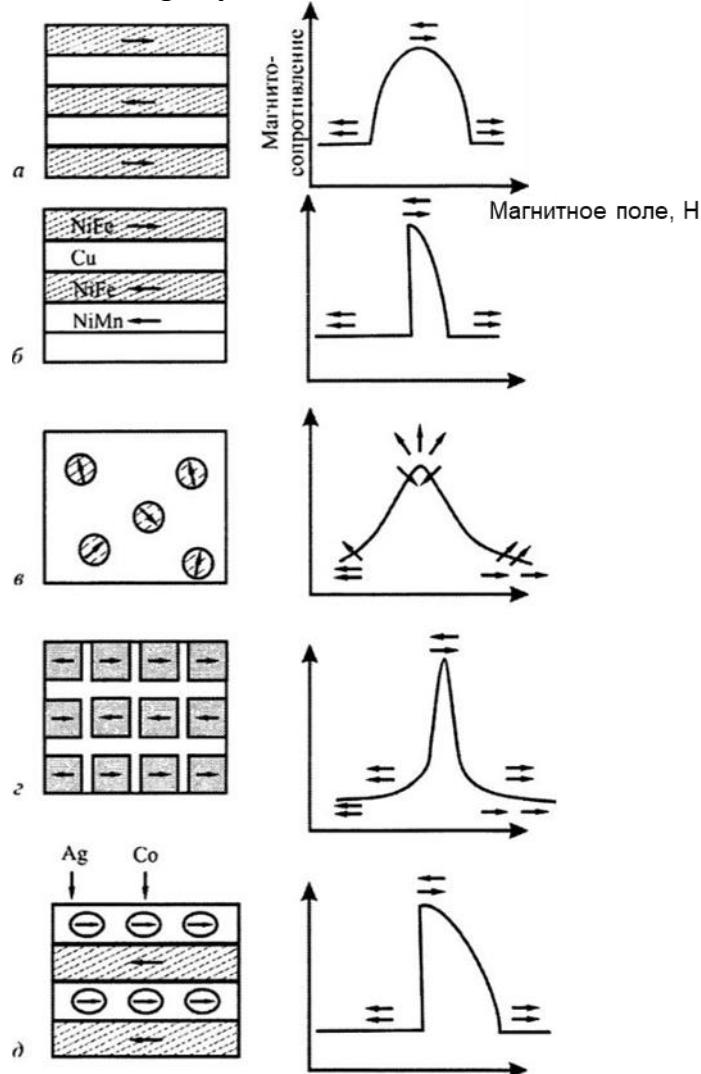


Рисунок 7 – Зависимость магнитосопротивления от напряженности внешнего поля для мультислоя с антиферромагнитной связью (а), спинового затвора (б), зернистого сплава (в), мультислоя с прерывистыми магнитными слоями (г), гибридной структуры, включающей кластеры и слои (д)

Это обстоятельство многократно умножает способы контроля и управления электрическими токами как путем выбора ферромагнитных пленок (с разной намагниченностью), так и путем изменения параметров внешнего магнитного поля.

На основе подобных структур интенсивно развивается новое направление «спинtronика» – спиновая электроника. В отличие от классической

электроники, которая управляет движением электронов и дырок с помощью потенциалов – смещающих и запирающих, она управляет как зарядами, так и спинами. В ней работают два управляющих фактора – электрические потенциалы и магнитные поля. Это позволяет создать гибкую и многопараметрическую систему контроля электрических токов.

В 1991 г. исследователями фирмы IBM было показано, что структуры с эффектом ГМС (их еще называют **спиновыми затворами**) могут быть получены достаточно простым способом и использоваться для регистрации очень слабых магнитных полей, что открыло возможность их практического применения в считающих головках дисководов магнитных дисков. Уже начинается разработка спин-зависимого полевого транзистора, спин-зависимого светодиода, спиновых туннельных диодов и оптических переключателей в частотном диапазоне терагерц, спиновых модуляторов, кодирующих устройств и декодеров, спин-зависимых сенсоров и элементов компьютерной и коммуникационной памяти.

Для диамагнитных веществ (например, теллура) при переводе их в наноразмерные состояния диамагнетизм уменьшается. Для оксидных наноструктур интересным аспектом магнитного поведения является возможность существования поверхностного пара- и ферромагнетизма на диамагнитной матрице. Эффект возникает, например, благодаря регибридизации орбиталей в суперструктурах и образованию на поверхности намагниченных двумерных областей.

Электрические свойства

Как мы уже говорили, в наноразмерных системах движение электронов может быть ограничено в одном, двух и трех измерениях. Следствием этого является **квантование энергии системы**, причем в случае наноструктур имеет место сильная зависимость возникающих уровней энергии от размеров и формы элементов структуры.

Характер совокупности этих уровней и определяет **энергетический спектр** системы и электронный отклик на внешние электромагнитные возбуждения. Поскольку число атомов в наносистемах ограничено, их **электронная структура** является переходной между дискретными уровнями энергии свободных атомов и непрерывными энергетическими зонами объемного металла, т. е. спектр энергетических уровней нанометровых частиц должен быть более похож на спектр большой молекулы, чем на спектр объемного твердого тела. Электронные уровни атомов в крупной металлической частице расположены достаточно близко друг к другу, в результате чего они перекрываются и образуют энергетические полосы (рисунок 8).

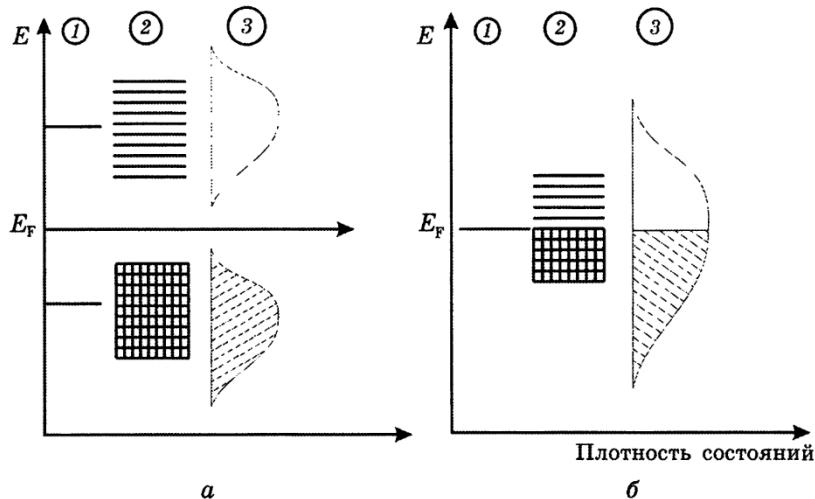


Рисунок 8 – Схема энергетических уровней для атомов (1), малых частиц (2) и массивных образцов (3) полупроводников (а) и металлов (б)

Для оценки расстояния между соседними энергетическими уровнями (ΔE) было предложено выражение

$$\Delta E = E_F / N,$$

где E_F – энергия уровня Ферми; N – число атомов в частице металла.

Оценка по этой формуле максимального размера металлической частицы, при котором можно ожидать изменения электронных свойств, дает значение ~ 2 нм. По-видимому, это и есть тот критический размер, при котором происходят существенные изменения электронных свойств металлических наночастиц, что и было подтверждено экспериментально. Было обнаружено, что в диапазоне размеров $2 - 5$ нм свойства изменяются настолько радикально, что можно говорить о переходе металл – диэлектрик. У полупроводниковых частиц фундаментальную роль играет запрещенная зона (E_g , energy band gap). Ограничение длины свободного пробега электронов в кластерах небольшого размера, а также наличие межклusterных границ определяет новые электрические свойства наносистем. Например, наблюдается переход металлов и полупроводников в непроводящее состояние. Такой переход связан, во-первых, с понижением плотности носителей заряда из-за ограничения длины волны электрона и появления электронных дискретных уровней, а во-вторых, с уменьшением проводимости из-за рассеяния электронов на межфазных границах.

Квантование заряда становится заметным при экстремально малой электрической емкости. Электрическая емкость наноструктуры в целом пропорциональна ее линейным размерам. При их уменьшении емкость может стать столь мала, что энергия, необходимая для того, чтобы зарядить частицу на единицу заряда, превышает термодинамически возможную. В этом случае транспорт заряда через частицу блокируется – возникает эффект, называемый **кулоновской блокадой**. Эффект наблюдается у наночастиц и полупроводников и металлов, но в последнем случае без квантового аспекта, поскольку у наночастиц металлов расстояние между энергетическими уровнями слишком мало, чтобы его можно было обнаружить экспериментально. Тем не менее в последнее время наночастицы металлов также используют как объекты для

изучения переноса электронов через точечные контакты.

Для контактов между частицами обнаружена нелинейность вольтамперных характеристик и при малых напряжениях – подавление тока. Изучают и туннелирование электронов через отдельные частицы. Наблюдаемые аномальные вольтамперные характеристики связывают с тем, что электрон, перескакивая с частицы на электрод, изменяет ее заряд на величину заряда электрона и повышает электростатическую энергию на $\Delta E = e^2/C$ (C – емкость частицы). Чтобы электрон мог перескочить (туннелировать) с частицы на электрод, его энергия должна превышать ΔE . Чтобы сообщить электрону такую энергию, на электроды подается достаточно высокое напряжение. В экспериментах с одиночными частицами на вольтамперных характеристиках обнаруживается ряд скачков. В промежутках между скачками заряд частицы не меняется и составляет e^- , $2e^-$, $3e^-$ и т. д. При этом проводимость системы «электрод — наночастица» обнаруживает ряд периодически расположенных максимумов (рисунок 9).

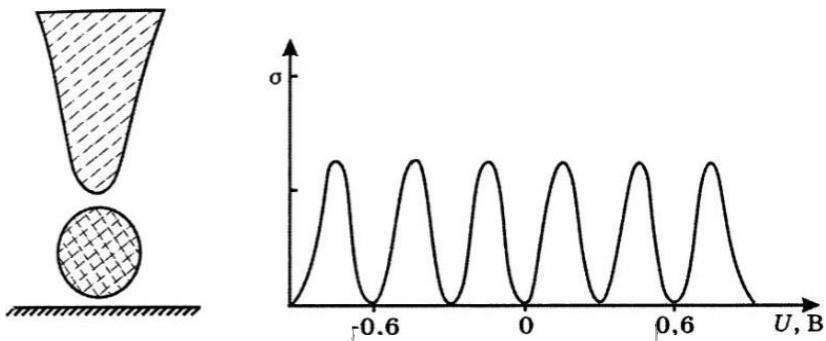


Рисунок 9 – Изменение вольтамперных характеристик системы «электрод — наночастица»

Оптические свойства

Особые **оптические свойства** наночастиц, как и электрические, обусловлены эффектами, связанными с ограничением длины свободного пробега электрона и с появлением дискретных энергетических уровней, что меняет правила отбора для оптических переходов.

Например, в массивном кремнии электронные переходы между возбужденным состоянием зоны проводимости и основным состоянием валентной зоны запрещены. Возможен только безызлучательный переход с участием фононов. В нанокристаллическом кремнии такие переходы также сохраняются, но их вклад незначителен. Для него более характерны излучательные экситонные переходы.

Экситон – это квазичастица, возникающая при электронном возбуждении кристалла. Она представляет собой слабосвязанную пару электрон – дырка. Согласно принципу де Броиля, такой частице соответствует длина волны возбуждения, распространяющегося в системе

$$\lambda = h/mv,$$

где h – квант действия.

Отсюда можно вычислить длину волны, характерную для любой частицы, а для любой волны возбуждения определить некую частицу, обладающую массой

т. Одной из важных характеристик экситона является время жизни, а оно в наноструктурах заметно возрастает. Это обеспечивает появление экситонных спектров (т. е. спектров с резкими линейчатыми компонентами в противоположность спектрам массивных твердых тел со слабыми и широкими полосами) вплоть до комнатных температур.

Рассмотрим кратко наиболее интересные оптические эффекты, характерные для полупроводников и металлических наночастиц. Размерные оптические эффекты в полупроводящих нанокристаллах, размер которых меньше боровского радиуса экситона (квантовых точек), особенно впечатляют. Минимальная энергия, необходимая для того, чтобы создать в квантовой точке электронно-дырочную пару (экситон), определяется величиной ее энергетической щели E_g . Свет с энергией ниже E_g не может быть поглощен квантовой точкой. Так как ширина энергетической щели зависит от размера частицы, набор пиков поглощения также зависит от него (рисунок 10, а).

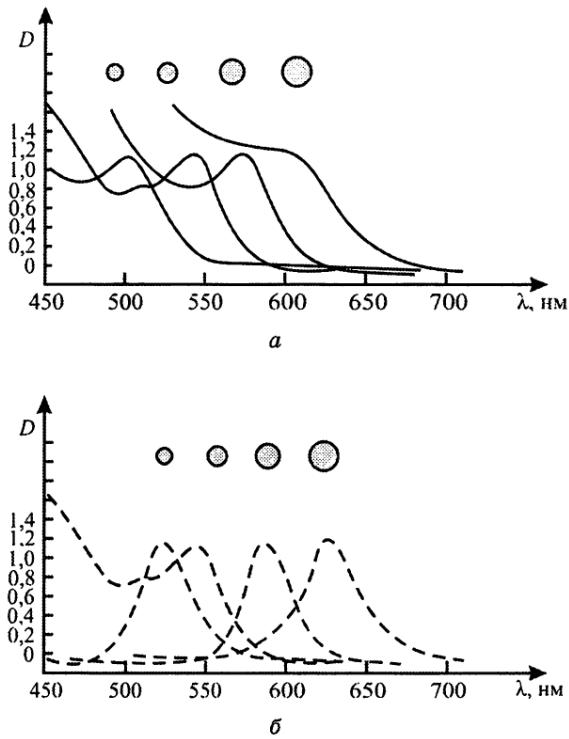


Рисунок 10 – Зависимость спектров поглощения (а) и люминесценции (б) от размера полупроводниковых наночастиц (на примере CdSe)

Экситоны имеют определенное время жизни из-за рекомбинации электронно-дырочной пары. В квантовой точке энергия, которая должна высвобождаться при аннигиляции экситона, слишком велика, чтобы рассеяться в виде вибрационных колебаний решетки. Она высвобождается в виде испускания фотонов. Излучательный распад с испусканием фотонов, или **люминесценция**, — наиболее вероятный канал сброса энергии в квантовых точках. По мере уменьшения размера кластера рекомбинационная люминесценция сдвигается в коротковолновую спектральную область, т. е. область более высоких энергий. Длина волны люминесценции больше длины волны поглощенного света и также зависит от размера частицы. Яркий пример – нанокристаллы CdSe в оболочке из одного-двух монослоев ZnS. При дискретном

увеличении размера внутреннего ядра CdSe с 2,3 до 5,5 нм яркая голубая люминесценция меняет цвет на зеленый, желтый, оранжевый и, наконец, на ярко-красный (рисунок 10, б). Сдвиг между самым низким по энергии пиком в спектре поглощения и соответствующим ему пиком люминесценции называется Стоксов сдвиг.

Таким образом, в широкозонных полупроводниковых нанокристаллах при электронном возбуждении образуются слабосвязанные пары электрон – дырка (экситоны). В этом случае квантоворазмерный эффект ярко проявляется в следующих изменениях оптических спектров:

- 1) при уменьшении размера частиц увеличивается энергия максимума полосы поглощения;
- 2) растет интенсивность экситонного пика;
- 3) спектр люминесценции сдвигается в коротковолновую область;
- 4) общий вид спектра становится похожим на спектры отдельных макромолекул.

Спектры поглощения малых металлических частиц характеризуются интенсивной широкой полосой, отсутствующей у массивных образцов. Эта полоса связана с коллективным возбуждением электронов проводимости (или как еще говорят, с поверхностными плазмонами) и ее наличие в области видимого спектра приводит к уникальной цветовой гамме дисперсий частиц металлов.

Природа плазмонного поглощения заключается в следующем. Под действием электрического поля падающего излучения электроны проводимости в частице смещаются относительно положительно заряженного остова. Смещение носит коллективный характер, т. е. движение электронов согласовано по фазе. В результате смещения возникает сила, стремящаяся возвратить электроны в положение равновесия, а величина ее пропорциональна величине смещения (как для типичного осциллятора), поэтому логично говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в частице. Если эта частота совпадает с частотой внешнего поля, наблюдается **резонансный эффект**. Описание коллективного движения электронов в рамках квантовой механики и приводит к понятию элементарных возбуждений – **плазмонов**. Они обладают энергией $\hbar\omega_0$ (ω_0 – собственная частота коллективных колебаний, \hbar – постоянная Планка). Время жизни плазмонов мало – около десятка фемтосекунд ($1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$).

Оптические свойства плазмонных наночастиц хорошо описываются в рамках **теории Ми**, созданной еще в начале XX в. Теория рассматривает оптические свойства сферических металлических частиц в диэлектрической среде на основе классической электродинамики. Отклик частицы описывается с помощью уравнений Максвелла и соответствующих граничных условий. В рамках теории Ми также возникает оптический резонанс (резонанс Ми), связанный с коллективным возбуждением плазмы электронов. Свойства вещества частицы в эту теорию в явном виде не входят, а описываются с помощью комплексной диэлектрической проницаемости, как в случае объемных

твердых тел.

Согласно теории Ми, начиная с некоторого размера частиц (сопоставимого с 0,1 длины волны излучения) положение и ширина полосы поглощения перестают зависеть от размера частиц. Однако в экспериментах с частицами, диаметр которых меньше $0,1\lambda$, установлено наличие сильного сдвига резонанса и уширение полосы с уменьшением размера частиц. Было предположено, что для малых частиц существенную роль должны играть столкновения электронов с поверхностью частиц. Эта гипотеза позволяет объяснять спектры относительно больших частиц (для золота, например, это 3 нм), но не частиц меньшего размера. Ясно, что классические представления о свободных электронах в случае малых частиц не работают, и необходимо принимать во внимание **квантовые размерные эффекты**.

Однако до сих пор не удается однозначно идентифицировать эти эффекты при изучении оптических свойств малых металлических частиц, хотя в других свойствах они наблюдаются (в частности, в изменении проводимости отдельных частиц). Возможно, это связано с использованием в экспериментах ансамблей частиц, различающихся по размеру и форме (проблема монодисперсности). Наличие распределения частиц по размерам приводит обычно к уширению полосы поглощения или ее структурированию (появлению нескольких максимумов), если в системе есть четко отличающиеся по размеру фракции частиц. Структурирование полосы происходит также при изменении формы частиц (переход, например, от сферических к эллипсоидальным) или уменьшении расстояния между частицами и их агрегации. Заметное влияние на вид спектра оказывает наличие на частицах оболочки иной природы или взаимодействия с матрицей. В этих случаях уравнение Ми корректируют с учетом изменившихся параметров.

Таким образом, теория Ми, несмотря на свой почтенный возраст, позволяет при соответствующей модификации параметров описать почти все имеющиеся экспериментальные данные по спектрам поглощения (за исключением области очень малых размеров).

В теории Ми и других расчетных подходах принимается, что частицы имеют правильную форму и гладкую поверхность. На практике это условие не всегда выполняется: кластеры, осажденные на подложку, представляют собой деформированные сфериоиды, атомы на поверхности частиц могут находиться в положениях с различными координационными числами, в том числе и достаточно низкими, что означает наличие очень малых (на атомном уровне) шероховатостей. В результате появляются новые каналы поглощения света частицами.

Эксперименты и теоретические расчеты показали, что состояние поверхности частицы действительно важно для поглощения света. Электронные резонансы, локализованные в поверхностном слое, перекрываются с поверхностными плазмонами, возбуждаются с очень большой скоростью и играют существенную роль в поглощении света.

Ансамбли наночастиц обнаруживают нелинейные оптические свойства, в

которых проявляются вторичные коллективные эффекты, обусловленные взаимодействием возбужденных частиц. Так, наблюдалось аномальное усиление гиперрелеевского рассеяния на наночастицах золота. При изучении влияния больших доз излучения на наночастицы серебра установлено наличие предельного порога пропускания, т. е. наблюдалось увеличение коэффициента поглощения света дисперсией из-за нелинейных эффектов.

Показано, что интенсивность усиленного поверхностного комбинационного рассеяния (SERS – surface enhanced Raman scattering) возрастает из-за участия в процессе ансамблей частиц на поверхности, причем этот эффект зависит от формы, размера и состава частиц (эксперименты проводились с наночастицами золота и серебра).

Таким образом, мы видим, что наночастицы металлов имеют **уникальные оптические свойства**. Но сами по себе уникальные оптические свойства и аномальные оптические явления – область интересов физиков. Химика обычно интересует другое: как эти явления связаны со свойствами объекта химического исследования и какую информацию о них дают. В общем случае взаимодействие кластеров с фотонами не только ведет к электронному или колебательному возбуждению, но и может вызвать процессы разложения или даже испарения кластеров. Если же этого не произошло и взаимодействие зарегистрировано спектроскопически, то оптический спектр дает информацию об электронной структуре малых металлических частиц, т. е. сведения фундаментального характера. В частности, его изучение позволяет проследить изменение электронных свойств при переходе от массивных образцов к малым кластерам.

С практической точки зрения спектр несет информацию о размере, форме, состоянии поверхности частиц, распределении их по размерам и др. При этом следует отметить, что оптические свойства наночастиц могут меняться при разнообразных воздействиях на систему (введение стабилизирующих и дестабилизирующих добавок, изменение температуры, воздействия излучения), т. е. спектр будет содержать информацию и об этих изменениях. В целом можно сказать, что задача интерпретации спектров поглощения решается весьма успешно, если известны указанные выше характеристики частиц (размер, форма и др.) и среда, в которой они находятся.

Решение обратной задачи: определение, например, размера частиц из спектра – в общем случае пока не найдено. Тем не менее имеется ряд эмпирических данных о связи размера частиц с длиной волны поглощения. Появились работы, в которых на основе сочетания сканирующей электронной микроскопии и электронной спектроскопии найдена зависимость ширины пика плазмона от размера частицы. Пример такой зависимости для серебра приведен на рисунке 11.

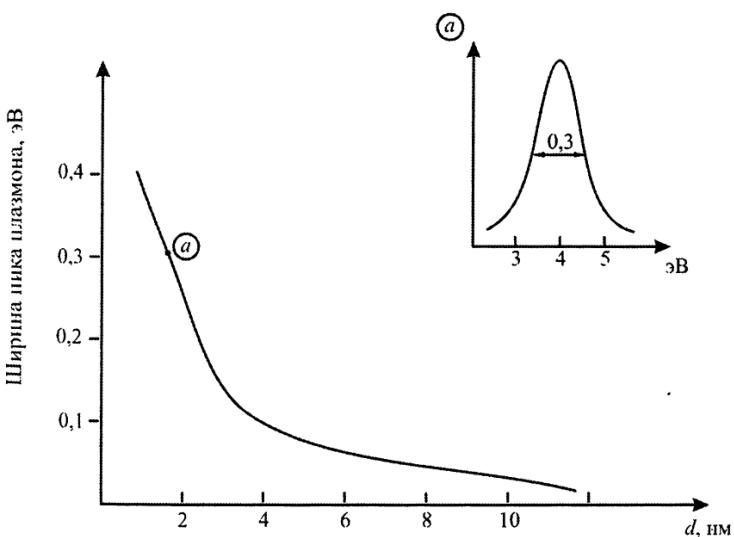


Рисунок 11 – Зависимость ширины пика плазмона от размера металлической наночастицы

Уникальные оптические свойства наночастиц используют для создания оптических фильтров, пленок, меток биомакромолекул, обратимых фоточувствительных монохромных стекол, оптических переключателей, оптических ловушек, а также для поверхностного усиления спектров комбинационного рассеяния света.

Все, о чем мы говорили до сих пор, скорее относится к явлениям физическим, нежели химическим. Перейдем к рассмотрению размерных эффектов в химии.

Размерные эффекты в химии

Размерные эффекты в химии – это явления, выражающиеся в качественном изменении химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества. Систематическое исследование химических размерных эффектов еще только начинается и в перспективе должно дать не только новые знания в свойствах нанообъектов, но и явиться одним из инструментов выяснения точного механизма гетерогенных реакций. Выявление закономерностей, управляющих активностью частиц размером ~ 1 нм и меньше – одна из основных проблем современной нанохимии. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что число атомов в частице, несомненно, более фундаментальная характеристика, чем сам по себе геометрический размер. В первом приближении можно сравнивать реакционную способность компактных веществ, малых частиц и атомно-молекулярных кластеров. Пока влияние размера частиц на активность в химических процессах не прослеживалось в сопоставимых условиях. Для металлических частиц это связано с тем, что размер их трудно регулировать, он часто определяется способом синтеза и плохо воспроизводится. Наиболее активно ведутся исследования реакций в газовой фазе; реакции частиц различного размера в жидкой и твердой фазах почти не изучены. В настоящее время реакции с участием наночастиц в разных фазах реально приходится рассматривать как различные области нанохимии. В жидкой фазе изучение влияния размера на химические свойства осложняется следующими обстоятельствами.

1. Частицы металлов, как правило, состоят из металлического ядра и стабилизирующей лигандной оболочки. При изучении реакционной способности таких частиц естественным образом встает вопрос о степени влияния на активность частицы ее ядра и оболочки, разделить это влияние удается только в особых случаях.

2. Пока не удается полностью адекватно описывать химические превращения стехиометрическими уравнениями.

Систематические исследования химических реакций с участием наночастиц в различных фазах в сочетании с квантовохимическими расчетами высокого уровня позволяют перейти от фрагментарного объяснения влияния количества атомов в частице на ее активность к созданию общей теории связи размера с химическими свойствами.

Изучение физических и химических свойств наночастиц металлов свидетельствует об определенной периодичности этих свойств в зависимости от числа атомов в частице, ее формы и способа организации. В этой связи предпринимаются попытки создания электронной и геометрической таблицы кластеров и наночастиц по аналогии с Периодической системой элементов Менделеева. Например, для кластеров натрия показано, что частицы Na_3 , Na_9 , Na_{19} являются одновалентными, Na_7 и Na_{17} галогеноподобны и обладают повышенной активностью, кластеры с закрытыми электронными оболочками Na_2 , Na_8 , Na_{18} , Na_{20} имеют наименьшую активность. Для кластеров натрия, содержащих несколько тысяч атомов, также обнаруживается определенная периодичность в стабильности частиц. При $N < 1500$ преобладает упаковка в закрытые оболочки, подобные инертным газам. Определенные проблемы в рассмотрении химических свойств наночастиц связаны с тем, что взаимодействие каждой частицы с окружающими имеет свою специфику, поэтому в исследовании фундаментальных свойств таких частиц основное внимание приходится уделять качественному изменению свойств частицы в зависимости от размера. Свойства изолированных наночастиц обладают значительным статистическим разбросом, который может изменяться во времени и тоже нуждается в изучении.

Зависимость химической активности частиц от размера может быть связана с изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбирующими реагентом, корреляцией между геометрической структурой частицы и структурой электронной оболочки лиганда, симметрией граничных орбиталей металлической частицы относительно орбиталей адсорбируемой молекулы. Существенно и влияние поверхности, на которой находится частица. Это влияние сказывается в изменении локализации элементов и изменении структуры частицы и особенно характерно для реакций газ – твердое тело, для каталитических и сенсорных процессов, реакций низкотемпературной конденсации. С проблемой установления зависимости химических свойств от размера участвующих в реакции частиц связано выявление закономерностей формирования **наномасштабных твердых фаз** в процессах кристаллизации. В этой области еще недостаточно развиты представления о том, сколько атомов

того или иного элемента необходимо для самопроизвольного возникновения кристаллического зародыша, инициирующего образование наноструктуры.

Изменение размера нанокристалла металла управляет **переходом «металл – неметалл»**, что имеет место для частиц размером 1 – 2 нм и также может отражаться на их реакционной способности.

На сегодняшний день открытый остается вопрос о влиянии формы наночастиц металлов на их химическую активность. При этом интерес представляет как переход от сферических частиц к стержневидным, так и частицы, имеющие одно и то же число атомов, но разную форму (например, сравнение активности тримеров в форме треугольника или линейной цепочки). Анализ активности частиц разной формы – одна из важных задач при экспериментальных и теоретических исследованиях безлигандных кластеров.

Термодинамические особенности поведения наночастиц

Как мы уже неоднократно отмечали, в наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и с уменьшением размера частиц их доля растет. Соответственно вклад поверхностных атомов в общую энергию системы тоже увеличивается. Это влечет за собой ряд термодинамических следствий, в частности, зависимость от размера частиц таких характеристик вещества, как температура плавления (рассмотрена выше), температура полиморфных превращений, а также увеличение растворимости и сдвиг химического равновесия. Говоря о термодинамических особенностях поведения наночастиц, в первую очередь надо отметить, что наносистемы находятся на границе макроскопической термодинамики, но ввиду значительной доли поверхностных атомов наблюдается отсутствие точной аддитивности свойств наночастицы по отношению к числу атомов в ней. Строгое определение понятий термодинамики возможно при $N, V \rightarrow \infty$, т. е. в случае больших систем, а при размере частиц около 1 нм классическая термодинамика и статистическая физика перестают работать. Учет дисперсности при термодинамическом описании приводит к тому, что появляется дополнительная степень свободы – размер частицы. Это требует, вообще говоря, введения дополнительной координаты в диаграммы состояния. Размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Его можно рассматривать как некий эквивалент температуры, т. е. для наномасштабных частиц возможны при стандартных условиях реакции, в которые вещество в компактном состоянии не вступает.

Применение понятий классической термодинамики в случае наномасштабных систем оправдано, если рассматриваются свойства не отдельной малой частицы, а ансамбля, состоящего из тождественных малых частиц. При $N \rightarrow \infty$ ансамбль становится макроскопической системой, и применение термодинамического подхода уже вполне обосновано.

Равновесие в процессе превращения исходных реагентов A_i в продукты B_j можно записать в виде

$$\sum v_i A_i = \sum v_j B_j,$$

где A_i и B_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

При p , $T = \text{const}$ константа равновесия связана с изменением изобарно-изотермического потенциала известным уравнением:

$$RT\ln K = \Delta G^\circ.$$

В стандартном состоянии ΔG° соответственно выражается уравнением

$$\Delta G^\circ = \sum \mu_j G^\circ B_j - \sum \mu_i G^\circ A_i.$$

Значение **изобарно-изотермического потенциала дисперсных реагентов** (обозначим его δG) отличается от его стандартного значения для массивной фазы. Для i -го реагента это можно записать в виде

$$\delta G = 2/3 A/N (\sigma_i F_i / \rho_i V_i) - kT(C_R - C_\infty) = (A/\rho_i N_A) (2\sigma/R_i) - kT(C_R - C_\infty),$$

где σ – поверхностное натяжение; F – площадь поверхности; V – объем дисперсной частицы; ρ – плотность; $C_R = C_\infty \exp\{(2\sigma/R_i) - (\Delta V/kT)\}$ – относительное число вакансий на частицу (C_∞ – число вакансий в массивном образце; ΔV – изменение объема частицы при замене атома в узле решетки вакансии); A – атомная масса; N_A – число Авогадро; R – радиус частицы.

В этом уравнении первое слагаемое отражает вклад поверхностной энергии, второе – вклад вакансий. Если и конечный продукт диспергирован, то и его δG изменится согласно этому уравнению. Тогда **изменение свободной энергии для реакции с участием дисперсных реагентов** можно записать в виде

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \sum \mu_j \delta G_j - \sum \mu_i \delta G_i.$$

(суммирование по дисперсным реагентам)

С учетом этого выражение для константы равновесия будет выглядеть следующим образом:

$$K_p = K_p^\infty \exp\{(2/N_A)[\sum \nu_i (\sigma_i A_i / \rho_i R_i)] - \sum \nu_j (\sigma_j A_j / \rho_j R_j)]\}/kT - \sum \mu_i (C_R^i - C_\infty^i) - \sum \mu_j (C_R^j - C_\infty^j)$$

где K_p – константа равновесия массивного образца.

Значение радиуса R характеризует размерный эффект. Оценки δG для частиц с $R < 100$ нм приводят к значениям 0,1 – 1,0 эВ на атом, т. е. диспергирование может инициировать химические реакции с таким активационным барьером. Можно осуществить реакции, для которых в случае массивных фаз свободная энергия продуктов больше, чем реагентов, и процесс термодинамически невозможен (равновесие смещено в сторону исходных продуктов).

Примером специфического проявления термодинамических особенностей поведения веществ в наноразмерном состоянии является **фазовый размерный эффект**. Проявляется он в том, что при уменьшении размера частиц до 1 – 10 нм как в нано-, так и в микрокристаллах стабилизируются высокотемпературные фазы, при этом могут возникнуть и такие, которые вообще не характерны для данного вещества, в том числе аморфные. Так как аморфное состояние само по себе является неравновесным, материалы с аморфной структурой часто интереснее по свойствам, чем кристаллические материалы. А поскольку у каждого вещества существует неограниченное количество разновидностей аморфного состояния, то это позволяет существенно расширить круг материалов. Развивается целое новое направление – синтез материалов на основе их неравновесных, метастабильных состояний.

Вообще наличие **метастабильных состояний**, т. е. таких, которые находятся вдали от термодинамического равновесия, но в которых система может пребывать довольно долго, не переходя в более устойчивое состояние или фазу, весьма характерно для нанообъектов. Для описания таких состояний вводят понятие **неустойчивого равновесия**. В последние годы для различных неорганических систем выявлена принципиальная возможность формирования новых структур с меньшей энтропией вдали от термодинамического равновесия. Такая возможность связана с тем, что неустойчивость приводит часто не просто к потере равновесия, но и к появлению качественно новых физических эффектов, направленных к самопроизвольному зарождению порядка в хаотической системе. В открытой системе, находящейся в существенно неравновесных условиях, возможна **самоорганизация** – образование упорядоченных структур, которые называют **диссипативными**. Как известно, самоорганизация — неотъемлемое свойство живых биосистем. В более примитивной форме она присуща и неорганическим системам. Отличие в том, что биосистемы сами (в известной степени) задают характер взаимодействия с окружающей средой, определяя тем самым величину потока энтропии, обусловленного обменом с этой средой. Для небиологических систем характер взаимодействия со средой задается экспериментатором, т. е. внешним фактором. Подробнее о самоорганизации мы поговорим позже, когда будем обсуждать проблемы создания ансамблей наночастиц.

Влияние размера частиц реагирующих веществ на скорость и механизм химических реакций

В процессах стабилизации и поведения наночастиц первостепенное значение имеют **реакции на поверхности**. В самом общем виде поверхностный химический процесс – это разрыв старых и образование новых связей. При описании его механизма мы имеем дело с изменением в распределении электронов в ходе химического превращения. Силы, действующие на молекулы вблизи поверхности, имеют ту же природу, что и межмолекулярные силы.

Образование связей между адсорбируемыми молекулами и поверхностными атомами твердого соединения описывается с помощью понятия хемосорбции. В наиболее общем виде **хемосорбция** – это процесс образования новых связей, не указывающий конкретно на их характер и включающий широкий круг химических реакций (замещения, окисления-восстановления и др.).

Хемосорбция протекает как определенный тип поверхностной химической реакции, или реакции функциональных групп (поверхностных центров) твердого тела, в нашем случае – наночастицы. Возможный вид взаимодействия между адсорбируемыми молекулами и функциональными группами лежит в диапазоне от сильных специфических, когда молекула или ее отдельные звенья претерпевают существенные изменения, до случая, когда происходит полная дезинтеграция и исчезновение индивидуальной молекулы.

Одним из условий протекания поверхностных реакций является достаточность энергии, сообщаемой извне (и равной энергии образования

химических связей) для отрыва атомов поверхностного слоя твердого тела. Низкомолекулярные химические реакции делят на процессы переноса электронов, электронных пар, протонов или атомно-молекулярных частиц от одних реагентов к другим с изменением их химической природы. С этих же позиций можно классифицировать и поверхностные химические реакции.

Характерной особенностью поверхностных реакций является то, что химические превращения твердого соединения даже в одних и тех же условиях могут протекать по нескольким направлениям (например, одновременно могут идти реакции замещения, присоединения, диссоциации). Таким образом, незначительное изменение условий открывает возможность протекания параллельных поверхностных реакций, что сказывается на стехиометрии.

Поверхностные взаимодействия – это процессы в двумерном пространстве. Для реагентов, адсорбированных на поверхности наночастиц, химическая реакция не может рассматриваться как процесс в бесконечном объеме с постоянной средней плотностью (концентрацией) молекул. Это связано еще и с тем, что размер поверхности наночастиц мал и сопоставим с размером частиц реагентов. В подобных системах кинетика бимолекулярной химической реакции является **кинетикой в ограниченном объеме** и отличается от классической. Классическая кинетика не учитывает флуктуации концентраций реагирующих веществ, наночастицам, напротив, свойственны относительно большие колебания в числе реагентов. Это приводит к несовпадению во времени изменения концентрации реагентов на поверхности разных по размерам частиц и вследствие этого – к различию реакционной способности последних.

Общий кинетический закон для макроскопического образца может быть найден усреднением кинетики по всем наночастицам. Описание процессов в подобных системах основано на использовании **стохастического подхода**, который вместо концентрации реагентов учитывает число их молекул, являющееся случайной величиной и определяющееся статистическими флуктуациями в числе реагирующих частиц. Для описания кинетики процессов на поверхности наночастиц используют также **метод Монте-Карло**, в котором математический аппарат теории вероятности прилагается к решению прикладных задач, возникающих при изучении самых разнообразных реальных процессов. В целом эта областьnanoхимии находится еще в самом начале своего развития.

При изменении размеров частиц твердого вещества, участвующего в реакции, может меняться не только скорость процесса, но и сам механизм твердофазной реакции. Причиной этого может быть переход от гомогенных систем к гетерогенным, как это происходит, например, при окислении Fe_3O_4 в Fe_2O_3 . Окисление относительно мелких (< 300 нм) частиц Fe_3O_4 – однофазный процесс образования твердого раствора кислорода в решетке магнетита, в результате которого кристаллическая решетка Fe_3O_4 постепенно переходит в решетку $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (кубическую). Окисление более крупных частиц Fe_3O_4 – гетерогенный процесс, так как ионы железа не успевают проникнуть по всему объему частицы и окисляются лишь поверхностный слой. Возникновение

градиента концентрации оксидов и напряжений в поверхностном слое частиц облегчает образование зародышей ромбоэдрической фазы Fe_2O_3 . Аналогично мелкие частицы Mn_3O_4 окисляются до Mn_5O_8 , тогда как крупные при окислении дают $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Размерный эффект в данном случае заключается в зависимости состава продуктов окисления от размера частиц реагентов. Видимо, сходные эффекты могут наблюдаться и в других системах.

Примером несколько иного характера проявления размерного эффекта является наличие минимального размера частиц металлического серебра, с которого начинается химическое и физическое проявление фотографического изображения. При химическом проявлении, т. е. обработке бромида серебра (I) раствором восстановителя, каталитическую активность проявляют кластеры, содержащие не менее пяти атомов серебра, которые образуются при агрегации атомарного серебра на поверхности. Существует и критический размер кристаллов серебра, при превышении которого происходит физическое проявление, т. е. осаждение атомов металла из раствора на потенциальные центры кристаллизации. Минимальный размер таких кристаллов – 4 нм.

Аналогичный характер имеет процесс беспалладиевой металлизации диэлектриков, сходный с физическим проявлением. В процессе осаждения частиц на медном катализаторе из раствора, содержащего соль меди (II) и восстановитель, наилучшие результаты получаются, когда размер частиц медного катализатора становится примерно 25 нм. Увеличение размера частиц до 80 нм приводит к сильному снижению каталитической активности.

Последние два примера демонстрируют, что при изменении размера частиц вещества при переходе от компактного образца к нанокристаллам изменяются химические свойства вещества, в том числе и каталитические. Каталитические свойства наночастиц так же, как и все их прочие свойства, весьма интересны и уникальны, поэтому имеет смысл познакомиться с ними поближе и обратиться к области наноразмерного катализа.

Наноразмерный катализ

Перспективы наноразмерного катализа определяют два главных обстоятельства: **высокая площадь поверхности** катализаторов, следовательно, высокая их производительность, и **размерные эффекты**, дающие возможность настройки кластера на заданную реакцию, обеспечивая **селективность**.

Целью исследований в области наноразмерного катализа является не просто получение новых катализаторов с высокой производительностью и селективностью, но и возможность целенаправленного регулирования их характеристик изменением функциональных свойств поверхности катализаторов, ее элементного состава или числа атомов в отдельных наночастицах катализатора.

Кластеры любого размера можно получать, например, в молекулярных пучках, а затем изучать реакции этих кластеров с различными молекулами методом масс-спектрометрии. Так, было показано, что атом рения с CH_4 не реагирует, а кластер Re_3 активен. Линейные трехатомные кластеры Cu_3 и Ni_3 не реагируют с H_2 и CH_4 , а треугольные — высокоактивны. Кластеры Co_n при $n = 3$,

4, 5, 10 – 18 реагируют с H_2 почти при каждом соударении, а при $n = 6 – 9$ абсолютно инертны.

Для кластеров ниобия обнаружено, что чем ниже энергия ионизации кластера, тем выше его реакционная способность. Отсюда вывод: перенос заряда между кластером и адсорбированной молекулой является главным фактором, управляющим реакционной способностью кластера и определяющим размерные эффекты.

Кластеры Mo_n и W_n с $n = 16$ и 23 высокоактивны в реакциях с азотом, при этом для Mo_n константа скорости близка к газокинетическому пределу.

В кластерах даже золото теряет свое химическое «благородство». В реакциях $\text{CO} + \text{O}_2 > \text{CO}_2$ оно проявляет высокую каталитическую активность, причем наибольшая активность наблюдается для частиц Au_n с $n = 8, 11, 15 – 18$. Каталитическую активность обнаруживают и более крупные частицы золота, причем в условиях, когда обычное золото в макроскопических количествах не обнаруживает никакой активности. Было установлено, что наночастицы золота приобретают высокоспецифичную каталитическую активность при комнатной температуре и даже ниже ее, как только их диаметр становится $< 3,5$ нм, причем это сопровождается изменением кристаллической структуры золота (от гранецентрированной кубической в массивных образцах до икосаэдрической в нанокристаллах). Высокая каталитическая активность этих кластеров в значительной степени определяется условиями их получения, в частности выбором подложки, причем ничтожные примеси влаги могут существенно изменять каталитические свойства получаемых материалов.

Кроме указанной выше каталитической активности золотых частиц в реакциях окисления CO при низких (до 70°C) температурах, они также обладают высокой избирательностью в реакциях восстановления оксидов азота водородом при комнатной температуре будучи осажденными на подложки из Al_2O_3 . В Японии уже начато коммерческое производство подобных систем ($\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) в качестве поглотителей запаха в ванных комнатах.

Продемонстрирована высокая активность наночастиц, состоящих из металлического ядра и внешней оболочки. Например, наночастицы золота размером 2 нм, окруженные молекулами декантиолов, были использованы как катализаторы при электрохимическом окислении CO , что свидетельствует о кооперативном усилении каталитической активности. Способами оптимизации катализаторов на основе таких частиц могут стать изменения формы ядра, структуры и свойств молекулярной оболочки, характера связывания ядра и оболочки. Все эти факторы влияют на активные места, упаковку дефектов и коллективные электронные свойства наночастиц.

Развиваются работы по использованию в катализе систем, содержащих два металла. Например, максимальная активность катализаторов Pt–Re/SiO_2 при содержании рения 75 %, более чем на два порядка превышает активность индивидуальных платины и рения, нанесенных на SiO_2 . Еще более впечатляют примеры увеличения селективности образования тех или иных продуктов в многомаршрутных реакциях. Катализаторы $\text{Pd–Au/Al}_2\text{O}_3$ в реакции

изомеризации п-гептана обнаруживает селективность до 80 %, в то время как селективность монометаллических палладиевых и золотых катализаторов составляет соответственно 50 % и 25 %.

Введение второго металла может воздействовать на каталитические свойства первого путем изменения электронных свойств атомов первого металла или путем изменения числа однотипных атомов в структуре адсорбирующего центра (как известно, адсорбция молекул из газовой фазы часто требует наличия не одного «посадочного места», а некоторой совокупности атомов, расположенных определенным образом).

В первом случае говорят об **электронном (лигандном) эффекте**, во втором – о **мультиплетном, или эффекте ансамбля**. По отношению к реальным катализаторам такое разделение является скорее искусственным.

Взаимное влияние индивидуальных компонентов характерно для многих биметаллических систем. Поэтому особенно важно научиться использовать наблюдаемые закономерности для синтеза биметаллических катализаторов с заданными свойствами. Наибольших успехов в этой области можно ожидать при использовании кластеров, поскольку в таком случае можно осуществлять молекулярный дизайн активных центров.

Существует несколько способов синтеза, позволяющих регулировать состав и свойства образующихся наноструктур: совместное или последовательное восстановление солей металлов, электрохимический синтез, восстановление двойных комплексов. Помимо кристаллической структуры массивного сплава, в биметаллических кластерах могут присутствовать необычные структуры, не имеющие аналогов в ряду массивных материалов. Из них следует выделить две: **структуру с внутренним ядром и структуру «кластер в кластере»**. В первом случае кластеры относятся к магическим с $N = 55$ (42 атома палладия в виде монослоя покрывают ядро из 13 атомов платины). Во втором – атомы одного элемента образуют кластер, а атомы другого лишь покрывают некоторые его грани (и не обязательно монослойно!), образуя как бы «переплет» или «оправу». На поверхности такого кластера существует центры, состоящие из атомов двух сортов, и таким образом есть возможность возникновения эффекта ансамбля. В структуре с внутренним ядром возможен и электронный (лигандный) эффект.

Интересно, что может происходить трансформация структуры с внутренним ядром в структуру «кластер в кластере» при нанесении на неорганические материалы (наблюдалась для кластеров Pd–Pt).

Большой интерес в катализе представляют не только металлические наносистемы, но и наночастицы полупроводников, особенно в фотокаталитических процессах.

В частности, проводятся исследования по применению диоксида титана TiO_2 в качестве катализатора для очистки воды и воздуха от органических загрязнений. Показано, что удельная каталитическая активность данного соединения зависит от размера его частиц. Определенный недостаток TiO_2 состоит в том, что полоса его оптического поглощения лежит в УФ-области

(длина волны < 390 нм), что значительно снижает его достоинства как фотокатализатора. Допиравание TiO_2 азотом (как в пленках, так и в кластерах) сдвигает полосу поглощения в область 520 нм, резко повышая его эффективность как катализатора. Эффективность увеличивается также при наличии на поверхности частиц TiO_2 наночастиц серебра размером < 1 нм.

Каталитическая активность металлооксидных частиц заметно зависит от строения. Ион MoO^+ не реагирует с NH_3 , однако ионные кластеры Mo_3O_8 и Mo_3O_5 энергично его дегидрируют, образуя комплекс с продуктом дегидрирования – N_2 , они же окисляют CO в CO_2 . Кластер V_3O_7^+ эффективен в дегидрировании и крекинге бутана, бутена и бутадиена; $\text{V}_3\text{O}_{12}^+$ в этих процессах работает слабо, $\text{V}_3\text{O}_{17}^+$ абсолютно инертен. Кластеры V_3O_6^+ и $\text{V}_3\text{O}_{11}^+$ не эффективны в рассматриваемых реакциях, зато энергично участвуют в реакциях окислительной конденсации и циклизации. Таким образом, мы видим, что удаление из кластера только одного кислородного атома полностью изменяет тип протекающей с его участием реакции.

Сравнительная каталитическая активность различных наноразмерных частиц полупроводниковых оксидов и сульфидов изучалась на примере реакции фотоокисления пентахлорфенола (очень токсичного соединения, используемого в качествеfungицида, бактерицида и консерванта древесины). Экстремально сильная зависимость скорости реакции от размера частиц была отмечена в случае MoS_2 . При этом наночастицы MoS_2 размером 3 нм катализировали данную реакцию при облучении видимым светом в отличие от упомянутого выше TiO_2 , активного в УФ-области. Наночастицы SnO_2 (размер 26 и 58 нм) заметного влияния не оказывали. Наблюдавшиеся закономерности отражают влияние на реакцию ширины запрещенной зоны полупроводниковых частиц и связаны с соответствующими изменениями потенциала восстановления.

Большое значение регулирования хотя бы одного параметра в нанометровом масштабе было продемонстрировано в процессах дегидросульфуризации. Обнаружено, что максимальная каталитическая активность катализаторов на слоистой подножке MoSi_2 в этом процессе достигается лишь при высокой степени упорядоченности нанокристаллической структуры, а избирательность определяется количеством слоев нанокристаллического MoSi_2 . На краях этих слоев образуются активные центры двух типов, причем в образовании в данной реакции циклогексилбензола участвуют центры одного типа, а для образования бифенила требуется участие центров обоих типов. Таким образом, можно регулировать каталитическую избирательность системы изменением структуры наночастиц MoSi_2 в одном или двух направлениях, что представляет собой новое и весьма интересное направление исследований.

Современное состояние проблемы каталитической активности наносистем можно охарактеризовать как «изобилие без порядка». Еще предстоит найти ответы на фундаментальные вопросы: каким должен быть размер нанокластеров и их состав, чтобы достигалась оптимальная избирательная активность, какова детальная электронная структура этих кластерных комплексов. Когда это будет

сделано, появится реальная возможность управлять реакционной способностью поверхности. Но уже сейчас ясно, что размерные эффекты в катализе выходят на второе место (первое, естественно, занимает природа катализатора). Размерный эффект в каталитической активности определяется двумя главными источниками: **энергетическими параметрами** наночастиц и **структурными особенностями атомной поверхности** кластеров (выход на поверхность элементов разных граней, ребер, террас).

Размерные эффекты регулируют как скорость реакции, изменяя ее на несколько порядков, так и ее направление, причем проявление размерных эффектов для одних и тех же частиц в одних и тех же условиях зависит еще и от способа проведения и условий эксперимента.

Наносистемы представляют собой как бы естественный мост между гомогенным и гетерогенным катализом. В гетерогенном катализе сейчас существует новая стратегия, связанная с появлением сканирующих туннельных микроскопов. Зонд (игла) такого микроскопа способен наносить любые атомы в любом количестве на любой топологический элемент поверхности – грань, ребро, террасу. Таким путем можно создавать каталитические нанореакторы и тестировать на них любые реакции. Можно вообразить себе набор, и очень обширный, самых разных чрезвычайно малых катализаторов, включающих известные, но разные числа атомов (опять же одинаковых или разных) на заданных подложках. Такой набор позволил бы осуществить быструю оценку эффективности катализаторов в различных реакциях. Подобного рода исследования в области каталитических реакций только начинаются, но перспективы их очевидны и исследования находятся в состоянии бурного роста. Они расширяют фундаментальные знания о каталитических свойствах наносистем на молекулярном уровне, практическое использование которых позволит затем синтезировать новые избирательные катализаторы с заданными свойствами. От этого напрямую зависит как экономический потенциал ряда областей промышленности, так и состояние окружающей среды. Очевидно, что для промышленного использования важна прежде всего разработка дешевых методов получения таких катализаторов в коммерчески выгодных количествах.

1.1.3 Методы получения вещества в ультрадисперсном состоянии

Принципиально все методы получения вещества в высокодисперсном состоянии можно разделить на две большие группы.

1. Методы, которые позволяют получать и изучать наночастицы, но на их основе трудно создать новые материалы (конденсация при сверхнизких температурах, некоторые варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение).

2. Методы, которые позволяют на основе наночастиц получать нанокомпозиты и наноматериалы (различные варианты механохимического дробления, конденсация из газовой фазы, плазмохимические методы и некоторые другие).

Классификацию методов можно провести и по другому принципу,

рассматривая две тенденции получения частиц: путем укрупнения (подход «снизу вверх», или по другой, более старой терминологии, конденсационный принцип) и различные варианты диспергирования и агрегации (подход «сверху вниз», или диспергационный принцип). Первый подход характерен в основном для химических методов получения нанодисперсных частиц, второй – для физических методов. Получение наночастиц путем укрупнения (или по конденсационному принципу) позволяет рассматривать единичный атом (или молекулу) как нижнюю границу нанохимии. Верхняя граница – это такое число атомов и молекул в кластере, при дальнейшем увеличении которых не происходит качественных изменений химических свойств, и они становятся аналогичными свойствам компактного материала. Верхняя граница, как мы уже говорили, индивидуальна для каждого элемента Периодической системы. Принципиально важно, что структура наночастиц одних и тех же размеров, получаемых диспергированием и путем построения из атомов, может различаться. Частицы, образованные путем агрегации, могут иметь иное пространственное расположение атомов, которое влияет на их электронную структуру, для них часто наблюдается уменьшение постоянной решетки в области размеров 2 – 4 нм. Это обстоятельство поднимает вопрос об анализе применимости на nanoуровне закона постоянства химического состава.

Физические способы получения наночастиц металлов и ультрадисперсных порошков простых веществ и соединений

1. **Механические способы диспергирования твердых веществ.** Эти способы могут быть использованы для получения ультрадисперсных порошков, часто в комбинации с другими методами (разложение и осаждение химических соединений). Подобного рода методы достаточно хорошо разработаны в порошковой металлургии. Это и механическое дробление в шаровых мельницах, и метод электрогидравлического удара, методы ультразвукового диспергирования. Но во всех этих случаях образуются довольно крупнодисперсные порошки.

Существует, однако, такой вид механического воздействия, который создает условия как для синтеза целевых продуктов, так и для их диспергирования. Это действие ударной волны. Таким путем получают ультрадисперсные алмазы. Для этого смесь графита с металлами подвергают ударно-волновой обработке (попросту взрывают) при давлении 20 – 40 ГПа и длительности ударной волны 10 – 20 мкс. Размер полученных таким путем частиц алмаза составляет 4 нм.

2. **Физические способы, основанные на испарении и конденсации.** Металл либо испаряют, либо через специальное устройство подают к системе нагрева в виде порошка, проволоки или струи жидкости. Для испарения можно использовать пропускание электрического тока, индукционный нагрев токами высокой и сверхвысокой частоты, электродуговой разряд в плазме, лазерный импульс и др. Разрушение металла лазерным лучом позволяет получать как отдельные атомы металла, так и кластеры различного размера. Процессы испарения и конденсации могут происходить в вакууме, в неподвижном

инертном газе, в потоке газа (в частности, в плазменной струе) либо на холодной поверхности твердых тел. Процесс конденсации здесь – определяющий этап. В качестве стабилизирующей среды применяют жидкие матрицы (аргон, ксенон), а также различные растворители.

Несомненное достоинство указанного метода – возможность получать малые частицы практически любых металлов и многих неметаллов в неограниченном диапазоне размеров. Для получения устойчивых тонкодисперсных органозолей металлов в жидкостях с низким значением диэлектрической проницаемости предлагается вводить ПАВ. Диспергируемость мелких металлических частиц в растворителе определяется величиной его диэлектрической проницаемости и уменьшается в зависимости от металла в ряду $\text{Co}, \text{Ag}, \text{Au} > \text{Sn}, \text{Al} > \text{Zn}, \text{Mg}$, что связано с изменением сродства металла к электрону.

Одним из вариантов метода испарения – конденсации, часто используемым на практике, является метод электрического взрыва проводников. При электрическом взрыве проводников часть материала проволоки может испаряться, а другая часть – разлетаться в виде жидких капель. В результате испарения в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров, а отвердевшие капли дают более крупные частицы.

3. Метод сушки вымораживанием. Из исходных материалов (например, солей металлов) готовят раствор необходимого состава, который быстро замораживают путем распыления в камеру с криогенной средой. Затем давление газовой среды над замороженными гранулами уменьшают таким образом, чтобы оно стало ниже равновесного для данной многокомпонентной системы, и материалы нагревают при непрерывной откачке для возгонки растворителя. Полученный продукт состоит из тончайших пористых гранул одинакового состава. Прокаливанием этих гранул на воздухе получают оксиды, восстановлением порошки металлов, селективным восстановлением – смеси оксидов и металлов (ультрадисперсные композиции с размером частиц 10 – 60 нм).

Общим недостатком всех перечисленных методов являются низкая воспроизводимость и большая полидисперсность получаемых систем, во многих случаях сложность и высокая стоимость оборудования. Основная задача развития этих методов в настоящее время – разработка способов, позволяющих получать и стабилизировать частицы размером около 1 нм, которые представляют наибольший интерес с точки зрения нанохимии.

Химические методы получения наночастиц

Криохимический синтез

Как мы уже говорили, при получении частиц по конденсационному принципу, или способом укрупнения («снизу вверх»), в качестве минимальной структурной единицы можно рассматривать один атом. Криохимический синтез как раз и является методом, позволяющим стабилизировать как единичные атомы, так и весьма малые кластеры (димеры, тримеры и т. д.). Особенно хорош этот метод для получения наночастиц металлов.

В отсутствие стабилизаторов высокая активность атомов и малых кластеров металлов приводит к их агрегации в более крупные частицы. Процесс агрегации атомов идет практически без энергии активации. Стабилизацию активных атомов большинства элементов Периодической системы удается осуществить при низких (77 К) и сверхнизких (4 – 10 К) температурах методом **матричной изоляции**. Суть его состоит в применении инертных газов при сверхнизких температурах. Наиболее широко в качестве матриц используют аргон и ксенон. Пары металлов конденсируют с большим, обычно тысячекратным избытком инертного газа на поверхность, охлажденную до 4 – 12 К. Сильное разбавление инертным газом и низкие температуры исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсатах происходит их стабилизация. В принципе, матричная изоляция и химические превращения – взаимоисключающие процессы, ведь для осуществления химических реакций, наоборот, необходима определенная подвижность находящихся в матрице частиц; стабилизация активных частиц ведет к отсутствию химических реакций, и наоборот – если есть реакция, то нет стабилизации.

На формирование наночастиц в процессе криоконденсации наиболее сильно влияют: скорость достижения атомами охлажденной поверхности, скорость потери атомами избыточной энергии через взаимодействие с конденсатом и скорость удаления кластеров из области повышенной концентрации атомов. Получение наночастиц металлов путем соконденсации на холодной поверхности позволяет легко вводить в их состав различные добавки, которые могут изменять физико-химические свойства системы. Одна из разновидностей рассматриваемого метода основана на совместной конденсации паров металла и органического растворителя на охлажденной твердой поверхности с последующим плавлением конденсата. Этим методом получены коллоидные растворы магния, марганца, самария и меди в триэтаноламине.

Для получения стабильных коллоидов золота в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью предложен метод, включающий следующие стадии.

1. **Испарение металла** в атмосфере аргона.
2. **Матричное изолирование** конденсированных частиц в замороженном органическом растворителе с добавлением поверхностно-активных веществ.
3. **Плавление конденсата** в сочетании с ультразвуковой обработкой.

Применение ПАВ на второй стадии позволяет получать более устойчивые коллоиды золота.

Новые возможности для получения и исследования атомов, кластеров, метастабильных молекул и слабосвязанных комплексов открывает применение в качестве матриц нанокапель сверхтекучего гелия. Такие нанокапли получают сверхзвуковым расширением газообразного гелия под высоким давлением и при низких температурах. Поверхностное испарение охлаждает капли и поддерживает внутри них температуру 0,38 К (т. е. близкую к абсолютному нулю). Молекулы, кластеры и слабосвязанные комплексы стабилизируют непосредственно при включении атомов и молекул в нанокапли гелия. Этим

методом получают кластеры серебра и натрия. В отличие от других атомов и молекул, атомы щелочных металлов находятся в слабосвязанном состоянии благодаря кулоновскому отталкиванию электронных оболочек гелия и валентных электронов металлов. На поверхности нанокапель происходит образование ван-дер-ваальсовых кластеров металла, находящихся в высокоспиновом состоянии (спины всех валентных электронов параллельны друг другу).

При исследовании образцов, полученных методом матричной изоляции, в процессе нагревания удалось осуществить ряд новых и необычных химических реакций атомов различных металлов со специально вводимыми в низкотемпературные конденсаты химическими соединениями. Их мы рассмотрим чуть позже, а пока ограничимся тем, что запишем схему подобных превращений в общем виде (рисунок 12).

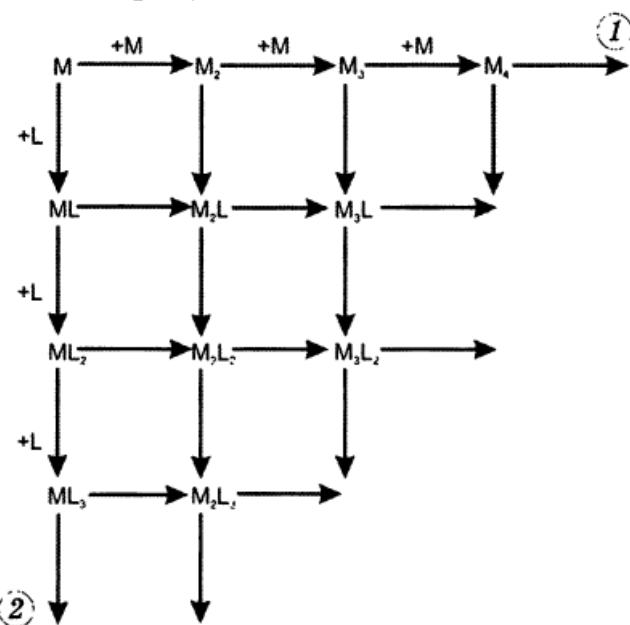


Рисунок 12 – Схема реакций, происходящих в низкотемпературных конденсатах. Направление 1 соответствует образованию кластеров металла, направление 2 – продуктов взаимодействия металла и лигандов

Данная схема отражает цепь последовательно-параллельных конкурирующих реакций, происходящих в низкотемпературных конденсатах. Эти процессы являются неравновесными и зависят от многих факторов: соотношения металл – лиганд; температуры охлажденной поверхности; скорости конденсации; давления паров реагентов в криостате; скорости нагрева образца.

Химические методы

К химическим методам получения наночастиц относятся осаждение, восстановление оксидов и других соединений до металлов, термическое разложение и др. Основными условиями проведения таких процессов являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость нуклеации (образования зародышей твердой фазы) в сочетании с малой скоростью роста частиц.

Процессы осаждения проводят в растворе, газовом потоке или в плазме.

Например, диоксид титана TiO_2 получают методом осаждения в результате гидролиза сульфата титанила $TiOSO_4$ при нагревании. Свежий осадок является аморфным. Преобразование его в форму рутила достигается прокаливанием до 1000 – 1300 К. Известны способы получения методом осаждения порошков никеля, кобальта, железа и сплавов палладия. Размер частиц в таких порошках колеблется от 5 нм до 3 мкм (нижняя граница еще входит в область наночастиц).

При **восстановлении** оксидов и галогенидов обычно используют водород или оксид углерода. При 750 – 1600 К этим способом получают порошки железа, ниobia, хрома, молибдена и вольфрама со средним размером частиц 0,1 мкм.

При **термическом разложении** карбонилов, формиатов, оксалатов и других соединений в интервале 500 – 700 К получают порошки никеля, железа, хрома, меди.

Существенное увеличение дисперсности может быть достигнуто ведением процесса при высоких температурах, в частности, в низкотемпературной плазме, генерируемой дуговым или индукционным разрядом. Таким способом можно получать практически все тугоплавкие карбиды, а также более сложные соединения.

Общие недостатки рассмотренных методов – сравнительно крупнодисперсные продукты и широкое распределение частиц по размерам, низкая селективность процессов, приводящая к высокому содержанию примесей в порошках, многостадийная и далеко не универсальная технология. Однако в ряде случаев именно такие процессы позволяют организовать крупномасштабное производство порошков.

Более стабильные результаты дает **химическое восстановление в жидкой фазе**, в водных и неводных средах. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, а в качестве восстановителей – алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, соли лимонной, щавелевой и винной кислот. Широкое распространение в последнее время получили процессы, в которых восстановитель одновременно выполняет функции стабилизатора. Это многие N–S-содержащие ПАВ, тиолы, нитратные соли и полимеры с функциональными группами. Для получения коллоидов золота, серебра, платины часто используют цитрат-ионы, которые, адсорбируясь на поверхности металла, придают им отрицательный заряд и препятствуют коагуляции.

Поведение металлической частицы в растворе в общем случае определяется разностью

$$\Delta E = E - E_{redox},$$

где E – равновесный окислительно-восстановительный потенциал частицы; E_{redox} – соответствующий потенциал раствора.

При $\Delta E > 0$ наблюдается рост частиц, при $\Delta E < 0$ – их растворение. При $\Delta E = 0$ имеет место состояние неустойчивого равновесия. Ситуация осложняется тем, что окислительно-восстановительный потенциал частицы металла зависит от числа атомов в ней. С этой точки зрения химическое восстановление осуществляется в термодинамически и кинетически нестабильных системах, является многофакторным процессом, зависит от подбора пары окислитель –

восстановитель и их концентрации, pH среды, диффузионных и сорбционных характеристик. Особенности кинетики и механизма таких сложных многофакторных процессов, к которым относится окислительно-восстановительное получение, рост и стабилизация наночастиц, металлов, нуждаются в дальнейшем изучении.

Химическое взаимодействие в системе «восстанавливаемый ион металла – восстановитель» может быть связано с переносом электрона от восстановителя к иону металла через образование промежуточного комплекса, которое снижает энергию переноса электрона. Возможен и электрохимический механизм, также связанный с переносом электрона, но при непосредственном участии поверхностного слоя реагирующей частицы металла.

Наиболее часто для восстановления ионов металлов используют тетрагидробораты (борогидриды) щелочных металлов, которые в наибольшей степени отвечают таким обязательным требованиям к восстановителю в этих процессах, как высокий восстановительный потенциал (превышающий потенциал восстановления соответствующего металла) и большая скорость восстановления. Установлено, что восстановление ионов металлов борогидридом происходит с участием комплексов с мостиковыми связями, образование которых способствует последующему переносу атомов водорода и разрыву мостиковой связи B–H с образованием BH₃. Полученный боран гидролизуется или катализически разлагается на поверхности частиц металла. Образующиеся в результате восстановления низковалентные формы металла являются нестабильными и самопроизвольно распадаются с выделением металла (серебра, ртути, золота, платины, родия, осмия и др.) или боридов металлов (железа, кобальта, никеля), либо как в случае меди, – смеси металла и его гидрида.

Преимуществом тетрагидроборатов как восстановителей является хорошая растворимость в воде и неводных растворителях, а также возможность проведения процесса в широком интервале pH и получения большого числа металлов, в том числе всех благородных.

Как правило, в химических методах используют максимально возможную концентрацию восстановителя, позволяющую создать в реакционной среде высокую концентрацию мелких зародышей металла. Для ускорения реакции и предотвращения окисления нестабильных зародышей часто используют повышенную температуру и предварительное дезаэрирование растворов инертным газом. В случае благородных металлов в качестве восстановителей могут использоваться растворители, например спирты.

Вероятно, любой из используемых процессов восстановления металлов в растворах проходит стадию образования коллоидной фазы. Проблема заключается в том, чтобы предотвратить самопроизвольную коагуляцию частиц и формирование кристаллической структуры массивного металла. Поэтому получение наночастиц металлов в жидких средах требует присутствия стабилизаторов. В качестве последних используют три основные группы веществ.

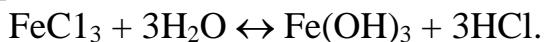
1. **Природные или синтетические полимеры** (желатин, крахмал, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон).

2. **Высокомолекулярные органические кислоты** или **ПАВ**, главным образом катионного типа.

3. **Лиганды π -акцепторного типа** (пиридин, фосфины и др.).

Стабилизаторы не только увеличивают агрегатную устойчивость системы, но и подавляют высокую реакционную способность малых частиц по отношению к кислороду и другим потенциальным окислителям. Катионные ПАВ и л-акцепторные лиганды, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, снижают их высокий восстановительный потенциал.

Кроме реакций восстановления, для получения наночастиц в последнее время разработаны методы, в основе которых лежат **реакции конденсации**. В качестве примера можно привести реакции гидролиза неорганических солей или аллоксидов металлов, в результате которых образуются золи оксидов и гидроксидов соответствующих металлов. Например, золи гидроксида железа могут быть получены по реакции



При таком получении золей важно тщательно соблюдать условия проведения реакции, в частности необходим строгий контроль pH и присутствие ряда органических соединений в системе. Так, например, размер частиц Fe_2O_3 , получаемых в результате гидролиза FeCl_3 , зависит от концентрации триэтаноламина, изопропиламина и пиперазина. Для получения наноразмерных частиц оксидов металлов используют также изменение радиуса частиц от микронного размера до наноуровня путем растворения в электролитах.

Синтез в гетерофазных системах

Для ограничения роста и защиты частиц в последнее время активно используют способы выращивания металлических коллоидов непосредственно внутри синтетических мицелл или полостей цеолитов. Наряду с однокомпонентными системами широко применяются двухфазные системы «вода – несмешивающийся органический растворитель» в виде микроэмulsionей. Именно микроэмulsionные системы оказались наиболее перспективными с точки зрения контроля формы и размера наночастиц, поэтому рассмотрим их подробнее.

Начнем с определения, что такое мицелла. Вам известны такие объекты коллоидной химии, как ПАВ. Это органические вещества, синтетические или природные, обладающие ограниченной растворимостью в воде и способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая межфазное натяжение. Они имеют дифильное строение: молекула или ион ПАВ содержит гидрофобную часть и полярную группу той или иной природы. Гидрофобная часть – это углеводородный радикал, содержащий от 8 до 18 углеродных атомов. Полярная (или гидрофильная) группа определяет природу ПАВ – катионные (к ним относятся первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания), анионные (их молекулы содержат карбоксильные, сульфоэфирные, сульфогруппы) и существующие в растворе в виде молекул.

При растворении ПАВ в воде молекулы воды ориентируются вокруг неполярных углеродных радикалов ПАВ, что приводит к уменьшению энтропии системы. Поскольку система стремится к максимуму энтропии, то при достижении определенной концентрации, называемой **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**, молекулы или ионы ПАВ начинают образовывать ассоциаты, которые и называют **мицеллами**. При концентрациях, близких к ККМ, они представляют собой примерно сферические образования, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы находятся внутри, образуя неполярное ядро.

При концентрациях ПАВ, больших ККМ, возможно образование нескольких типов мицелл, различающихся по форме: сферические, цилиндрические, гексагонально упакованные, ламеллярные (рисунок 13, а).

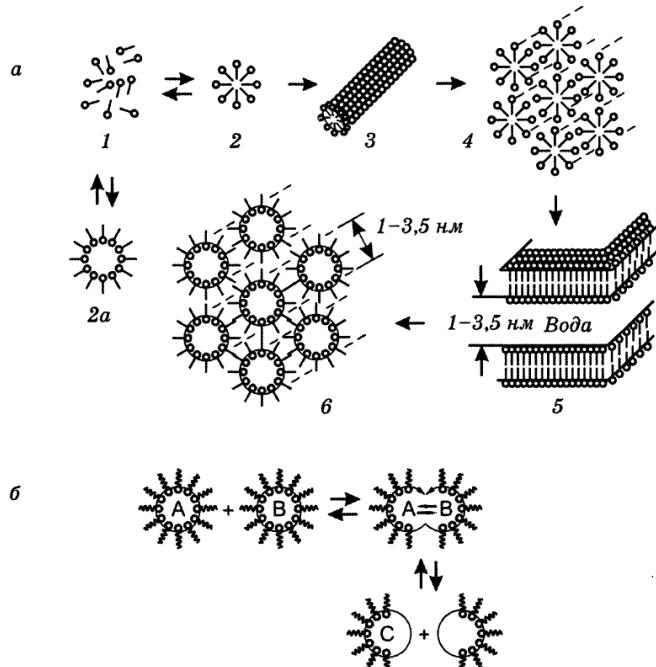


Рисунок 13 – Образование мицелл различного типа (а) и их использование для синтеза наночастиц (б)

Таким образом, мицеллы можно рассматривать как одномерные, двумерные и объемные нанообъекты. В зависимости от природы ПАВ могут изменяться числа агрегации и соответственно размер мицелл. ПАВ с длинным углеродным радикалом и слабой полярной группой могут растворяться в неполярных жидкостях фазах. При этом тоже наблюдается образование мицелл, которое обусловлено специфическими взаимодействиями между полярными группами ПАВ. Такие мицеллы называют обратными, и форма их в зависимости от концентрации ПАВ также может быть разной.

Одним из важных свойств мицеллярных систем является их способность **солюбилизировать** – значительно увеличивать растворимость углеводородов в водных растворах или полярных жидкостей в обратных мицеллярных системах. В результате солюбилизации образуются термодинамически устойчивые равновесные изотропные системы, называемые **микроэмulsionными**. Свойства вещества при солюбилизации сильно изменяются. Скорость

химических реакций, протекающих в таких системах, также сильно меняется. Это явление известно как **мицеллярный катализ**.

Итак, **микроэмульсии** – это термодинамически стабильные изотропные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. В зависимости от того, какая фаза является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии могут быть **прямыми – масло в воде** («масло» здесь означает неполярную органическую жидкость) или **обратными – вода в масле**. Обозначим их соответственно м/в и в/м. Микроэмульсии образуются в рассмотренном выше процессе солюбилизации либо путем самопроизвольного диспергирования двух несмешивающихся жидкостей в результате сильного снижения межфазного напряжения. Поскольку микроэмульсии обладают большой подвижностью и большой поверхностью раздела между фазами, они могут служить универсальной средой для проведения многих химических синтезов, в том числе и для получения твердых наночастиц (обратные мицеллы).

В микроэмульсионной системе частицы дисперсной фазы постоянно сталкиваются, коалесцируют и разрушаются вновь, что приводит к непрерывному обмену их содержимым. Чтобы получить твердые наночастицы, смешивают две идентичные микроэмульсионные системы в/м, водные фазы которых содержат вещества А и В, образующие в ходе химической реакции труднорастворимое вещество С. При коалесценции капель в них в результате обмена веществом образуется новое соединение С. При этом размеры частиц новой фазы будут ограничены размером капель полярной фазы (рисунок 13, б).

Наночастицы металлов могут быть получены также при введении в микроэмульсию, содержащую соль металла, восстановителя (например, гидразина) или при пропускании газа (водорода, оксида углерода (II) или сероводорода) через эмульсию. Именно таким способом (восстановлением соли соответствующего металла гидразином) впервые были получены монодисперсные металлические частицы платины, палладия, родия и иридия с размером частиц 3 – 5 нм. Аналогичный метод был использован для синтеза биметаллических наночастиц платины и палладия.

В настоящее время реакции осаждения в микроэмульсионных системах широко применяются для синтеза металлических наночастиц, полупроводников, карбонатов и сульфатов бария, кальция, стронция, монодисперсных частиц диоксида кремния, высокотемпературной керамики.

Механизм образования наночастиц в таких системах окончательно не установлен, однако можно выделить ряд факторов, влияющих на ход реакции. Это прежде всего соотношение водной фазы и ПАВ в системе, структура и свойства солюбилизированной водной фазы, динамическое поведение микроэмульсий, средняя концентрация реагирующих веществ в водной фазе, природа ПАВ. Однако во всех случаях размер наночастиц, образовавшихся в результате реакции, контролируется размером капель исходной эмульсии.

Микроэмульсионные системы используются и для проведения реакций гидролиза. Примером служит реакция гидролиза тетраэтоксисилана в обратной мицеллярной системе, стабилизированной ди(этилгексил)сульфосукцинатом

натрия (АОТ).

Следует также отметить использование микроэмulsionных систем для получения органических соединений, что важно при создании новых лекарственных форм, а также для получения асимметричных несферических наночастиц (нити, диски, эллипсоиды).

На использовании **гетерофазных**, в частности, **двуухфазных систем**, основан также **метод межфазного синтеза** (межфазный катализ, межфазная поликонденсация), до недавнего времени применяющийся в основном в органическом синтезе. В самом общем виде его суть состоит во взаимодействии реагентов, растворенных в различных фазах двухфазной системы. При этом, в отличие от рассмотренного нами синтеза в микроэмulsionях, в межфазном синтезе не допускается перемешивание фаз и реакция начинается, очевидно, на границе их раздела, в результате чего продукт локализуется в одной из несмешивающихся фаз или на межфазной границе. Различные условия образования и роста кристаллических зародышей осаждаемых веществ обусловлены различием концентраций, условий диффузии, различным взаимным расположением молекул и степенью сольватации (в аprotонных растворителях ионы вообще не сольватированы и это приводит к их высокой реакционной способности). Все эти особенности и эффекты, связанные с наличием раздела фаз, являются предпосылкой получения неорганических веществ со свойствами, отличными от свойств веществ, осаждаемых из гомогенных растворов.

Одна из первых работ в этой области относится к 1948 г., и ряд работ был проведен в 1980-х гг. в Ленинградском университете. Относительно недавно в лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ в результате межфазного синтеза в одну стадию в системе «неполярный растворитель — вода» впервые получены коллоидные растворы золота, серебра, платины, серебра-палладия без введения в их состав специальных стабилизирующих добавок тиолов и аминов, которые традиционно используют для стабилизации органозолей благородных металлов. Благородные металлы получали в результате окислительно-восстановительного взаимодействия борогидрида натрия NaBH_4 и комплексных соединений соответствующих металлов с четвертичным аммониевым соединением, растворенных соответственно в водной и органической фазах двухфазной системы «декан — вода» («гексан — вода»).

В качестве четвертичного аммониевого основания использовали N,N,N-(тридецил-3-аза-3-декилтридекан)аммоний иодид, синтезированный на кафедре аналитической химии БГУ. Это соединение растворимо в свободном виде и в виде комплексов с металлами в неполярных растворителях, что и было использовано для перевода золота, серебра и палладия в органическую фазу. Межфазным синтезом были получены также ZnO , CuO , и сульфиды меди, цинка и кадмия обменным взаимодействием между олеатами соответствующего металла и гидроксидом или сульфидом натрия.

Процесс двухфазного синтеза можно рассматривать как

самоорганизующийся, когда концентрация ПАВ, необходимая и достаточная для стабилизации коллоидного раствора, создается в процессе синтеза, а не подбирается эмпирическим путем. Таким образом, он дает возможность получения коллоидных растворов без введения в их состав дополнительных ПАВ и других добавок, при этом неорганические вещества образуются в нехарактерном для них состоянии и в условиях, существенно более мягких по сравнению с теми, которые используют при химическом осаждении из водных растворов. Коллоиды, полученные межфазным синтезом, характеризуются высокой однородностью частиц дисперской фазы и вследствие этого малой дисперсией распределения по размерам, что принципиально важно для создания современных материалов на их основе.

Золь-гель (гель-золь) метод

К химическим методам получения наночастиц оксидов и сульфидов относятся различные варианты **золь-гель метода**, включающего получение коллоидных растворов гидроксидов металлов (чаще всего путем гидролиза) и их последующую термическую дегидратацию и конденсацию.

Процесс катализирует изменение pH исходного раствора: в кислых средах в геле образуются линейные цепочки, в щелочных – разветвленные цепи. Замена аллоксидов металлов на сульфиды $M(SR)_n$ позволяет получать наночастицы сульфидов при взаимодействии с сероводородом.

В последнее время чаще используют обратный вариант гель-золь метод. В нем в качестве **прекурсора** (соединения-предшественника синтезируемого вещества) используют высоковязкий конденсированный гель. Если твердый прекурсор сам такой гель не образует, в него вводят некоторые вещества (лиофильные полимеры и ПАВ). Этот гель служит матрицей для образования частиц продукта и одновременно резервуаром ионов металла и гидроксил-ионов. Поскольку растущие частицы закреплены в гелевой матрице и за счет поступления из нее ионов растут постепенно при умеренном пересыщении, удается предотвратить как их коагуляцию, так и образование новых зародышей твердой фазы и обеспечить высокую степень монодисперсности получаемого продукта. После того, как гель выполнил свою функцию, его удаляют подходящим способом.

Преимуществом обоих вариантов этого метода являются: простые и быстрые реакции даже при комнатной температуре; относительно чистые продукты, свободные от неорганических анионов; высокая производительность, обусловленная возможностью достижения в исходном материале верхнего предела концентраций для получения монодисперсных частиц.

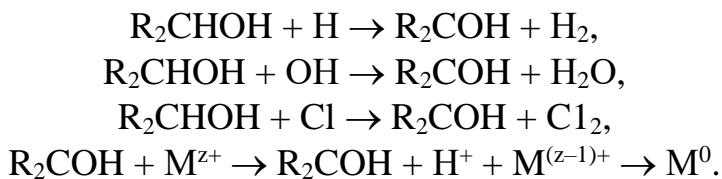
Радиационно-химические методы

Химические методы, рассмотренные нами выше, несомненно, являются самыми доступными и широко применяемыми. Они позволяют получать наночастицы не только в объеме растворов, но и в виде пленок на поверхности раздела жидких фаз, в порах цеолитов, на различных твердых носителях. Последнее важно для получения эффективных катализаторов органических реакций. В то же время этим методам присущ ряд недостатков, самыми

существенными из которых являются следующие.

Во-первых, получение наночастиц в жидких средах требует присутствия стабилизаторов для предотвращения самопроизвольной коагуляции. Но из-за стабилизации наночастицы в значительной степени теряют свои уникальные свойства, в частности каталитические. Во-вторых, остро стоит проблема слабой воспроизводимости свойств получаемых наночастиц. В большинстве своем они имеют широкое распределение по размерам, зависящее от многих экспериментальных условий.

В настоящее время многие исследователи отдают предпочтение **радиационно-химическим методам** получения наночастиц. Эти методы основаны на генерации в реакционной среде сильных восстановителей (электронов, атомов водорода, органических и неорганических радикалов), способных быстро и эффективно восстанавливать ионы многих переходных металлов, а также свинца, висмута, олова, таллия. В качестве дисперсионной среды обычно используют водные, водно-спиртовые и органические растворы металлокомплексов. Органические соединения (как правило, спирты) выполняют функцию вторичных восстановителей, акцептируя короткоживущие первичные радикалы как восстановительного, так и окислительного типа:



Достоинствами этих методов являются хорошая воспроизводимость получения наночастиц в широком диапазоне температур и в различных средах, включая твердые (пленки полимеров, объем стекла), а также возможность избежать нежелательных примесей (продуктов разложения восстановителей), что характерно для частиц, полученных химическим путем.

По типу облучения радиационно-химические методы подразделяют на γ -радиолиз, облучение потоком электронов и фотолиз. Фотолиз и радиолиз различаются по энергии. Для фотолиза типичны энергии меньше 60 эВ, для радиолиза $10^3 - 10^4$ эВ. К основным особенностям химических процессов под влиянием излучений высокой энергии относят неравновесность в распределении частиц по энергиям, перекрывание характерных времен физических и химических процессов, определяющее значение активных частиц, многоканальность и нестационарность процессов в реагирующих системах.

Радиационно-химическое восстановление

Метод радиационно-химического восстановления (**радиолиза**) в силу своей доступности и воспроизводимости получает все более широкое применение, в частности для синтеза наночастиц металлов. В жидкой фазе самое большое значение имеют стадии, связанные с пространственным распределением первичных промежуточных продуктов. При радиолизе, в отличие от фотолиза, распределение промежуточных частиц происходит более равномерно и способствует синтезу более монодисперсных частиц.

Весьма удобен для получения дисперсий коллоидов металлов в жидких

средах γ -радиолиз (на источнике ^{60}Co). Образующиеся низковалентные формы и атомы металла, а также малые кластеры типа M_n^0 и M_n^+ ; в конечном итоге дают субколлоидные и коллоидные частицы. Образование коллоидно-металлической фазы катализирует процессы последующего восстановления ионов металлов на поверхности частиц.

Радиационные системы обычно включают стабилизаторы – полифосфаты, полиакриловую кислоту, поливиниловый спирт, поливинилацетат и др. Варьируя концентрацию стабилизатора, можно получать как металлические, так и олигомерные кластеры неметаллической природы.

Методом γ -радиолиза растворов простых и комплексных солей металлов получены коллоиды серебра, меди, олова, таллия, состоящие из сферических частиц диаметром около 4 нм. Путем последовательного облучения удалось получить также биметаллические частицы ($\text{Ag}-\text{Cd}$, $\text{Ag}-\text{Cu}$, $\text{Ag}-\text{Pb}$, $\text{Ag}-\text{Au}$, $\text{Au}-\text{Pb}$ и др.) со структурой «ядро – оболочка» и коллоидные дисперсии trimetalлических частиц $\text{Au}-\text{Pb}-\text{Cu}$ диаметром 33 нм, включающие ядро золота с мантией свинца размером 18 нм.

Развитием этого метода является **метод импульсного радиолиза**. Он используется как для получения частиц, так и для изучения механизма процессов их образования (в сочетании со спектрофотометрией). Например, с помощью этого метода было установлено, что возникновению коллоидного серебра в водных растворах предшествует образование ряда простых кластеров (Ag_2^+ , Ag_2 , Ag_4^{2+} , Ag_4 и др.), коалесцирующих затем в субколлоидные частицы, в спектрах которых обнаруживается интенсивный максимум поглощения при 325 нм. Эти частицы весьма устойчивы, имеют неметаллическую природу и состоят из 8 – 16 атомов.

Метод импульсного радиолиза был также использован для получения ионов металлов (Cu , In , Au , Hg , Pb , Tl , Bi) в необычно низких степенях окисления. Эти ионы, как правило, склонны к диспропорционированию с образованием коллоидно-металлической фазы. Вслед за быстрым одноэлектронным восстановлением ионов металлов происходят процессы формирования и разложения кластеров (секунды), завершающиеся медленным (минуты) формированием коллоидных частиц, размер и форма которых изменяются в широких пределах в зависимости от условий приготовления и используемых реагентов. Вид кривой распределения по размерам зависит главным образом от относительных скоростей процессов нуклеации (зародышеобразования) и роста.

Предложен так называемый «push-pull» метод γ -радиолиза (по-русски что-то вроде «тяни-толкай»), которым получены монодисперсные коллоиды серебра с диаметром частиц 7 нм в водном растворе в атмосфере водорода. Одновременное протекание процессов восстановления ионов Ag^+ (pushing) и частичного окисления образующихся атомов и больших агломератов серебра (pulling) обеспечивает медленный рост частиц.

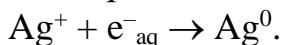
Облучение водных растворов высокоэнергетическим потоком быстрых электронов также является весьма перспективным методом получения наночастиц. Этот способ был использован для получения коллоидов кадмия, а

также свинцовых мантий на поверхности частиц диаметром 7 нм. Несмотря на свои многообразные достоинства, этот метод, к сожалению, малодоступен для широкого применения.

Фотохимический метод

Фотохимический метод (**фотолиз**) занимает особое место среди методов получения металлических наночастиц, основанных на воздействии высокоэнергетических излучений. Суть его заключается в возбуждении квантами света одноэлектронных переходов типа «металл – лиганд», вызывающих образование нестабильных низковалентных форм (Pt^{3+} , Pt^+ , Rh^{2+} , Rh^+ , Au^{2+} , Pd^+ , Co^+) или атомов металла (Ag^0 , Au^0). Для многих комплексов переходных металлов соответствующие полосы переноса заряда находятся в видимой или ближней УФ-области спектра, что делает метод широкодоступным в плане аппаратуры и исходных веществ. В отличие от γ -радиолиза и рентгеновского излучения, фотолиз не приводит к глубоким структурным изменениям применяемых реагентов и материалов. По сравнению же с химическими методами, использующими термодинамически и кинетически нестабильные системы, фотохимический способ позволяет контролировать ход процесса во времени и пространстве. Это очень важно для технологии получения нанофазных материалов, оптических пленок и других подобных структур с заданной топологией.

Чаще всего фотохимическое восстановление в растворах применяют для получения наночастиц благородных металлов. В качестве среды используются растворы их соединений в воде, спирте и других органических растворителях. В этих средах под действием света образуются активные частицы: сольватированные электроны, атомы водорода и гидроксил-радикалы. Атомы водорода и гидроксил-радикалы реагируют со спиртами с образованием спиртовых радикалов, а сольватированные электроны восстанавливают ионы металлов. В случае серебра это можно представить следующим уравнением:



В начальный момент облучения в УФ-спектре поглощения появляются полосы 277 нм и 430 нм, относимые соответственно к кластерам Ag_4^+ и наночастицам серебра размером 3 – 4 нм. С увеличением времени облучения максимум поглощения сдвигается. Коротковолновой сдвиг указывает на уменьшение размеров частиц, длинноволновой – на протекание процессов агрегации. Скорость агрегации зависит от природы растворителя и длины волны света. УФ-излучение действует активнее.

Фотовосстановлением нитрата серебра (I) в присутствии поликарбоновых кислот получены сферические и стержнеобразные частицы серебра. Описано получение этим методом коллоидов платины и палладия в присутствии ПАВ и водорастворимого полимера, в которых наночастицы защищены оболочкой из поверхностно-активных мицелл. Используя этот метод, получали также коллоиды меди, серебра, золота, родия и палладия в виде устойчивых водных и водно-спиртовых растворов, в виде компактных оптически прозрачных стекол, в полимерных пленках. Установлено также, что катализическая активность

твердых материалов существенно увеличивается, если традиционный способ пропитки заменить процессом фотохимического осаждения коллоида путем облучения взвеси твердого носителя в светочувствительном растворе металлокомплекса.

Отметим, что катализаторы на основе наноразмерных частиц металлов можно получать также электрохимическим восстановлением их солей. Способ позволяет не только получать высокодисперсные колloidные растворы с размером частиц, регулируемым изменением плотности тока, но и связывать кластеры металлов с подложкой.

Синтез в полимерах

В настоящее время активно ведутся поиски макромолекул, которые можно применять в качестве матриц для синтеза наночастиц. В подобных методах молекулы стабилизатора взаимодействуют с поверхностью наночастицы и влияют на ее рост. Например, для стабилизации наночастиц металлов использовали полиэтилен высокого давления. Полиэтилен имеет пустоты, в которых могут образовываться и стабилизоваться наночастицы. Увеличение доступности пустот достигалось диспергированием полимера в нагретом углеводородном масле. Молекулы масла проникают в глубь полимерных глобул и делают их более доступными для металlosодержащих соединений, при термодеструкции которых и образуются наночастицы металлов.

Для стабилизации наночастиц активно используют дендримеры на основе полиамидоаминов и их различных модификаций. **Дендримеры** – это высокоразветвленные макромолекулы, образованные последовательным присоединением полифункциональных мономеров по периферии заданного ядра. Реагенты соединяются по фракタルному типу и количество химически активных концевых групп растет в геометрической прогрессии по мере роста макромолекулы. Таким образом, в структуре дендримера (рисунок 14, а) можно выделить центральное ядро (I), промежуточные повторяющиеся единицы ($1, 2, 3, 4$) и концевые функциональные группы (Z).

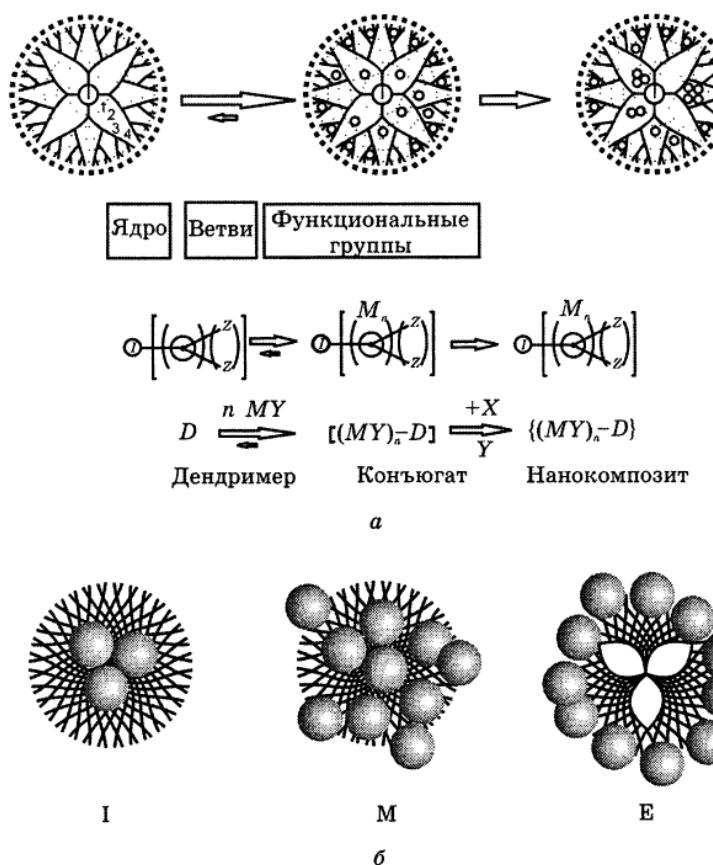


Рисунок 14 – Схема строения молекул дендримеров (а) и частиц гибридных нанокомпозитов (б) с различной локализацией неорганической фазы: внутренней (*I* – internal), внешней (*E* – external), смешанной (*M* – mixed)

Дендримеры представляют собой новый тип макромолекул, в которых высокая молекулярная масса сочетается с низкой вязкостью растворов, наличием объемной формы и пространственной структуры, похожей на ветвящуюся корону дерева. Размеры их изменяются от 2 до 15 нм и они являются **естественными нанореакторами**. Дендримеры с небольшим числом промежуточных звеньев существуют в открытой форме, с большим – образуют сферические трехмерные структуры. Их концевые группы можно модифицировать гидроксильными, карбонильными или углеводородными группами. Дендримеры проникаемы для низкомолекулярных реагентов и способны образовывать комплексы с большим числом ионов и соединений.

На первой стадии синтеза дендримеры используют в качестве темплат (шаблонов) для предварительной организации ионов или маленьких молекул. Она может осуществляться по механизму взаимодействия «гость – хозяин» – путем комплексообразования за счет образования связи «металл – лиганд», образования соли, кислотно-основного, донорно-акцепторного взаимодействия и др.

Благодаря наличию большого числа мест связывания и множества перекрывающихся равновесных процессов это связывание происходит нестехиометрически. В конце концов устанавливается некоторое равномерное распределение молекул прекурсоров между всеми эквивалентными лигандами, а диффузия обеспечивает гомогенное распределение ионов по всему дендримеру.

После этого дендример уже выступает как нанореактор, в котором *in situ* происходит реакция (или последовательность химических реакций), приводящая к образованию желаемого продукта из предварительно организованного прекурсора. Продукт должен быть не растворимым в водной или иной среде, использованной в качестве растворителя.

Добавление HAuCl_4 к водному раствору дендримера, содержащему первичные и третичные аминогруппы, приводит к появлению протонированного дендримера с AuCl_4^- в качестве противоиона. При восстановлении AuCl_4^- боргидридом натрия образуются частицы золота размером 1 – 5 нм. Изменяя соотношение концентраций противоионов и концевых аминогрупп или диаметр (поколение) дендримера, можно контролировать размер частиц.

На последней стадии синтеза дендример уже представляет собой наноконтейнер и становится органической фазой гибридного материала. Каждая отдельная частица такого нанокомпозита состоит из одной молекулы дендримера и нескольких неорганических частиц. В основном образуются три типа строения таких гибридных нанокомпозитов в соответствии с локализацией неорганической фазы (рисунок 14, б): внутренний (*I* — internal), внешний (*E* — external) и смешанный (*M* — mixed).

Разница между обычными наночастицами и нанокомпозитами на основе дендримеров состоит в следующем. Обычные («жесткие») металлические наночастицы представляют собой микрокристаллы и состоят из сотен металлических атомов, соединенных между собой металлическими связями. Чтобы предотвращать дальнейший рост и агрегацию таких частиц, поверхность их обычно дезактивируют стабилизаторами. Дендримерные нанокомпозиты – это «мягкие» гибридные материалы, в которых неорганические домены из небольшого числа атомов или молекул распределены внутри дендримера, ковалентные ветви и отростки которого служат естественными разделителями.

Очевидно, что данный метод получения наночастиц подобен рассмотренным выше процессам с использованием микроэмulsionий. Но в дендримере степень контроля размера, формы и распределения частиц по размерам существенно выше за счет того, что хорошо организованный дендример характеризуется гомогенным полем лигантов.

К рассмотренным методам также примыкают **методы синтеза в пористыхnanoструктурах**, в которых используют неорганические материалы типа цеолитов, имеющие поры и каналы строго определенных размеров и являющиеся удобными матрицами для стабилизации наночастиц с заданными свойствами. Для получения частиц в порах цеолитов используют два основных подхода. Один из них связан с **прямой адсорбией паров** металла в тщательно обезвоженных порах цеолитов. Другой (более широко применяемый) основан на **химических превращениях** введенных в поры **прекурсоров** в виде солей металла, металлокомплексных и металлогорганических соединений. Подобным путем в каналах молекулярных сит можно получить нанопроволоки диаметром 3 нм и длиной в сотни раз больше.

Высокая химическая и термическая устойчивость цеолитов с введенными в

них наночастицами позволяет рассматривать их как перспективные катализаторы.

Контроль размера и формы наночастиц

В нанохимии много внимания уделяется проблеме управления размером и формой получаемых частиц. Эти параметры обычно тесно связаны со способом получения. В частности, большое значение имеет соотношение скоростей нуклеации и роста частиц. Эти процессы, в свою очередь, чувствительны к изменению таких факторов, как температура, природа и концентрация металла и лигандов, характер стабилизатора, восстановителя и др.

В зависимости от изменения (уменьшения) размера в одном, двух или трех направлениях дисперсный объект может реализоваться в виде пленок, нитевидных кристаллов и трехмерных частиц (рисунок 15, а). При подходе «снизу вверх» (рисунок 15, б), если частица получает возможность расти по трем направлениям равномерно, то получается наносфера, по двум – **нанопленка**, по одному – **нанонить**.

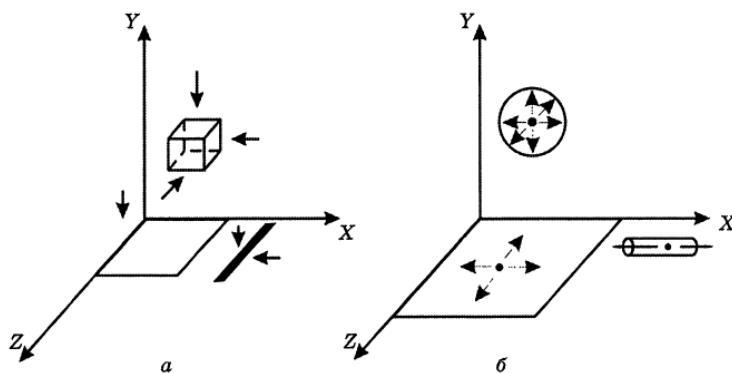


Рисунок 15 – Схема формирования частиц различной формы по принципу «сверху вниз» (а) и «снизу вверх» (б)

В случае трехмерных частиц одним из самых важных моментов является получение монодисперсных частиц. **Монодисперсные частицы** обычно определяют как частицы, одинаковые по форме, размеру и внутренней структуре. Их распределение по размеру должно быть весьма узким (коэффициент вариации не более 10 %).

Общие принципы синтеза монодисперсных частиц включают следующие основные требования.

1. Разделение стадий нуклеации (зародышеобразования) и роста.
2. Ингибирование спонтанной коагуляции растущих частиц.
3. Наличие резервуара мономеров (т. е. атомов, ионов или молекул, из которых будут состоять частицы).

Кроме того, если в системе существует возможность выбирать модель роста (диффузионно контролируемый или реакционно контролируемый), то можно сделать распределение по размеру достаточно узким, выбрав модель диффузионно контролируемого роста при сохранении достаточно высокого пересыщения. Рассмотрим содержание этих требований более подробно.

Разделение стадий нуклеации и роста. Это весьма строгое требование, так как вряд ли можно ожидать образования монодисперсных частиц, если

нуклеация будет продолжаться и во время роста частиц или в какой-то момент произойдет ренуклеация (повторное образование зародышей).

Известно, что скорость нуклеации гораздо меньше зависит от пересыщения в системе, чем скорость роста. Тогда для автоматического разделения стадий достаточно ограничить скорость поступления мономеров таким образом, чтобы они полностью расходовались только для роста зародышей, образовавшихся на стадии нуклеации. В результате этого происходит эффективное снижение пересыщения ниже критического для нуклеации уровня. В открытых системах это достигается регулированием скорости подачи реагентов, в закрытых – скорости высвобождения мономеров из данного резервуара (твердого или комплексного прекурсора) путем контроля pH и др. Росту зародышей способствуют также добавление растворителя или лиганда для твердой фазы прекурсора и повышение температуры системы.

К сожалению, автоматическое разделение стадий нуклеации и роста возможно далеко не во всех системах. Если оно не наблюдается, приходится специально разделять эти стадии, понизив пересыщение в системе через некоторое время после нуклеации. Эффективно для этой цели понижение pH (например, в случае вынужденного гидролиза ионов металлов), разбавление растворителем, добавление ускорителей роста, быстрое изменение температуры и др. Все эти приемы можно назвать «**подавление пересыщения**».

Одной из радикальных мер для отделения стадии нуклеации от стадии роста является **введение готовых зародышей в раствор мономера** при уровне пересыщения ниже критического уровня нуклеации (англ. seeding, от seed — семя, зерно). В этом методе процесс нуклеации осуществляется в совершенно отдельной системе, а готовые зародыши («семена», «зерна») вносятся далее в раствор мономера, где и растут. Если скорость роста зерен ограничена скоростью поступления мономера из резервуара, в котором равновесная его концентрация выше критического уровня пересыщения для нуклеации частиц продукта, зерна снижают уровень пересыщения (мономер расходуется на их рост и спонтанная нуклеация таким образом предотвращается). Если скорость роста, напротив, ограничивается скоростью осаждения мономера на зернах, пересыщение в их присутствии не понижается, и спонтанная ренуклеация не может быть полностью подавлена. Тем не менее даже в этом случае большое количество зерен дает возможность получать практически монодисперсную систему за счет пренебрежимо малого вклада очень небольшого числа спонтанно образовавшихся зародышей в конечный продукт. Вследствие этого «seeding» представляет собой весьма полезную методику для синтеза монодисперсных частиц даже в заведомо полидисперсных системах.

Для разделения стадий нуклеации и роста эффективен и такой прием, как впрыскивание соответствующих прекурсоров в растворитель при высокой температуре (англ. hot-injection). Нуклеация происходит немедленно и мгновенно завершается при контакте прекурсора с горячим растворителем.

Ингибирование спонтанной коагуляции растущих частиц. Если во время своего роста частицы контактируют друг с другом, точки контакта

становятся активными местами для осаждения растворенной фазы, в результате этого частицы необратимо сцепляются друг с другом. Тогда получить монодисперсные частицы практически невозможно. Эта тенденция более или менее выражена в большинстве коллоидных систем. Для предотвращения коагуляции используют:

- а) силы отталкивания двойного электрического слоя;
- б) защитные коллоиды (лиофильные полимеры, ПАВ, различные комплексующие агенты), которые могут действовать и как ингибиторы роста;
- в) гелевые структуры. Если использовать гелеобразный прекурсор, то нуклеация происходит в структуре геля, где частицы как бы приклеены к субстрату и их спонтанная коагуляция минимизирована.

Интересно, что в некоторых особых случаях достаточно монодисперсные частицы могут быть получены и по механизму **агрегативного роста**. Например, в высокой степени монодисперсные частицы магнетита были получены таким путем: сначала в растворе прекурсора сформировались очень малые первичные зародышевые частицы; затем они агрегировали с образованием вторичных зародышей; далее эти вторичные зародыши росли посредством агрегации окружающих их первичных частиц за счет сильного магнитного притяжения относительно больших вторичных зародышей. Отметим, что подобная агрегация может происходить и в случае немагнитных систем, за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Резервуар мономера. Чтобы преодолеть два противоречивых требования при получении монодисперсных частиц (умеренное пересыщение и достаточная концентрация для роста частиц), нужно создать резервуар мономера. Резервуарами могут быть, например, комплексы металлов с такими лигандами, как этилендиаминтетраацетат (ЭДТА), нитрилуксусная кислота (НТА), лимонная кислота. Эти лиганды, будучи полидентантными, связывают большое количество мультивалентных ионов металлов, снижая таким образом пересыщение по свободному иону металла. Их введение предотвращает как конкурирующее зародышеобразование, так и коагуляцию на стадии роста за счет постепенного высвобождения металла из комплекса. Аналогично работает тиоацетамид в качестве резервуара серы при получении сульфидов металлов, вода как резервуар гидроксил-ионов при гидролизе ионов металла при низких pH. При гидролизе при высоком pH для его поддержания используют буферные системы, которые являются резервуаром гидроксил-ионов в данном случае. В гетерогенных системах резервуаром мономера служит твердый прекурсор.

Критерием выбора резервуара мономера служит соотношение концентрации мономера в равновесии с резервуаром и скорости высвобождения мономера из резервуара. Если равновесная концентрация мономера выше критического уровня пересыщения конечного продукта, то невозможно избежать конкурентного образования зародышей, если скорость высвобождения мономера при этом высока. Таким образом, хороший резервуар характеризуется и низкой равновесной концентрацией мономера (ниже критического уровня пересыщения для конечного продукта) и/или низкой скоростью его высвобождения.

В заключение отметим еще два приема, позволяющих получать монодисперсные частицы:

1) **использование двухструйной контролируемой подачи реагентов**, когда растворенное вещество поступает извне и его приток легко регулировать во времени (широко применяется при получении фотографических эмульсий);

2) **механизм ограниченного роста** (Arrested Growth Mechanism фактически реализуется в микроэмульсионных системах или в золь-гель (гель-золь) системах, где зародыши пространственно локализованы либо в мицеллах, либо в сетке геля.

Широко используемой стратегией является улучшение распределения частиц по размерам уже после синтеза. Для этого применяется так называемое **размерно-селективное осаждение**. Метод основан на размерной зависимости растворимости нанокристаллов. Первой дестабилизируется дисперсия самых крупных частиц. Дестабилизация достигается добавлением контролируемого количества нерастворяющей жидкости к раствору наночастиц, после чего самая крупная фракция осаждается и ее отделяют либо фильтрованием, либо центрифугированием. Последовательно используя этот прием, можно получать фракции частиц все меньшего и меньшего размера. Эту же процедуру можно применить затем к каждой фракции и сделать распределение еще более узким.

Итак, **контроль размера** в общем случае можно осуществить двумя путями: 1) контролировать скорость подачи мономера; 2) контролировать скорость роста частиц. В открытых системах скорость подачи мономеров регулируется скоростью введения в систему реагентов извне. В закрытых системах она соответствует скорости образования мономерных прекурсоров или высвобождения мономера из резервуара. Эти параметры контролируются обычно изменением температуры, pH и/или начальной концентрацией растворимой фазы.

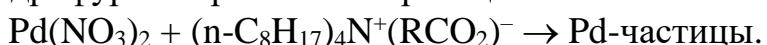
Контроль скорости роста обеспечивается регулированием растворимости прекурсора или использованием веществ, способных адсорбироваться на поверхности растущих частиц (и для открытых, и для закрытых систем).

Рассмотренный нами выше прием введения готовых зародышей в раствор и здесь является эффективной альтернативой известным способам контроля. Действительно, мы можем ввести определенное число зародышей в систему с низким уровнем пересыщения (ниже уровня нуклеации), и они будут только расти (нуклеация отсутствует). В этом случае конечный размер частиц зависит от количества зародышей. Эффективным может быть и метод подавления пересыщения, когда высокое пересыщение во время нуклеации намеренно понижается изменением температуры или pH, добавлением растворителя или комплексующего агента.

Контроль формы, по сути дела, можно обеспечить, «запретив» частице расти по каким-либо определенным направлениям. Этого можно добиться самыми разными способами, в частности адсорбией различных веществ на определенных участках поверхности частицы. Эффективными контролерами формы являются многие **неорганические анионы** (например, галогениды,

фосфаты), **аммиак** (одновременно являющийся комплексообразователем), катионы некоторых тяжелых металлов (например, Cd^{2+}), которые адсорбируются на анионных участках поверхности и блокируют их, самые разнообразные **органические соединения** (амины, аминокислоты, органические фосфоновые кислоты, производные гетероциклов, оксалат-, цитрат-, этилендиаминтетраацетат-, нитрилотриацетат-ионы, мочевина, бипиридин, разнообразные ПАВ).

Так, например, для управления формой частиц предложено использовать в качестве восстановителя и стабилизатора соль тетра-*n*-октиламмония и карбоновых кислот общей формулы $(n\text{-oct})_4N^+(RCO_2)^-$. Частицы палладия получали в тетрагидроуране при 66 °C по реакции



Если анионами служат ацетат (CH_3COO^-), дихлорацетат ($CHCl_2COO^-$), пиваляят ($((CH_3)_3CCOO^-$), то в основном формируются сферические частицы. Если использовать в тех же условиях гликолят (CH_2OHCOO^-), то наряду со сферическими частицами образуются частицы треугольной формы. В данном случае фактором, определяющим форму частиц, является строение аниона: переход от сферической формы к треугольной связан с наличием в анионе гидроксильной группы.

Образование сферических и цилиндрических частиц серебра обнаружено в процессе фотохимического восстановления солей серебра (I) в присутствии **полиакриловой кислоты**, которая дает с серебром комплекс, разлагающийся при облучении с образованием сферических частиц диаметром 1 – 2 нм. В присутствии модифицированной (например, частично декарбоксилированной кислоты) помимо сфер образуются и наностержни длиной до 80 нм с характерным оптическим поглощением в области 500 – 800 нм. Вероятно, декарбоксилирование нарушает кооперативность связывания кислоты с катионом серебра (I), уменьшает эффективность стабилизации сферических частиц и таким образом способствует образованию наностержней.

Для управления формой магнитных частиц используют **наложение внешнего магнитного поля** во время синтеза. Так получают нановолокна никеля (в отсутствие внешнего поля частицы никеля сферичны). Предполагается, что исходные мельчайшие никелевые частицы под действием магнитного поля выстраиваются в цепочку, а затем на этой цепочке осаждается дополнительное количество никеля и образуется волокно.

Интересен пример **катализитического контроля формы**. Восстановление серебра в присутствии зародышей платины (размером 0,5 нм) приводило к образованию серебряных проволок длиной до 5 мкм и диаметром 0,1 – 0,5 мкм. Длинная ось этих проволок совпадала с направлением {1,1,0} гранецентрированной кубической решетки. А в отсутствие платины формировались только серебряные сферы! При этом неясно, почему на каждом зародыше растет только одна проволока и почему нет радиального роста серебра вокруг платинового ядра.

Для управления формой и размером частиц широко применяются уже

знакомые нам **микроэмulsionные системы**. В таких системах эти параметры регулируются через изменение соотношения вода – масло, которое влияет на структуру образуемых мицелл, а через нее – на размер и форму получаемых частиц. Более высокую степень контроля дает использование **дендримеров**, обеспечивающих однородное поле лигандов.

Можно отметить еще **метод импульсной сонозлектрохимии**, в котором с помощью ультразвука очищают и дегазируют поверхность электродов, ускоряют массоперенос и увеличивают скорость реакции. Форма частиц зависит от длительности импульса ультразвука и концентрации реагентов. Например, частицы серебра, полученные данным методом, в зависимости от условий имели форму сфер, стержней или дендритов.

Проблема контроля формы, наряду с проблемой монодисперсности, является одной из самых важных в нанохимии. В литературе приводится огромное число примеров получения частиц самой различной формы, тем не менее в основном она решается пока эмпирическим путем.

Весьма актуальной является также задача получения частиц типа «ядро – оболочка» («core – shell» или реже «core – sheath» particles). Оболочку на частицы наносят для того, чтобы минимизировать взаимодействие между частицами, или стабилизировать частицы в какой-либо среде, или придать поверхности частиц определенные функциональные свойства.

Вероятно, простейший способ получения органической оболочки на неорганических частицах – это **адсорбция** органических веществ поверхностью этих частиц. Если органическое вещество само по себе не имеет сродства к данному веществу и не может прямо адсорбироваться на его поверхности, требуется предварительное химическое или физическое модифицирование поверхности частиц. Например, химическое модифицирование поверхности гидроксидов может осуществляться путем присоединения к гидроксильным группам новых активных групп. В случае физического модифицирования используют некоторые соединения, имеющие сродство как к поверхности неорганических частиц, так и к органическим веществам или полимерам, которые необходимо присоединить. Эти соединения физически адсорбируются на поверхности частиц. Альтернативный химический принцип – введение в состав полимера при его синтезе реактивных группировок, способных взаимодействовать с поверхностными OH-группами оксидных частиц. Наиболее типичными в этом смысле являются силановые агенты, в состав которых входят аллоксисилановые или хлорсилановые группировки.

Среди наиболее часто используемых протекторов для частиц серебра и золота можно назвать желатин, преимуществом которого является то, что при необходимости его легко удалить при помощи фермента. Широко используются различные ПАВ как для металлических, так и для полупроводниковых частиц. Еще один путь создания оболочки – **эпитаксиальный рост** кристаллов одного вещества на ядре из другого.

Частицы «ядро – оболочка» (рисунок 16) могут быть металлическими или полупроводниками, ядро может состоять из полупроводника, оболочка из металла или наоборот.

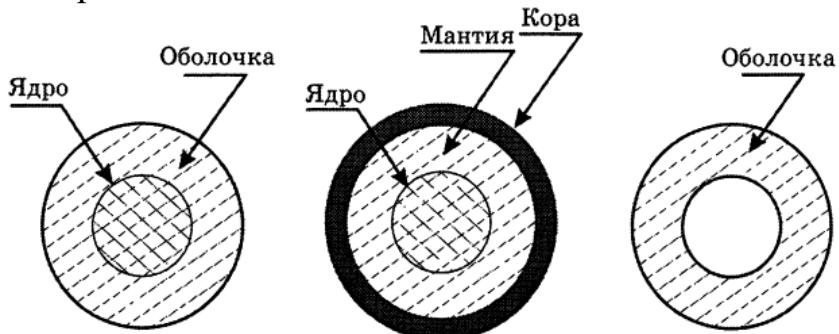


Рисунок 16 – Схема строения частиц типа «ядро – оболочка»

Оболочек может быть несколько. В случае тройных систем образуется структура, напоминающая структуру Земли («ядро – мантия – кора»). Если из таких частиц каким-то способом удалить внутреннее ядро, то получатся полые наносферы, которые тоже представляют большой интерес как нанореакторы и наноконтейнеры. Рассмотрим интересный пример получения полых сфер, основанный на использовании классического фундаментального эффекта из физикохимии твердого тела – **эффекта Киркендалля**, только в наномасштабе.

Этот эффект впервые наблюдался в 1947 г. при сплавлении цинка и меди с образованием латуни. Из-за различной скорости диффузии каждого из этих металлов в другой фронт между ними движется. Считалось, что диффузия связана с обменом атомами. Киркендалль показал, что это обмен вакансиями. Когда более быстро движущийся металл (в данном случае цинк) диффундирует в другой, вакансии остаются позади и могут группироваться вместе, образуя поры, в случае, если они не уничтожаются, реагируя с другими дефектами, такими, например, как границы зерен (рисунок 17, а).

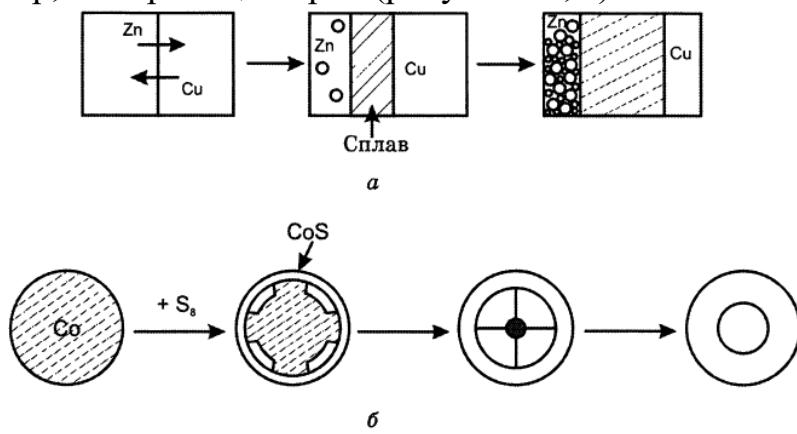


Рисунок 17 – Схема реализации эффекта Киркендалля в классическом варианте (а) и в монодисперсных наночастицах кобальта (б)

Если металл реагирует с газом или жидкостью, вблизи поверхности имеет место аналогичный механизм, а атомы металла мигрируют из глубины твердого тела к поверхности с образованием на ней нового соединения. Это также ведет к движению вакансий вглубь с соответствующим образованием пор. В массивном металле в результате несинхронности реакций в различных частях образца

возникает широкое распределение пор по размерам. Если речь идет о монокристаллической наночастице, появляется возможность получить в ней одну пору, т. е. это уже правильная полая сфера.

Такие структуры были получены в реакциях высококачественных монокристаллических наночастиц кобальта с кислородом, серой, селеном при относительно низких (455 К) температурах. Они представляли собой полые поликристаллические нанокристаллы оксида, сульфида, селенида кобальта соответственно.

Поверхностная реакция между кобальтом и кислородом (или халькогеном) ведет к диффузии кобальта от ядра к растущей на поверхности оболочке из его соединения, в результате чего образуется полость, достигающая 40 – 70 % от исходного размера частицы в зависимости от условий реакции (рисунок 17, б). Распределение полостей по размерам в пределах одного эксперимента было достаточно узким (разброс составил примерно 13 % что обусловлено высокой синхронизацией скоростей реакций для всех частиц. Такая высокая монодисперсность обеспечивается исключительной гомогенностью монокристаллических частиц кобальта в исходном материале. Аналогичная картина наблюдалась для частиц кобальта в виде плоских дисков при взаимодействии с серой. В этом случае образовывались полые нанодиски CoS.

Рассматриваемая наномасштабная твердофазная химическая реакция характерна для многих элементов Периодической системы и носит достаточно общий характер. По тому же типу реагируют железо и кадмий, о чем свидетельствует образование полых наносфер FeO и CdS при действии кислорода или серы соответственно. Процесс образования полых сфер можно оптимизировать, изменяя условия эксперимента таким образом, что исходные нанокристаллы помещают в разбавленный раствор второго реагента, который обеспечивает большие движущие силы для диффузии металла от ядра частицы к поверхности контакта. Это позволит получать полыеnanoструктуры различной формы и состава.

В качестве иллюстрации универсальности рассмотренного подхода можно привести еще пример получения **катализически активных платиновых частиц в оболочке из оксида кобальта (II)**. Для получения таких структур металлический кобальт осаждали на малые (примерно 3 нм) платиновые частицы с образованием структуры «ядро – оболочка». При реакции с кислородом кобальт диффундирует к образующейся оболочке из CoO, отрываясь от платинового ядра из-за миграции наружу, и образуется структура вроде яйца с платиновым желтком. Интересно, что такие инкапсулированные платиновые частицы не были изолированы от окружающей среды и обладали каталитической активностью в реакции дегидрирования этилена. Реагенты и продукты могут диффундировать через поликристаллическую оболочку оксида кобальта по границам зерен как внутрь частицы, так и наружу. Таким образом, эта система может служить уникальным нанореактором, в котором индивидуальные реакционноспособные металлические наночастицы эффективно изолированы друг от друга, а маленькие молекулы в то же время свободно диффундируют к

этим частицам и от них.

Завершая рассмотрение получения индивидуальных наночастиц, отметим, что синтез частиц «ядро – оболочка» – это, по сути, создание наноструктуры, так как в этих частицах есть области, различные по составу, и есть поверхность раздела между ними, также обладающая своими специфическими свойствами.

1.1.4 Создание наноструктур и ансамблей наночастиц. Самоорганизация

В области синтетической нанохимии существуют две основные задачи:

- 1) получение индивидуальных частиц с регулируемыми свойствами;
- 2) создание ансамблей наночастиц или наноструктур.

Если сами по себе наночастицы представляют главным образом академический интерес, то их ансамбли – это потенциальные рабочие элементы определенных устройств. При создании таких устройств предполагается целенаправленное размещение наночастиц на твердых подложках или в объеме. При этом открываются возможности создания принципиально нового поколения наноустройств, многоуровневая архитектура которых базируется именно на присущей наночастицам способности самопроизвольно объединяться в упорядоченные ансамбли. Эти самоорганизованные ансамбли наночастиц проявляют новые и часто неожиданные свойства. На основе хорошо упорядоченных наноструктур (в частности, коллоидных кристаллов) в последнее время пытаются создавать оптоэлектронные устройства, фотонные материалы, биосенсоры, носители памяти нового поколения.

Итак, сформированные в растворе или в виде порошка наночастицы могут стать строительными блоками для создания более крупных (супрамолекулярных) единиц. Последние могут формироваться либо автоматически (в результате кристаллизации или самосборки), либо принудительно с помощью различных методов. Используют электростатические, капиллярные, ван-дер-ваальсовы силы, биоспецифическое распознавание и др. При этом создают как одно- и двумерные, так и трехмерные ансамбли наночастиц, мезопористые наноструктуры, агрегаты частиц специфической формы. Трехмерная организация вещества постоянно происходит в природе (например, кристаллизация). Ионы и молекулы, образующие кристаллические структуры, идентичны во всех отношениях, что и позволяет им периодически располагаться во всех трех направлениях. Если в качестве строительных блоков используются наночастицы, это далеко не всегда так. Наночастицы отличаются по размеру, а часто также и по форме и составу. Тем не менее трех-, дву- и даже одномерные структуры из них все же образуются, если для этого создать специальные условия. При этом следует помнить, что каждая достаточно сложная наноструктура индивидуальна, поэтому нельзя предложить некий универсальный способ синтеза, применимый во всех случаях. В мире постоянно совершенствуются уже предложенные и разрабатываются новые способы создания таких структур.

Обычно принято считать, что понятие «синтез» означает соединение,

сочетание, а применительно к химии – получение более сложных соединений, молекул из более простых составных частей (в пределе – из атомов). Если же снять ограничение по сложности продукта синтеза в сравнении с исходными веществами, то всякая совокупность последовательных действий, приводящая к получению желаемого вещества, есть синтез. Такой синтез предусматривает пространственно-временную организацию различных химических и физических процессов, каждый из которых поднимает вновь синтезируемую структуру на более высокий информационный и в большинстве случаев – энергетический уровень.

В понятии **синтез определенной структуры** можно выделить несколько аспектов: **физико-химический** (химический состав и строение в широком смысле – аморфное, кристаллическое, монокристаллическое и др.); **топологический** (пространственное расположение элементов структуры); **электронный** (электронное строение рассматриваемой структуры). В проблемном полеnanoхимии нас интересует прежде всего **топология** – понятие, которое связано с возможностью различного пространственного распределения элементов синтезируемого искусственного соединения. С позиций топологии предельными состояниями являются однородное по составу и строению вещество (кристалл, стекло и т. п.) и многоэлементная (не в химическом, а в структурном смысле) система, где любой элемент произвольным образом соединен с другим. Простейшая топологическая организация – неоднородное распределение вдоль одной из пространственных осей координат (слоистые, пленочные структуры). Дальнейшее усложнение – создание организации атомов и в плоскости слоя. Еще более высокий уровень организации веществ предполагает формирование пространственных неоднородностей в синтезируемой структуре, которые различаются степенью внутренней симметрии (периодические или с произвольной топологией).

Простейшие способы формирования наноструктур

Наиболее простой метод формирования упорядоченных структур из наночастиц состоит, например, в испарении нанесенной на подложку капли дисперсии наночастиц, что приводит к упорядочению их пространственной организации за счет капиллярных эффектов. Таким способом получают коллоидные кристаллы. **Коллоидные кристаллы** – это трехмерные плотноупакованные кристаллы из субмикронных или наносфер с протяженной упорядоченной структурой, как у обычного кристалла, но в узлах кристаллической решетки в данном случае находятся не атомы или молекулы, а наночастицы. На формирование коллоидного кристалла влияют угол наклона подложки и скорость испарения растворителя. Наклон подложки необходим, чтобы процесс нуклеации начался на верхнем крае капли и рост кристалла распространялся вниз по подложке. Изменяя угол наклона, можно варьировать параметры выращиваемых кристаллов. **Метод испарения капли** применим как для металлов и полупроводников, так и для магнитных частиц. Этим методом были получены коллоидные кристаллы из наночастиц оксидов, сульфидов, благородных металлов, полимеров. В отличие от сфер микронного размера,

самоорганизация наноразмерных частиц определяется не только энтропийным фактором. Важную роль играют также взаимодействия частиц между собой и подложкой, а также природа молекул, стабилизирующих и связывающих наночастицы. В определенных случаях на подложку наносят монослои молекул, содержащих концевые группы $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SH}$, характеризующиеся высоким сродством к металлическим частицам; используют и дендримерные молекулы.

В методе испарения капли самоорганизация частиц происходит и на мезоскопическом уровне: в процессе испарения крупных капель формируются кольцевые и гексагональные структуры (эффект Марангони).

На нанометровом уровне степень упорядоченности частиц зависит от их среднего размера: более крупные частицы обычно характеризуются меньшей полидисперсностью и легче образуют упорядоченные структуры. Упорядоченные структуры из частиц меньше 2 нм встречаются редко. Однако в определенных условиях даже столь простая схема, как процесс испарения капли, позволяет получать коллоидные кристаллы высокого качества из частиц разного размера, в том числе и очень малых.

Самоорганизации частиц, в первую очередь магнитных, могут способствовать внешние поля. При создании упорядоченных ансамблей из наночастиц, способных к взаимодействию с внешними полями, формируются структуры, свойства которых изменяются под влиянием внешнего воздействия. Сами же структуры обычно сходны с наблюдаемыми для инертных систем, но следует отметить, что на их морфологию влияет направление внешнего магнитного поля.

Еще один простой способ формирования трехмерных структур из наночастиц – **самоорганизация при медленной дестабилизации коллоидных дисперсий**. Так, например, можно получать коллоидные кристаллы, разрушая коллоидную дисперсию полупроводниковых или металлических наночастиц посредством медленной диффузии нерастворяющей жидкости в коллоидный раствор монодисперсных частиц в вертикально расположенной стеклянной пробирке (рисунок 18).

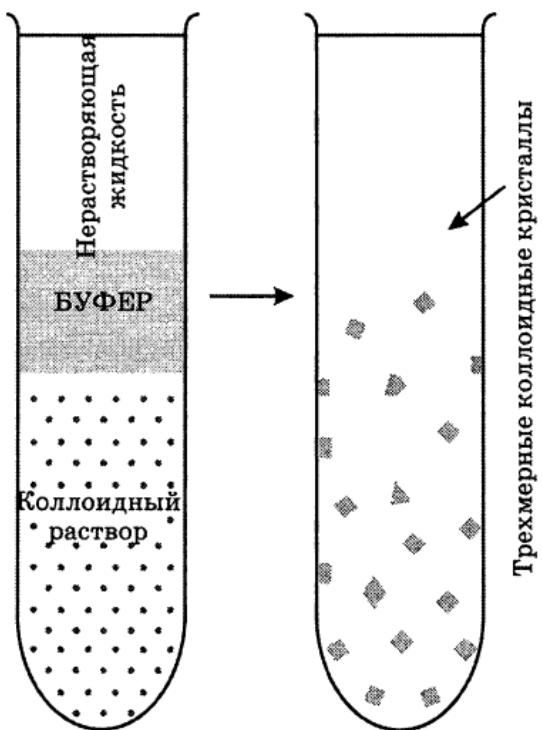


Рисунок 18 – Формирование коллоидных кристаллов при медленной диффузии нерастворяющей жидкости через коллоидный раствор

Нерастворяющая жидкость медленно диффундирует через буферный слой в растворитель и вызывает кристаллизацию. Кристаллы растут преимущественно на стенках сосуда.

Рассмотренные методы весьма привлекательны с точки зрения их простоты, однако не всегда дают воспроизводимые результаты и не позволяют получать упорядоченные **структуры большой площади**, которые необходимы для создания биосенсоров, биоматериалов, функциональных биоактивных поверхностей, катализаторов. Для получения таких структур нужны иные стратегии.

Созданиеnanoструктур методом химической сборки

Основную роль в синтезе сложных структур с различной топологией должны играть химические процессы на атомно-молекулярном уровне, когда создание такой структуры представляет собой определенную **последовательность поверхностных химических реакций** между функциональными группами твердого вещества и молекулами необходимой химической природы.

Новая структура всегда является результатом неустойчивости и возникает из флуктуаций. Например, при свободной кристаллизации к возникновению зародышей новой фазы приводят флуктуации локальной плотности энергии частиц, их столкновений и взаимной ориентации. Но если мы искусственно введем в раствор затравку, она будет играть роль как бы гигантской флуктуации, направляющей процесс. Процесс формирования nanoструктур можно построить **по принципу направляемых флуктуаций**, при этом последовательность предшествующих операций (реакций) формирует исходное состояние для последующих.

Трудности осуществления такого рода процесса связаны с тем, что большинство химических реакций относится к типу «неорганизованных», т. е. таких, в которых частицы (атомы, молекулы, радикалы, ионы) реагируют при случайных встречах во времени и пространстве. В них отсутствует пространственная и времененная молекулярная и надмолекулярная организация химического взаимодействия.

Тем не менее возможности такой организации хорошо известны из молекулярной биологии. Это **процесс биосинтеза**, основанный на репликации, т. е. копировании цепей ДНК и РНК путем сборки на них, как на матрицах, структурных единиц соответствующих нуклеотидов. На первой стадии идет сборка первичных комплементарных структурных единиц (КСЕ-1) с образованием вторичных более высокоорганизованных единиц (КСЕ-2). Последним передается информация, программирующая следующую стадию этого процесса самоорганизации: самосборку, т. е. соединение друг с другом КСЕ-2. Процесс самосборки по мере образования все более и более высокоорганизованных КСЕ благодаря лавинообразному нарастанию их массы и, следовательно, числа центров связывания резко ускоряется и в конце концов приводит к мгновенному схватыванию структурных единиц и уплотнению самоорганизовавшегося вещества, подобно тому, как это происходит при отвердевании созревшего золя и образовании геля. Но если гель образуется в стохастическом процессе связывания частиц золя, химический или еще более высокоорганизованный биологический индивид возникает в управляемом программой процессе, т. е. в процессе детерминированном. В таком процессе вещество организуется, приобретая структуру самых разных типов: глобулярную, слоистую, цепочечную, трехмерную и др. В том числе образуются структуры, построенные из структурных единиц самого разного состава и разного ранга, размещенных в трехмерном пространстве в строго заданном порядке. Они составляют при этом подвижные ассоциативные ансамбли или целые молекулярные машины, обладающие различными функциями, например ферментативными.

Процесс биосинтеза протекает при невысокой температуре (около 40 °C) в водной среде, в значительной мере за счет сил межмолекулярного взаимодействия комплементарных структурных единиц, с высокой скоростью. При этом образуется огромное число идентичных копий каждого химического индивида одновременно, т. е. перед нами идеальный автоматический процесс группового синтеза.

Используя биосистемы в качестве образца, ученые создали варианты методов эпитетаксиального (поверхностного) синтеза высокоорганизованных химических индивидов: **матричный синтез полипептидов** на инертной полимерной подложке (Ч. Меррифильд, 1960-е гг., Нобелевская премия) и **химическая сборка** (по сути, разновидность того же матричного синтеза) твердых неорганических соединений постоянного состава (В. Б. Алесковский с сотр., 1965).

Сущность метода **химической сборки** заключается в последовательном

нанесении на поверхность подходящей подложки (матрицы) ряда монослоев заданного состава посредством необратимой хемосорбции не менее чем бифункциональных молекул то одних, то других веществ. Последние реагируют только с подложкой, но не между собой. Входя в состав подложки, они образуют с нижеследующим слоем те или иные структурные единицы. В конце синтеза подложка, если это необходимо, удаляется химическим или механическим способом. Пригодность подложки для сборки на ней данных структурных единиц определяется структурным или химическим соответствием.

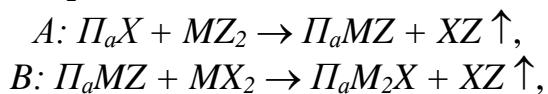
Полное покрытие поверхности в каждом акте синтеза обеспечивается большим избытком реагента и проточными условиями, т. е. условиями необратимой химической сорбции. Больше одного монослоя в одном акте не может быть получено, так как молекулы адсорбируемых веществ между собой не реагируют. Таким образом, основным инструментом синтеза является определенная последовательность поверхностных химических реакций. При этом необходимо направленно регулировать активность химических связей.

При таком подходе прямой синтез твердых тел с условиями, задаваемыми термодинамикой процесса, заменяется ступенчатым, т. е. чередованием в определенной последовательности актов необратимой сорбции. Химическая энергия этого экзотермического процесса используется для размещения структурных единиц в заранее намеченном порядке. Большим преимуществом является и то, что процесс можно осуществлять при невысоких температуре и давлении, во всяком случае значительно более низких, чем равновесные в процессе прямого синтеза.

Варьируя температуру и другие условия, при которых проводится химическая сборка, можно изменять плотность упаковки структурных единиц (длины и углы межатомных связей) и придавать продуктам синтеза регулярную (но не обязательно периодическую) структуру. Таким образом, вместо самопроизвольной упаковки структурных единиц в процессе кристаллизации реализуется принудительная упаковка в заданном порядке. При этом формируется твердое вещество с заданным составом и строением, поэтому, кроме кристаллических, можно создавать и иные структуры, число которых бесконечно.

В качестве низкомолекулярных реагентов обычно используют реакционноспособные молекулы летучих веществ (галогениды металлов и неметаллов, гидриды, элементоорганические соединения и др.), поэтому метод химической сборки можно назвать еще и молекулярным наслажданием.

Химическую сборку проводят на подложке Π_aX , поверхность которой образована монослоем, состоящим из одного моля функциональных групп X , осуществляя n циклов молекулярного наслаждания. Каждый цикл складывается из двух разных, но комплементарных необратимых реакций химической конденсации (или других) не менее чем бифункциональных молекул (мономеров) MZ_2 , а затем MX_2 взятых в избытке:



где XZ – летучий побочный продукт, который непрерывно удаляется, также как и избытки MZ_2 и MX_2 .

Продукт реакции B имеет те же функциональные группы, что и подложка P_aX , поэтому цикл $A-B$ можно повторить столько раз, сколько необходимо, получая в каждом цикле два моля продуктов синтеза. Очевидно, что толщина слоя, синтезированного за n циклов, равна толщине $2n$ монослоев ($M_{2n}X$). Следовательно, толщина слоя конечного продукта синтеза пропорциональна количеству проведенных циклов молекулярного наслаждания. Составляя такие циклы соответствующим образом, можно осуществлять синтез любых структур (сложных или слоистых).

Необходимыми условиями химической сборки являются наличие программы, матрицы, структурных единиц, источника энергии, т. е. информационного, материального и энергетического обеспечения процесса. Информацию предоставляет программа реакций, задаваемая экспериментатором, а также свойства матрицы и структурных единиц. Матрица и структурные единицы – это также и материалы, из которых строится синтезируемая структура, причем в отличие от биосинтеза матрица, как правило, не одномерна, а представляет собой двумерную поверхность твердого тела с функциональными группами, комплементарными по отношению к молекулам реагентов (носителей структурных единиц). Вслед за репликацией на ней идет не сборка одномерных структурных единиц – продуктов репликации, а химическая сборка поступающих извне низкомолекулярных структурных единиц на каждой вновь образующейся поверхности. Источником энергии служит энергия, выделяющаяся в процессе хемосорбции низкомолекулярных реагентов. Некоторые варианты осуществления процесса молекулярного наслаждания представлены на рисунке 19.

Реакция	1	2	3	4	5
Тип I $A + B \rightarrow AB$					
Тип II $AX_2 + BY_2 \rightarrow AB + 2XY$					
Тип III $AX + Y_2 \rightarrow A + 2XY$					

Рисунок 19 – Схемы реакций молекулярного наслаждания

Протекание подобных реакций возможно при соблюдении следующих условий.

1. Реакции функциональных групп на поверхности твердого тела с низкомолекулярными реагентами должны быть необратимы в условиях синтеза. Во избежание неконтролируемых побочных реакций эти реагенты не должны взаимодействовать между собой.

2. Каждая последующая реакция осуществляется только тогда, когда полностью завершится предыдущая.

3. Поверхность твердого тела на каждой стадии синтеза должна быть пригодна для проведения химической сборки, т. е. содержать достаточное количество функциональных групп необходимой химической природы.

4. Поскольку молекулярное наслаждение приводит к образованию на подложке слоя иной химической природы, то по мере наращивания слоев необходим подбор соответствующих условий для продолжения синтеза.

Немаловажным фактором, обеспечивающим равномерность покрытия, является проведение реакций вдали от термодинамического равновесия (постоянное удаление газообразных продуктов из зоны реакции), что способствует более полному использованию поверхностных группировок. Таким методом можно синтезировать оксидные, нитридные, углеродные структуры на поверхности носителей различной природы и дисперсности.

Вариантом этого метода является **метод ионного наслаждения**, основанный на электростатическом взаимодействии ионов в растворе. Синтез наноструктур происходит путем необратимой поочередной адсорбции из раствора катионов и анионов, образующих на поверхности подложки труднорастворимые соединения. Ионное наслаждение позволяет проводить химическую сборку слоев, которые в вакууме или в газовой атмосфере получить не удается, например, вследствие нелетучести исходных соединений или их термодинамической нестабильности. В качестве подложки можно использовать монокристаллический кремний с ориентацией (111).

Реакции ионного наслаждения классифицируют следующим образом.

1. Реакции, в результате которых не наблюдается изменения степени окисления ионов. При этом образование слоя труднорастворимого в воде вещества может происходить вследствие электростатического взаимодействия ионов на поверхности, а также комплексообразования с участием функциональных групп поверхности или ионного обмена, например протона функциональной группы на катион.

2. Реакции, в которых катион металла растворенной соли восстанавливается ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$) или окисляется ($\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}_2\text{O}_3$) на поверхности.

3. Реакции, в которых анион растворенной соли восстанавливается ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr(OH)}_3$) или окисляется ($\text{H}_2\text{PO}_2^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$).

4. Реакции, в которых катион окисляется, а анион восстанавливается ($\text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$).

5. Реакции, в которых на первой стадии катион окисляется, а затем вступает во взаимодействие с анионом по механизму ионного обмена ($\text{Sn}^{2+} + \text{Ox} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$).

Комбинируя реакции 1 – 5 и точно задавая толщину нанослоя каждого из

составов, можно синтезировать сверхрешетки с периодическим чередованием разного состава слоев, заданным в соответствии с программой синтеза. Преимущество подобного рода методик (в англоязычной литературе «layer-by-layer assembly») состоит в том, что можно наносить пленки на подложки любого размера и геометрии. Часто используют последовательное погружение подложки в дисперсию наночастиц и в раствор противоположно заряженного полимера или ПАВ. При сильном электростатическом и дисперсионном взаимодействии частиц нанесение слоя полимера лишь слабо возмущает структуру ансамбля. Неподвижность частиц позволяет создавать сильно неоднородные пленки путем нанесения разных бислоев полимер-частицы в определенной последовательности. Изменяя порядок расположения слоев, можно придавать пленкам определенные функциональные свойства. Можно создавать структуры, не однородные по разным направлениям.

Этим способом получены градиентные пленки из наночастиц CdTe, размер которых увеличивается по мере утолщения пленок. Такие пленки исключительно перспективны как элементы фотодетекторов, биполярных транзисторов и других высокоскоростных электронных устройств. Они характеризуются необычным поведением при инжекции и транспорте зарядов, могут служить ловушками света.

Итак, синтез методом химической сборки представляет собой, как и репликация в процессе биосинтеза, программируемый, необратимый, многостадийный, сопряженный с производством информации процесс сборки структурных единиц на матрицах.

Прототипом синтеза трехмерных наноструктур может служить процесс самосборки комплементарных структурных единиц, завершающий биосинтез, т. е. уже не репликация, а идущая вслед за ней самосборка. В качестве исходных блоков (структурных единиц) для такой самосборки могут быть использованы наноглобулы полупроводников, осаждаемые из золей, а также частицы многих дисперсных продуктов высокотемпературного синтеза, получаемые в плазме или при конденсации паров при высоком давлении. Особенно перспективно использование **квантовых точек** или **суператомов**. Монослой квантовых точек можно осадить на подложку, оснащенную проводниками и контактами, и таким образом синтезировать сверхбольшие интегральные схемы, построенные из квантовых элементов. Подложка-матрица для сборки структурных единиц должна иметь остов определенной размерности, которая определяет размерность и ориентацию растущих на ней структур. На подложке, обладающей одномерным остовом, могут расти только одномерные структуры, ориентированные вдоль оси цепей, составляющих эту матрицу. Функциональные группы последней должны располагаться в заданном порядке.

Наноглобулы, являясь надмолекулярными структурными единицами, могут содержать в себе большое количество информации, легко становятся комплементарными друг другу и благодаря этому могут вступать в процесс самосборки, подобный самосборке комплементарных структурных единиц в биосинтезе. Вообще говоря, наночастицы обладают удивительной способностью

к самоорганизации в упорядоченные структуры как в объеме дисперсий, так и на межфазных поверхностях, им нужно только слегка «помочь». Для усиления эффекта самоорганизации частиц в трехмерные структуры используют электрохимическое осаждение частиц, а также модифицирование их поверхности. Выбор приема зависит от природы частиц. Широко используют стабилизацию молекулами, которые имеют центры, способные к связыванию. Эти центры служат «указателями мест», к которым должны присоединяться другие наночастицы. При смешивании наночастицы одной дисперсии соединяются по этим центрам с частицами другой дисперсии, и таким образом можно создавать трехмерную архитектуру ансамбля.

Например, для создания **упорядоченных ансамблей из частиц золота** используют два основных метода. В соответствии с первым наночастицы золота связывают **дитиолами**, которые концевыми S–H-группами присоединяются к двум разным наночастицам. Изменяя длину алкильной цепи дитиола, можно варьировать постоянную решетки формирующегося нанокристалла. Интересно, что тиолы на поверхности наночастиц способны к замещению. Второй метод состоит в следующем. Берут наночастицы золота, поверхность которых модифицирована одинаковым образом, и используют связывающий агент. Частицы могут объединяться по механизму водородного связывания, комплексообразования и др. Последний метод особенно часто используют для формирования органо-неорганических композитов.

В процессах самоорганизации более простых по составу наночастиц обычно происходит не образование той или иной структуры, подобной биополимеру, а плотная упаковка наноглобул, на которую они как бы запрограммированы своей низкомерностью. Таким образом, формируются достаточно примитивные структуры. Но в принципе можно создавать структуры любой сложности, если в качестве их исходных фрагментов использовать не простые, а **структурированные наноглобулы**.

Простейшим, но и особо важным способом структурирования наноглобул является уже рассмотренный нами **метод молекулярного наслаждения** на исходные наночастицы минимального размера (1 – 2 нм) системы концентрических оболочек разного состава заданной толщины, в том числе сравнимой с длиной волны де Броиля в данном веществе. Таким способом получают квантовые структуры с трехмерным ограничением движения носителей заряда – **квантовые точки и суператомы**. Процесс проводят в жидкой среде, т. е. в золе. Поскольку такая жидкофазная сборка охватывает все множество глобул, содержащихся в золе, данный способ, по существу, представляет собой групповой жидкофазный синтез квантовых точек.

Ядра получают любым из известных методов или берут в готовом виде. Это могут быть наноглобулы аэросила SiO_2 , полученные при их восстановлении наноглобулы кремния, наночастицы других полупроводников и металлов. Поверхность ядра стандартизируют, т. е. подвергают определенной обработке с целью сделать ее совершенно однородной, после чего проводят по определенной программе циклы молекулярного наслаждения и получают одну за другой

покрывающие ядро, а затем и друг друга оболочки. Легирование оболочек достигается посредством добавления в реагенты, применяемые в процессе молекулярного наслаждания, дозированных количеств легирующих элементов. В случае необходимости поверхность наночастиц модифицируется, например, хемосорбцией монофункционального мономера или олигомера. Толщина оболочек и диаметр наноглобулы задаются с атомной точностью числом циклов молекулярного наслаждания.

Процесс самосборки можно организовать, например, методом гелеобразования в подходящей среде. Продукты приобретают вторичную, третичную или еще более высокоорганизованную структуру. Подобного рода процесс схематически представлен на рисунке 20.

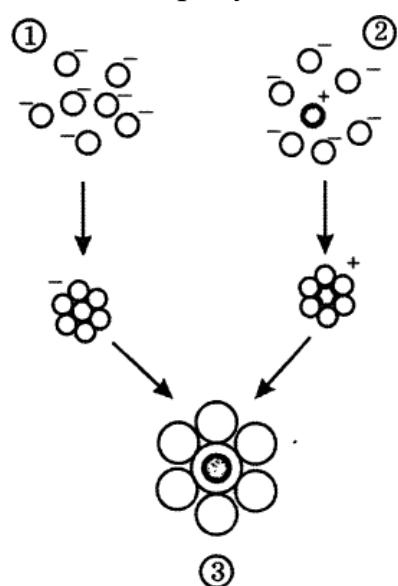


Рисунок 20 – Самосборка третичной структуры при слиянии двух дисперсий наночастиц

Синтез наноструктур можно осуществить и по **деструкционно-самосборочному** принципу, когда происходит деструкция надмолекулярных соединений, сопряженная с эпитаксиальным осаждением, т. е. химической конденсацией образовавшихся мономеров, и в конечном итоге — самопрограммируемое структурирование вещества. Такой принцип реализуется, в частности, в золь-гель методе. При этом из аморфных гидроксидов металлов или растворенных металлокомплексов (веществ неупорядоченных) в результате самоорганизации получаются химические индивиды, имеющие не менее чем третичную структуру.

Темплатный синтез

Рассмотренные нами выше варианты получения наноструктур относятся к разновидностям **матричного метода**, так как во всех случаях процесс осуществляется на подложке-матрице, задающей пространственную организацию (и частично состав) получаемой структуры. Таким образом, синтез происходит как бы по шаблону или, как мы уже говорили, с использованием **темплата** (от англ. template). При **темплатном синтезе** получаемая структура тем или иным способом воспроизводит (реплицирует) этот шаблон.

В последнее время особое внимание уделяют определенной разновидности

этого метода, связанной с получением структур с упорядоченным расположением наноразмерных пор или пустот. Такие структуры называют еще **искусственными опалами**. В натуральных опалах коллоидные кристаллы из сфер SiO_2 превратились в твердый материал после того, как пустоты между частицами заполнились гидратированным SiO_2 . Сейчас синтезировано много структур, подобных натуральным опалам. Один из подходов, применяемых в этой области, – воспроизведение (репликация) структуры коллоидного кристалла в устойчивой матрице.

Приведем общие рекомендации:

- 1) начните с суспензии сфер, имеющих одинаковый размер;
- 2) позвольте этим сферам образовать опалоподобную структуру;
- 3) заполните пространство между сферами жидким прекурсором, способным к конденсации либо кристаллизации, или суспензией твердого вещества;
- 4) отвердите материал в полостях между сферами;
- 5) удалите сферы.

Каждая из стадий имеет множество вариаций. В результате формируется новый тип материала, поры которого сохраняют самое ценное свойство коллоидного кристалла — протяженную периодическую структуру. В качестве темплат используют полистирольные латексы, капли масляной эмульсии, микросфераы SiO_2 и др.

Синтез пористого SiO_2 был первым примером искусственной репликации коллоидного кристалла стабильной и устойчивой матрицей кремнезема (рисунок 21).

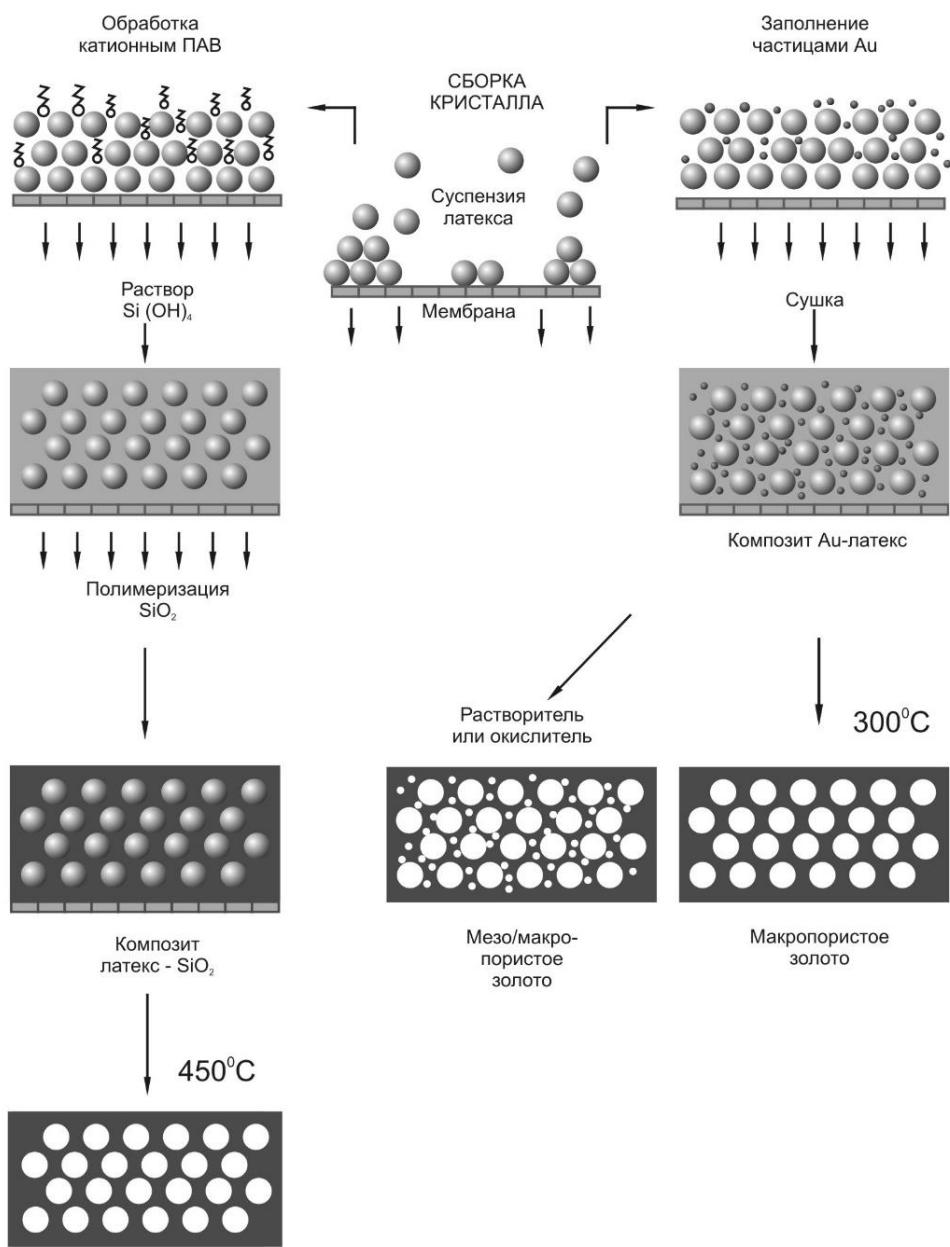


Рисунок 21 – Схема темплатного синтеза с использованием в качестве темплат коллоидных кристаллов

Темплаты формировали фильтрацией дисперсии латексных частиц через гладкую поликарбонатную мембрану. Как только частицы концентрируются над мембраной, они кристаллизуются, и кристалл растет до тех пор, пока новые частицы поступают к его поверхности с проходящим потоком. Затем латексный слой промывают раствором катионного ПАВ, что делает метод независимым от типа латекса. После промывки полости между сферами минерализуют введением 0,5 М водного раствора $\text{Si}(\text{OH})_4$, а ПАВ инициирует его полимеризацию. Образовавшийся композит латекс- SiO_2 высушивают, а затем кальцинируют при температуре 450 °C. Органический компонент выгорает, и остаются пористые хлопья SiO_2 с низкой плотностью. Образовавшаяся структура представляет собой упорядоченную организацию сферических полостей, которые образуют нанокристаллические домены с различной ориентацией. Доменная структура исходного материала повторяется и на поверхности, и во всем объеме кристалла,

т. е. материал представляет собой негативную реплику кристаллического темплата.

Главное преимущество метода заключается в том, что размер пор можно регулировать изменением диаметра частиц латекса. Основная модификация метода, позволяющая получать материал с иерархией пор, состоит в заполнении полостей коллоидных темплат более мелкими частицами. Такой подход был использован, в частности, для получения пористых металлов, которые могут иметь важное технологическое применение, например в электронике и оптоэлектронике. Рассмотрим этот вариант на примере получения **пористого золота** (см. рисунок 21).

Начальная стадия процесса аналогична описанной для SiO_2 . Поры мембранны в данном случае настолько малы, что задерживают и латекс, и золотые частицы. Полости заполняют суспензией наночастиц золота диаметром 15 – 20 нм. Для дальнейшей обработки используют две альтернативные процедуры, которые дают материалы с разными свойствами. Кальцинация при 300 °C приводит к образованию хлопьев с желтой окраской металлического золота. Образец, получаемый при растворении или окислении темплата, состоит из микро- и мезопор и имеет коричневую окраску. Оба образца обнаруживают высокую проводимость.

Широко используемыми темплатами являются пористые мембранны, а также ансамбли нанотрубок. В этих случаях образуются либо частицы неправильной формы, распределенные в тонких каналах, либо наностержни. Можно получать и ансамбли, достаточно сложные по составу и строению. Таким способом были синтезированы композиционные нанопроволоки из полимера и сульфида кадмия, разного рода нанотрубки, в том числе заполненные металлами.

В качестве темплат для получения наностержней чаще всего используют слои анодного пористого оксида алюминия. Размеры пор в них изменяются в широком диапазоне от 5 до 300 нм, длина их более 100 мкм, кроме того, они характеризуются высокой прямолинейностью. Методы получения таких темплат хорошо отработаны. Формирующиеся в них нанопроволоки имеют кристаллическую структуру, а диаметр их контролируется размером пор.

Для получения упорядоченных ансамблей из нанопроволок и наночастиц используют и **мезопористые кремнеземы**. Их пропитывают растворами солей металлов и при дальнейшей термической обработке в порах образуются частицы металла, которые при повышенной температуре собираются на внешней поверхности кремнезема, формируя упорядоченную решетку, структура которой воспроизводит двумерную структуру пор кремнезема.

Рассмотренные нами процессы матричного синтеза (или химической сборки) основаны на подражании природным процессам биосинтеза, но с использованием небиологических объектов. В последнее время интенсивно развивается и иное направление, основанное на непосредственном использовании в процессах самосборкиnanoструктур различных биомолекул: ДНК, пептидов, олигонуклеотидов. Поскольку такие молекулы позволяют пространственно организовывать наночастицы, их часто называют **спейсерами**.

(от англ. space — пространство) или **линкерами** (от англ. link — звено цепи, соединять). Эти функции могут выполнять и полимеры.

Использование биомолекул для создания наноструктур

Биоматериалы обладают рядом фундаментальных характеристик, которые делают их чрезвычайно привлекательными в качестве строительных блоков для наноархитектуры.

1. Они обнаруживают сильные специфические взаимодействия комплементарного распознавания (антитело — антиген, аминокислота — ДНК, гормон — рецептор и др.). Модифицирование поверхности наночастиц одного или разных типов биоматериалами (функционализация) дает возможность «узнавания» частиц биоматериалом, т. е. возможность самоорганизации.

2. Многие биоматериалы содержат несколько мест связывания (два в антителах, четыре в стрептавидине). Это дает возможность роста наноструктуры в различных направлениях.

3. Методами генной инженерии белки можно получать искусственно и модифицировать их специфическими группами для связывания наночастиц. Это обеспечивает управляемую их связь с наночастицами или специфичную привязку биомолекул к поверхности. Таким образом можно задавать направление роста наноструктуры. Можно искусственно получать и двухспиральные ДНК, которые затем использовать как темплэты для ориентации наночастиц путем электростатического связывания их с фосфатными группами или химического взаимодействия с функциональными группами ДНК.

4. Для манипуляции с биомолекулами существует каталитический инструмент — ферменты (энзимы). С их помощью можно задавать протяженность и структуру гибридных систем биоматериал — наночастицы. Использование биокатализаторов для репликации коньюгатов наночастицы — биоматериал может обеспечить эффективную систему для формирования наноструктур заданной формы и состава.

Биомолекулы могут быть иммобилизованы на полимерные матрицы и неорганические субстраты многими способами, включая физическую адсорбцию, электростатическое связывание, биоспецифическое распознавание и ковалентное связывание. Эти методы первоначально были развиты для функционализации макросубстратов, а сейчас активно и успешно используются для соединения биомолекул и наночастиц (и те, и другие имеют размеры в интервале от 1 – 2 до 100 нм). Ниже приведены примеры различных способов функционализации наночастиц.

Функционализация за счет электростатической адсорбции. Если наночастица стабилизирована анионными лигандами (например, цитрат- или тартрат-ионами), возникает эффективное связывание между такой частицей и белком за счет положительно заряженных его боковых аминокислотных цепочек (рисунок 22, а).

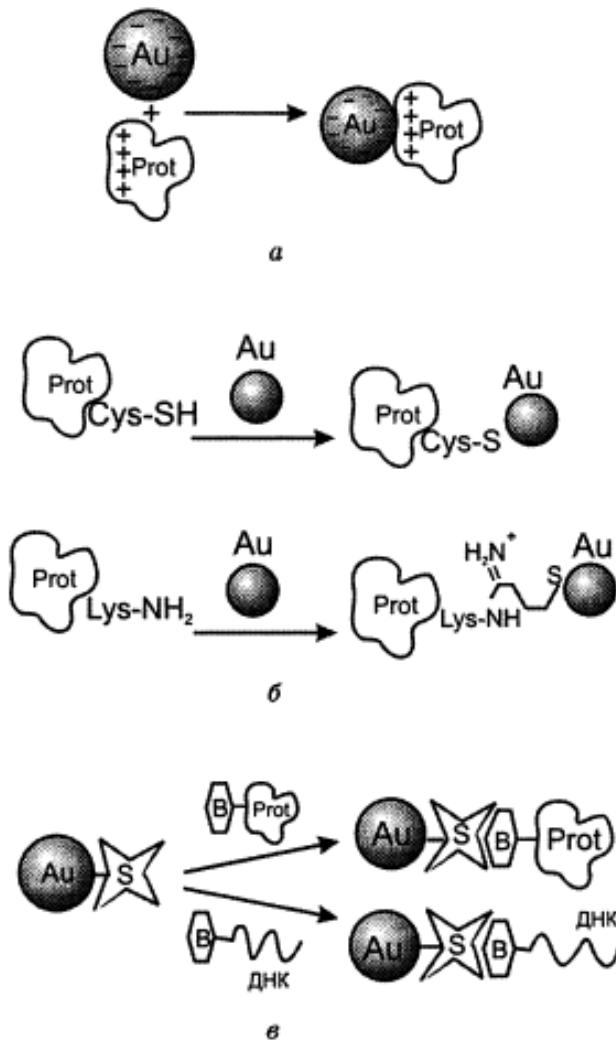


Рисунок 22 – Иммобилизация биомолекул на поверхность неорганических наночастиц

Такое взаимодействие можно использовать и для создания мультислоя, когда молекулы протеина, электростатически присоединенные к заряженным наночастицам, обеспечивают интерфейс для последующего присоединения противоположно заряженного электролита, а затем второго слоя белка.

Функционализация за счет хемосорбции. Сильная хемосорбция протеинов на поверхности наночастиц золота может быть обусловлена, например, наличием тиольных групп в остатках цистеина. Если таких групп нет, их можно ввести химическим путем (рисунок 22, б).

Функционализация путем биоспецифических взаимодействий. Функционализированные стрептавидином наночастицы золота связываются с белками или олигонуклеотидами, содержащими биотин (рисунок 22, в).

Функционализация наночастиц изменяет их свойства: оптические спектры, растворимость в воде и других растворителях. Изменение оптических и электрических свойств позволяет контролировать взаимодействие таких частиц с окружением, т. е. использовать их как биологические сенсоры. Уже предложен, например, метод детектирования ДНК с помощью частиц-зондов, функционализированных олигонуклеотидами, основанный на комплементарности этих нуклеотидов ДНК. При встрече таких зондов с ДНК и

образовании агрегатов цвет дисперсии меняется с красного на пурпурный. Изменение окраски связано с взаимодействием плазмонов в частицах, объединенных в агрегаты.

Рассмотрим несколько наиболее простых примеров, демонстрирующих принципы построения сложныхnanoструктур с использованием биомолекул.

Одна из стратегий, существующих в этой области, условно может быть названа «**кирпичи и цемент**». «Кирпичами» служат коллоидные частицы золота с функциональными распознавающими группами на поверхности, а «цементом» – полимеры с комплементарной функциональностью. Конформационная гибкость полимера компенсирует несовершенство в размере и форме агрегируемых частиц, обеспечивая эффективное упорядочение в процессе самоорганизации. Комплémentарность между коллоидом и полимером обеспечивается использованием взаимодействия диаминтриазин – тимин с образованием тройной водородной связи (рисунок 23).

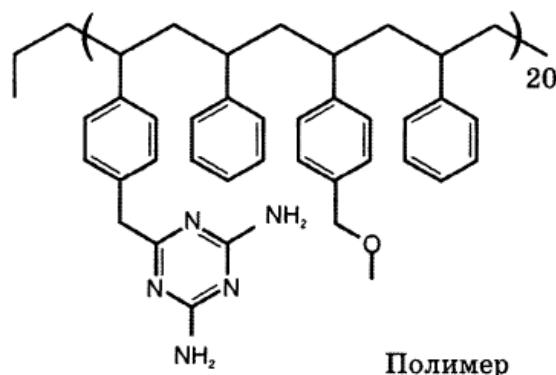
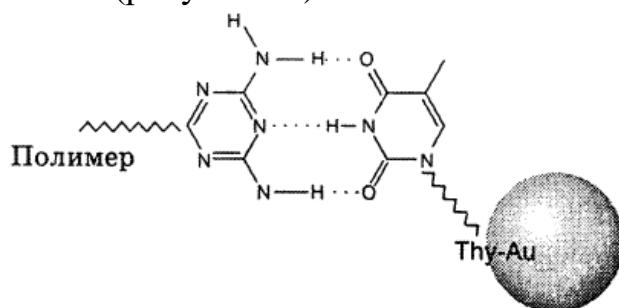


Рисунок 23 – Самоорганизация с использованием комплементарности
диаминтриазин – тимин

Тимин присоединяли к золотым частицам, покрытым самоорганизованным слоем алкантиола, путем его замещения тимин-функционализированным алкантиолом.

По такому же принципу была осуществлена самосборка в растворе нанокристаллов золота и серебра, но с использованием комплементарности пары диаминопиридина и урацила. Эти основания тоже селективно узнают друг друга и реагируют с образованием трех комплементарных водородных связей подобно тому, как это происходит при взаимодействии основных пар в ДНК. Сначала были получены нанокристаллы из частиц серебра, стабилизированных

хемосорбированными молекулами алканов с диаминопиридиновыми группами. Будучи диспергированы в хлороформе, такие частицы «узнают» и селективно связывают алканы с длинной цепью, содержащие две комплементарные группы урацила, и образуют нековалентно связанные нанокристаллы (рисунок 24).

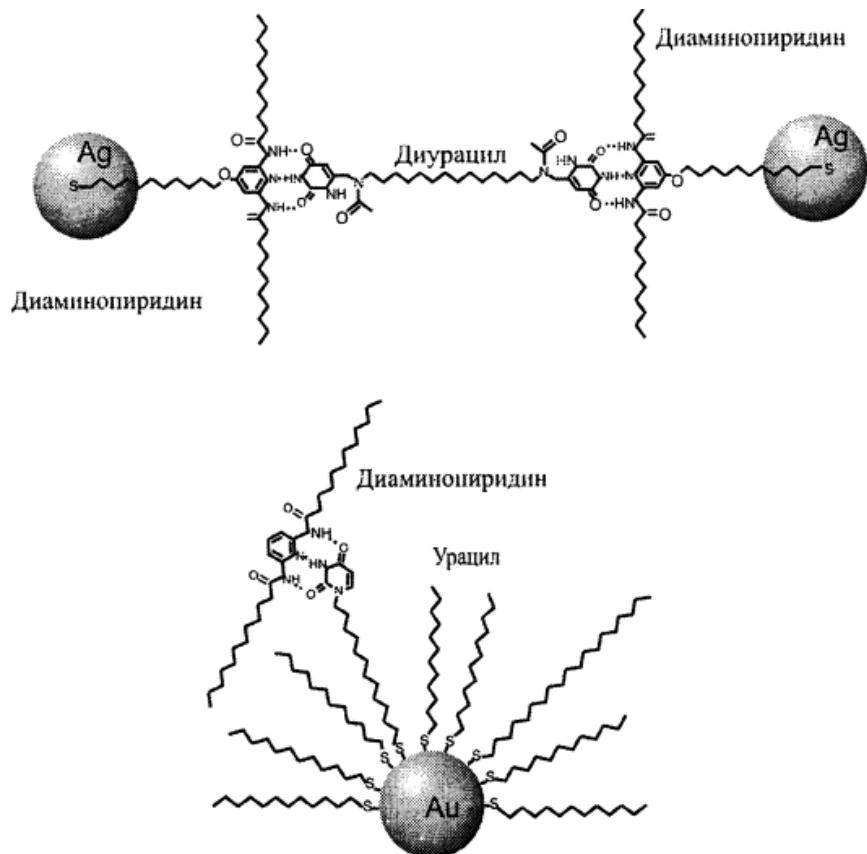


Рисунок 24 – Самоорганизация с использованием комплементарности
диаминопиридин – урацил

Точно так же частицы золота, запрограммированные хемосорбией молекул алканов, содержащих урацил, «узнают» и связывают субстраты с диаминопиридином (см. рисунок 24). Следующий логический шаг – присоединить комплементарные группы к поверхности частиц разных металлов и заставить их таким образом «узнавать» друг друга. Это было сделано и привело к формированию смешанных нанокристаллических агрегатов из золотых и серебряных наночастиц также за счет образования трех водородных связей.

Для созданияnanoструктур используют свойства некоторых естественных биоматериалов, например двумерную кристалличность белка бактериородопсина. Он формирует самоорганизованные упорядоченные структуры («пурпурные мембранны»), которые могут быть своеобразным шаблоном для получения упорядоченных структур из наночастиц. Другой природный белок ферритин состоит из полой полипептидной оболочки (внутренний диаметр 8 нм, внешний – 12 нм) и внутреннего ядра (диаметр 5 нм) из $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Оксид железа можно удалить из оболочки подходящим растворителем, а пустую оболочку реминерализовать *in vitro* неорганическими оксидами, сульфидами, селенидами. На поверхности полипептидной оболочки есть аминогруппы лизина, к которым можно присоединять производные

биотина, т. е. получать биотин-функционализированную оболочку. Добавление стрептавидина приводит к связыванию и агрегации оболочек, состав ядра которых, как уже отмечено, можно изменять. Это открывает широкие перспективы для создания магнитоэлектронных и магнитооптических устройств с весьма сложной архитектурой.

Большое внимание уделяется применению биомолекул для распознавания неорганических материалов, основанного именно на принципе селективного связывания. Показано, в частности, что с помощью нанокристаллических полупроводников можно выделять определенные пептиды в полипептидной цепи, поскольку они с высокой специфичностью связываются с поверхностью этих частиц, причем каждый субстрат – полупроводниковая частица (GaAs, InP, Si) связывается именно со своей определенной последовательностью аминокислот из большого числа случайно взятых пептидов. Этот эффект можно использовать для распознавания пептидов и белков, создания биометок и др.

Рассмотренные нами способы формированияnanoструктур основаны в значительной мере на подражании биологическим системам. Это направление называется **биомиметикой** (biomimetics, biomimetic materials chemistry). Подражание биосистемам позволило достичь определенных успехов в создании как неорганических материалов с заданной формой и ориентацией молекул и полиморфной структурой кристаллов, так и органо-неорганических гибридных систем. Для практических целей наибольший интерес представляет пока темплатный синтез. Для создания каких-либо уникальных, «штучных» nanoструктур применяют и методы, основанные на использовании зондовых атомно-силовых и сканирующих туннельных микроскопов.

Аппаратурные методы создания nanoструктур

С помощью зондов атомно-силовых и сканирующих туннельных микроскопов можно не только видеть частицы, но и перемещать их с места на место, создавая определенные рисунки. Здесь стоит отметить метод так называемой **перьевои нанолитографии** (Dip-Pen Nanolithography). Он основан на переносе молекул с иглы-зонда атомно-силового микроскопа через водный мениск, естественным образом формирующийся в лабораторных условиях, на плоскую поверхность, которая притягивает эти молекулы за счет химического взаимодействия. Происходит спонтанная конденсация молекул или частиц в пространстве между острием иглы и подложкой (рисунок 25).

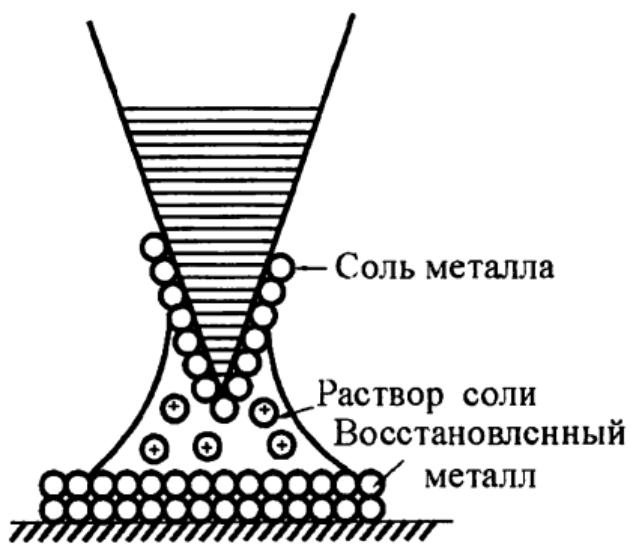


Рисунок 25 – Схема первьевой нанолитографии

Передвигая иглу по поверхности, можно размещать соответствующие молекулы по заданному рисунку. Для этой цели особенно подходят золотые поверхности, которые легко декорировать с иглы молекулами, содержащими тиольные группы. Общий подход нанесения регулярно расположенных наночастиц на поверхность показан на рисунке 26, а.

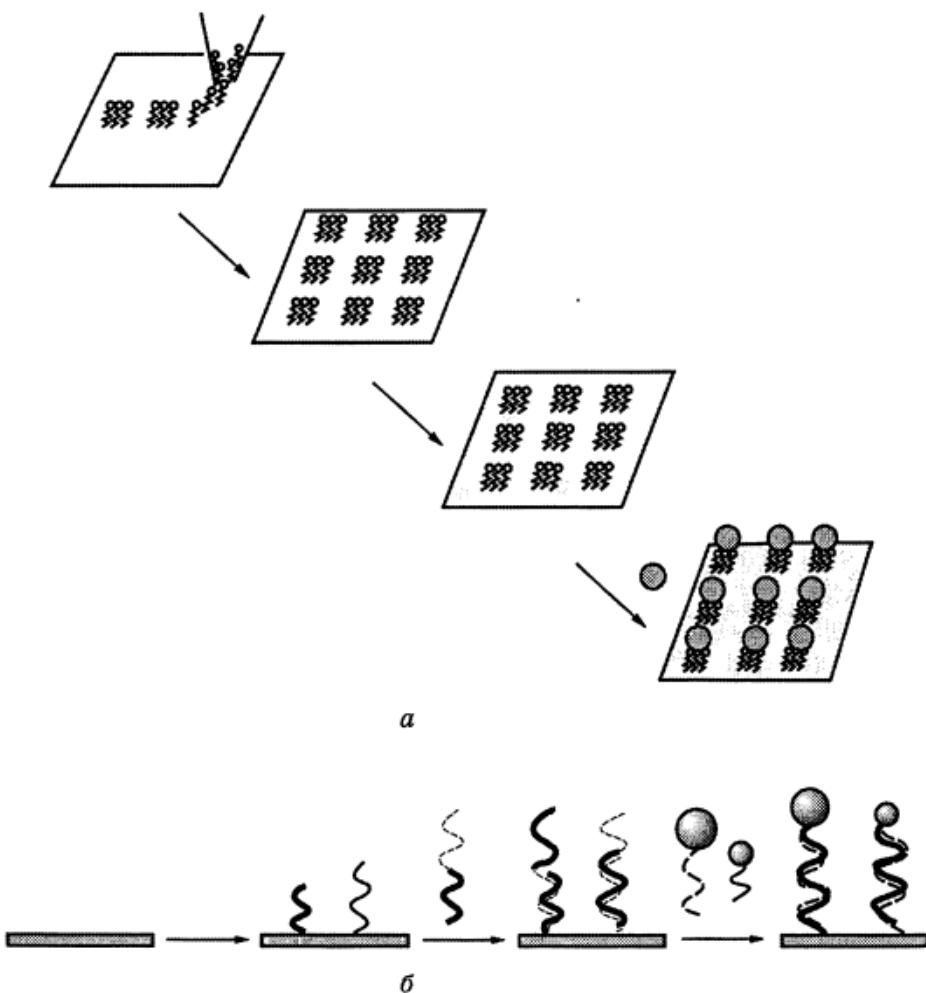


Рисунок 26 – Создание наноструктур при помощи атомно-силового микроскопа
Сначала на золотую подложку осаждают по определенному рисунку

молекулы 16-тиогексадекановой кислоты, затем пассивируют «неразрисованную» поверхность алкантиолами. После этого осаждают наносферы, функционализированные основными группами, за счет взаимодействия с карбоксильными группами тиокислоты. Осажденные наночастицы повторяют рисунок, сделанный тиокислотой.

Вместо наночастиц к карбоксильным группам тиокислоты можно присоединить комплементарный олигонуклеотид с концевой аминогруппой, а на пассивированной части подложки заместить алкантиолы тиогексадекановой кислотой с иглы (нанести другой рисунок). Если к этой кислоте теперь присоединить другой олигонуклеотид, то на подложке получатся два узора, образованных разными по длине олигонуклеотидами. К ним можно присоединить подходящим образом функционализированные наночастицы тоже двух разных размеров (рисунок 26, б). В результате образуется рисунок из частиц двух разных размеров, расположенных в двух уровнях в последовательности, которую мы задали, рисуя узор на подложке тиокислотой. Очевидно, что можно использовать и наночастицы из разных металлов, что открывает дополнительные перспективы.

Не утратили своего значения и **методы молекулярно-лучевой эпитаксии**. В настоящее время они являются основной технологией, позволяющей получать высококачественные сверхрешетки с достаточно хорошей воспроизводимостью. Метод состоит в бомбардировке мишени-подложки дозированными пучками атомов или молекул в глубоком вакууме. Атомы в вакууме летят по прямым траекториям, подобно лучам света, отсюда и название — молекулярно-лучевая эпитаксия. Кроме того, поток атомов в глубоком вакууме практически лишен инерции, что позволяет мгновенно прервать его или открыть с помощью электромеханически управляемых заслонок. Основной недостаток этого метода — сложная и дорогостоящая аппаратура. Кроме того, хотя технологические проблемы здесь благополучно решены, остается одна, практически неразрешимая: как избежать флюктуаций при регулировании среднего состава наносимого слоя атомов. Тем не менее во многих случаях этот метод просто незаменим, так как дает возможность контролируемого выращивания ультратонких (меньше 10 нм) структурно совершенных кристаллических слоев.

Особенности создания одно- и двумерных наноструктур

Как мы уже отмечали, в природе все материалы имеют преимущественно трехмерную организацию. Таким образом, получение трехмерных ансамблей наночастиц представляет собой относительно легкую задачу, а получение одно- и двумерных структур требует больше усилий. Двумерные ансамбли имеют то преимущество, что их можно создавать из неидентичных блоков, при этом допуски по размеру и форме в этом случае выше, чем в трехмерных. Получение **двумерных структур** осуществляется тремя основными методами:

- 1) самосборка из раствора;
- 2) использование специально подготовленных темплат;
- 3) запись (рисование) структур специальными методами (например, рассмотренным выше методом перьевой нанолитографии).

Первый способ самый простой, но используя его, практически невозможно влиять на структуру и протяженность монослоя. Тем не менее таким путем получено множество разнообразных двумерных структур, в том числе и **бимодальных** (состоящих из частиц двух разных размеров) и **сплавоподобных** (состоящих из частиц двух металлов). Следует отметить, что на морфологию наноструктуры может влиять смачиваемость субстрата. Если коллоидный раствор наночастиц смачивает данный субстрат, то образуется двумерная структура в виде монослоя. Если смачивания нет, растут преимущественно трехмерные кристаллы. Отсюда следует, что можно направлять данный процесс, изменяя смачиваемость подложки.

Важную роль играет и взаимодействие частиц с подложкой. Сильное связывание частиц с подложкой неблагоприятно для создания на ней упорядоченных структур заметной протяженности из-за того, что частицы, связанные с подложкой химически, не могут свободно двигаться и эффективно участвовать в процессах самоорганизации. Кроме того, при отсутствии взаимодействия между частицами и подложкой нет никакой причины для оседания на нее частиц, пока есть достаточное количество растворителя. Таким образом, для получения совершенных структур заметной протяженности благоприятно некоторое умеренное взаимодействие между наночастицами и подложкой.

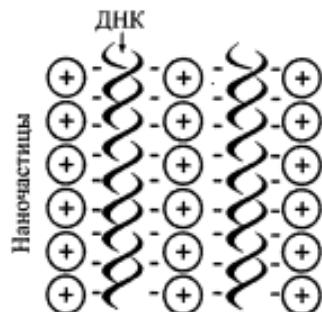
Одномерные структуры – не слишком удачный термин. В пределе он должен означать линию из атомов. На практике имеется в виду упорядоченная структура из наночастиц, расположенных в один или несколько рядов, при этом длина такой последовательности должна быть значительно больше ширины. Так, 3×3 наночастицы – это небольшой фрагмент двумерного ансамбля, а 3×1000 частиц – одномерная или, как еще говорят, квазидономерная структура.

Одномерной организации можно добиться использованием подходящих темплат или некоторыми специальными приемами. В этом существенное отличие от двумерных структур, процесс самоорганизации которых можно инициировать и без этого. Темплат, пригодных для организации одномерных наноансамблей, не так уж много. Например, случайно было обнаружено, что наночастицы могут располагаться рядами на плоских террасах на поверхности кристаллов. Однако этот эффект пока не стал основой какой-либо общепринятой методики.

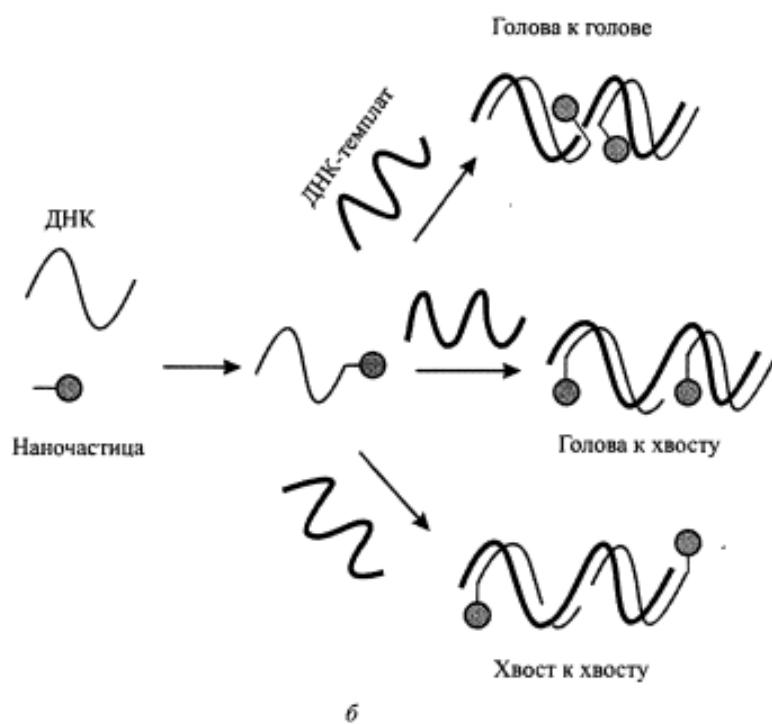
Наночастицами можно заполнить нанопоры, а образовавшийся композит использовать для дальнейшего изучения или применения. Наиболее широко используется нанопористый оксид алюминия, который легко получать в виде тонких пленок при анодном окислении алюминиевых поверхностей в водных растворах многопротонных кислот.

В качестве альтернативных темплат перспективны молекулы ДНК, на поверхности которых наночастицы можно располагать вполне регулярным образом, в определенном порядке и с заданным расстоянием между ними. Один из способов основан на кулоновском взаимодействии между отрицательно заряженными фосфатными участками синтетических и природных ДНК и

положительно заряженными частицами золота, полученными восстановлением HAuCl_4 борогидридом и покрытыми молекулами лизина (рисунок 27, а).



a



b

Рисунок 27 – Построение одномерных наноструктур с использованием ДНК в качестве темплат

В другом варианте наночастицы функционализируют фрагментом ДНК, комплементарным ДНК-тэмплату (рисунок 27, б). Одномерными темплатами могут быть и молекулы полимеров с регулярно расположенными функциональными группами.

Одномерная самоорганизация типична для магнитных частиц из-за наличия магнитных дипольных взаимодействий, которые заставляют наночастицы ориентироваться друг за другом, а для полной компенсации диполей цепочка может замкнуться в кольцо. При наложении магнитного поля такая цепь выпрямляется (рисунок 28).

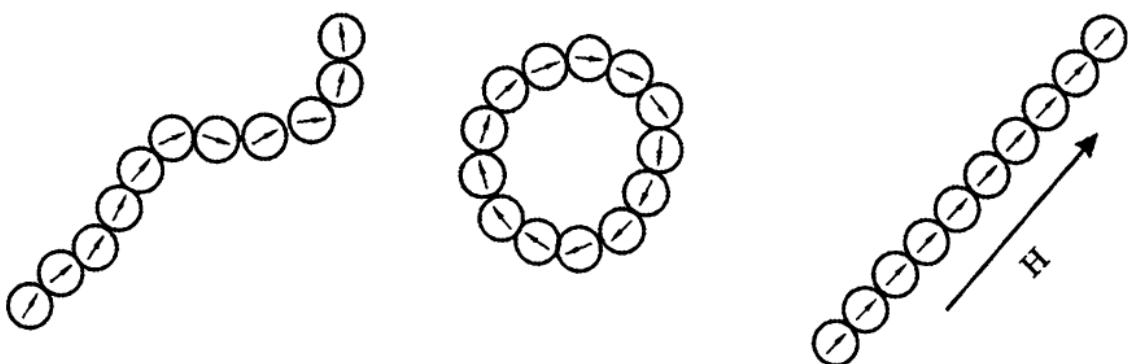


Рисунок 28 – Одномерные самоорганизованные структуры из магнитных частиц

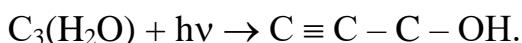
Форма магнитных наночастиц влияет на предпочтительную размерность наноансамбля. Например, нанодиски обычно располагаются лицом к лицу и остаются перпендикулярными субстрату, образуя длинные цепи, а не ориентируются в плоскости. Под электронным микроскопом эти структуры выглядят как ленты из наностержней.

Нами были рассмотрены лишь основные принципы синтеза наночастиц и созданияnanoструктур. Существующие методы постоянно варыируются и совершенствуются, и в то же время постоянно создаются новые.

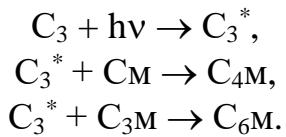
1.1.5 Нанохимия углерода

Значение углерода в нанохимии связано с открытием **фуллеренов** и **тубуленов**, или **углеродных нанотрубок**, а также других углеродных наноструктур, и весьма велико, если не сказать огромно. Стремительное развитие исследований углеродных материалов началось в 1990 г., после того, как была разработана методика получения растворимого углерода в препартивной химии. Вскоре удалось синтезировать, описать, изучить и приспособить для использования много новых молекулярных форм углерода, фуллеренов и их производных. На основе фуллеренов были разработаны новые типы углеродных материалов, в частности, однослойные и многослойные нанотрубки, которые уже производятся в больших количествах. По этим материалам имеется обширная литература, и в 1992 г. даже появился специальный журнал «*Fullerene Science and Technology*». Количество публикаций продолжает возрастиать.

Начнем с рассмотрения **малых частиц и кластеров углерода**. Их, как и частицы металлов, можно стабилизировать **методом матричной изоляции**. Этим методом при 10 К получен аддукт взаимодействия частиц из трех атомов углерода с водой, который под действием света переходит в гидроксиэтинилкарбен:



В матрицах пары углерода при взаимодействии с CO₂ дают C₂O₄ и C₆O, молекулы которых находятся в триплетном состоянии. Считается, что они имеют линейную структуру. Обнаружено, что молекулы C₂O₄ и C₆O образуются лишь под действием света, т. е. с CO или C₃O реагируют только частицы C₃ в возбужденном состоянии:



Отмечено, что для частиц углерода, содержащих 9 или 10 атомов, имеет место переход от линейной к циклической структуре.

Фуллерены

Возможность существования и предположительные свойства полиэдрических кластеров углерода теоретически обсуждалась в 1970-е гг. В 1985 г. спектральными методами было установлено, что при определенных условиях при испарении графита под действием лазерного облучения образуются кластеры углерода с четным числом атомов, среди которых доминируют C_{60} и C_{70} . Следующим важным шагом стала разработка метода получения граммовых количеств этих кластеров в 1990 г. Он заключается в сжигании графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при оптимальном давлении ниже атмосферного. Селективное разделение кластеров разной массы производилось последовательной экстракцией различными растворителями. Эта стадия является наиболее трудоемкой, так как ввиду малых структурных различий растворимость и адсорбируемость различных полиэдрических кластеров углерода очень близки. Разделение удается провести только методами колоночной или жидкостной хроматографии, требующими большого количества растворителей и времени. Полиэдрические кластеры углерода были обнаружены также в саже, полученной при сгорании бензола и других углеводородов.

Классические **фуллерены**, содержащие 60 атомов углерода, представляют собой сферические структуры, на поверхности которых шестичленные кольца связаны между собой пятичленными циклами. Детальный механизм их образования неизвестен. Предполагается, что рост кластера происходит по мере последовательного присоединения частиц C_2 которые преобладают в парах графита (рисунок 29).

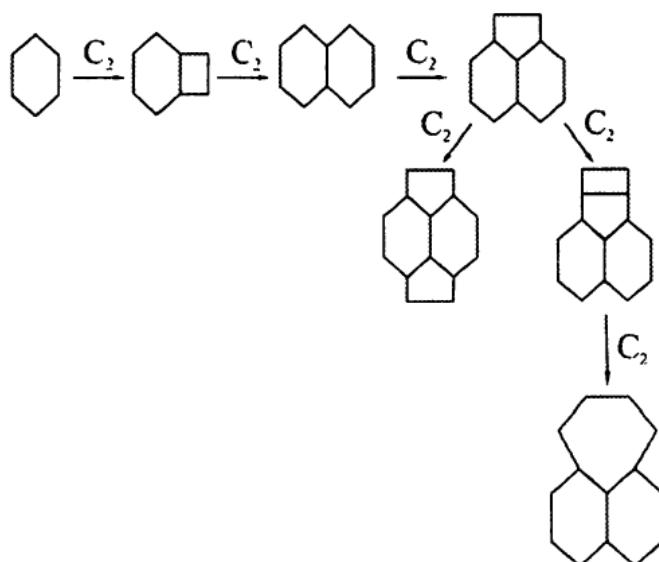


Рисунок 29 – Схема построения поверхности фуллерена

Главное отличие фуллерена от графита состоит прежде всего в наличии пятиугольников. Первый же пятиугольник, окруженный шестиугольниками, приводит к возникновению неплоскостной структуры. К такому же результату может привести и образование семиугольника. Таким образом, наличие хотя бы одного нешестиугольного цикла является предпосылкой для последующего превращения формируемой структуры в замкнутую фигуру.

Давно синтезированные фуллерены, такие как уже упомянутый C_{60} и его более крупные гомологи, прекрасно подчиняются **«правилу изолированного пятиугольника»**, которое определяет стабильность фуллеренов, содержащих шестиугольники и ровно 12 пятиугольников.

Меньшие фуллерены этому правилу не подчиняются, и в них пятиугольники могут соседствовать между собой. Для таких фуллеренов предсказывают уникальные электронные, магнитные и механические свойства из-за высокой кривизны поверхности и наличие на ней «аномальных зон» в местах, где соседствуют пятиугольники. Эти фуллерены настолько лабильны, что их свойства только начинают изучаться.

В частности, в журнале «*Science*» за 2004 г. сообщается о синтезе миллиграммовых количеств фуллерена C_{50} через введение CCl_4 во время синтеза из графита. Десять атомов хлора присоединяются к наиболее реакционноспособным местам C_4 (т. е. к тем, где граничат пятиугольники), пассивируя их таким образом и стабилизируя получаемый фуллерен. Образуется весьма любопытная структура вроде Сатурна, в которой C_{50} является собой планету Сатурн, а электронные облака атомов хлора образуют кольцо. Полученный $C_{50}Cl_{10}$ умеренно растворим в некоторых органических растворителях. Хроматографически подтверждено присутствие в смеси и других малых фуллеренов – C_{54} и C_{56} . Интересно, что хлорированные малые фуллерены сохраняют свои нетипичные свойства, связанные с кривизной поверхности, и легко подвергаются дальнейшим химическим манипуляциям. Например, хлоргруппы на них могут быть замещены пентанолом при достаточно мягких условиях. Это открывает новые пути к синтезу и применению малых фуллеренов и их производных.

Классические фуллерены довольно инертны. Чистый C_{70} вообще мало изучен, так как его довольно трудно получить. При работе со смесями C_{60} и C_{70} значительных отличий в реакционной способности этих двух фуллеренов не наблюдалось. При комнатных температурах они не реагируют с такими активными молекулами, как оксид азота, кислород, оксид серы. Тем не менее, ряд новых химических реакций с фуллеренами обнаружен.

Своебразная структура фуллеренов (ненасыщенность всех связей и отсутствие заместителей) делает для них возможными только два типа первичных реакций: это отдача электронов и присоединение электронов или нуклеофильных групп, а также свободнорадикальных или карбеноидных частиц. Замещение введенных групп или их отщепление относится ко вторичным реакциям производных.

Можно выделить некоторые наиболее значимые реакции с участием

фуллеренов:

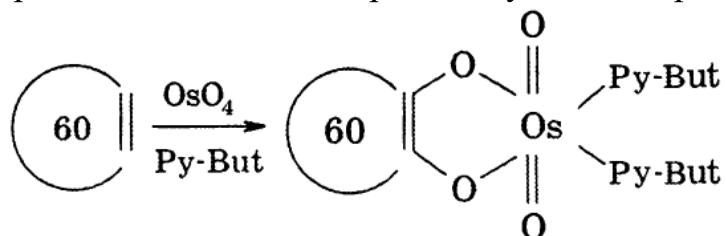
- 1) **присоединение водорода и галогенов** (рассмотрены ниже);
- 2) **электрохимическое восстановление** (последовательное и обратимое присоединение шести электронов к C_{60});

3) **восстановление металлами.** Перенос электронов от щелочных металлов к фуллеренам изучается довольно широко в растворах и пленках в связи с обнаружением сверхпроводимости у M_3C_{60} (где M – металл). Другие металлы и их соли также способны передавать электроны фуллеренам;

4) **присоединение свободных радикалов** с радикальными центрами на атомах углерода, серы, кислорода;

5) **образование ион-радикальных солей;**

6) **окисление и реакции с кислотами Льюиса.** Под действием кислот Льюиса (например, SbF_5) C_{60} образует катион-радикал. Для образования из таких радикалов устойчивых производных удобно использовать $AlCl_3$, с помощью которого можно получить арилированные фуллерены $C_{60}H_mAr_n$. Окисление кислородом происходит только при облучении. Реакция начинается с возникновения триплетного состояния C_{60} , перенос энергии от которого приводит к синглетному кислороду, и он уже реагирует непосредственно с фуллереном. При этом происходит расщепление связей C–C с образованием карбонильных групп и выделением CO и CO_2 . Одно из направлений этой реакции приводит к получению $C_{60}O$ и $C_{70}O$. Известно, что для олефинов характерны реакции окисления OsO_4 с раскрытием кратной связи и образованием эфиров 1,2-диолов. Такая реакция успешно проведена и для C_{60} :



7) **фуллерены как лиганды.** Наличие сложного электронного облака позволяет фуллерену выделить различное число электронов при образовании комплекса с металлами. При этом возможны следующие типы комплексов: η^1 – простой комплекс с σ -связыванием по одной вершине; η^2 – π -олефиновый комплекс по ребру или геометрически эквивалентное двукратное π -связывание по соседним вершинам; η^3 – π -аллильный комплекс; η^4 – π -комплекс типа trimetilметана или 1,3-диена; η^5 – π -цикlopентадиенильный комплекс; η^6 – π -ареновый комплекс. Известные стабильные комплексы относятся к первым двум типам. Но особый интерес представляют последние два в связи с тем, что двойные π -комpleксы металлов по не соседним гексагональным граням C_{60} должны быть хиральными, т. е. существовать в оптически активной форме.

Водородные производные фуллеренов

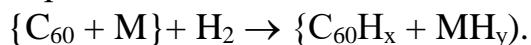
Особый интерес к водородным производным фуллеренов связан с тем, что углеродные наноматериалы признаны перспективными в качестве обратимых сорбентов для хранения водорода. Как известно, водород – это универсальный,

высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель. Серьезная проблема, препятствующая его использованию в качестве топлива, – проблема хранения и транспортировки. Сейчас в качестве адсорбентов чаще всего используют гидридообразующие металлы и интерметаллические соединения, приготовленные различными способами сорта активированного угля. В связи с поиском новых сорбентов возрастает интерес к водородсодержащим углеродным наноструктурам. Рассмотрим их более подробно.

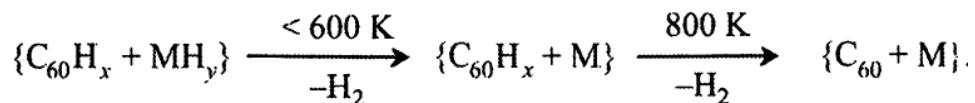
Теоретически без разрушения фуллеренового остова фуллерен может гидрироваться до $C_{60}H_{60}$, что составляет 7,7 масс. % H_2 или $0,92 \text{ м}^3$ на 1 кг $C_{60}H_{60}$. Однако попытки синтезировать и охарактеризовать гидрофуллерены такого состава до сих пор заканчивались неудачей. Соединение $C_{60}H_{60}$ должно быть чрезвычайно нестабильно. Избыточное напряжение этой молекулы обусловлено заметным отклонением связей насыщенных атомов углерода от наиболее устойчивой тетраэдрической конфигурации. По данным расчетов методом молекулярной механики напряжение в молекуле $C_{60}H_{60}$ существенно снизится, если по крайней мере 10 атомов водорода в молекуле $C_{60}H_{60}$ будут находиться внутри фуллереновой клетки. Это наиболее устойчивая конформация.

Используемые на практике методы восстановления фуллеренов приводят к соединениям $C_{60}H_x$, содержащим 4,5 – 6,0 масс. % H_2 . Их получение, как правило, требует высоких температур и давлений и очень реакционноспособных восстановителей. Используют различные методы: катализическое гидрирование, восстановление, основанное на некатализитическом переносе водорода от донора к акцептору, гидроборирование и др. Идеального метода получения гидрофуллеренов с надежно контролируемым составом пока не существует. Рассмотрим некоторые наиболее распространенные способы.

Гидрирование фуллеренов и фуллеридов металлов молекулярным водородом. Химические превращения в механических смесях порошков фуллеренов (C_{60} , C_{60}/C_{70}) и металла (Pd, V, CeCO₃ и др.) под действием водорода или дейтерия изучены в широком интервале давлений и температур. Гидрирование при $p = 1 - 5 \text{ МПа}$ и $T = 573 - 673 \text{ К}$ приводит к образованию смеси гидридов MH_y и гидрофуллеренов $C_{60}H_x$:

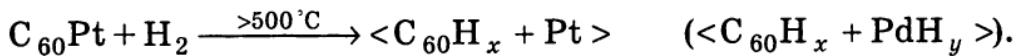
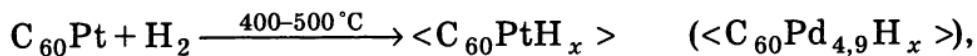


При нагревании полученной смеси в инертной атмосфере сначала происходит дегидрирование MH_y , а при 800 К – и гидрофуллера, сопровождающееся выделением водорода и образованием фуллерен-металлических композиций:



Таким образом, мы имеем дело с системой, которая в одних условиях может запасать водород, а в других – высвобождать его. Этот цикл реакций можно повторять неоднократно, но побочные реакции полимеризации и карбидообразования ограничивают возможности применения таких систем для аккумулирования H_2 .

При взаимодействии предварительно синтезированных фуллеридов $C_{60}Pt$ и $C_{60}Pd_4$ с водородом при $p = 1 - 3$ МПа в зависимости от температуры реакции образуются или водородные соединения металлофуллеридов $\langle C_{60}MH_x \rangle$ или смеси гидрофуллеренов $C_{60}H_x$ ($x = 2 - 26$) с платиной или PdH_y .



Существенное влияние на процесс гидрирования твердых фуллеренов оказывает источник и чистота газообразного H_2 . Твердофазное гидрирование привлекательно не только в плане практического приложения для сорбции водорода, но и в плане синтеза индивидуальных гидрофуллеренов. Твердофазным гидрированием получены $C_{60}D_8$, $C_{60}D_{18}$, $C_{60}D_{36}$.

В области жидкофазного гидрирования также имеется прогресс. Разработаны более действенные гетерогенные катализаторы, найдены пути увеличения селективности и глубины гидрирования. Это позволяет проводить реакции гидрирования в более мягких условиях, что дает надежду на достижение приемлемого в широкой практике температурного диапазона.

Восстановление фуллеренов в системе «металл — донор водорода». Для восстановления фуллеренов применяют многие традиционные методы металлоорганической химии. Например, C_{60} восстанавливают литием в жидком аммиаке в присутствии $BuOH$.

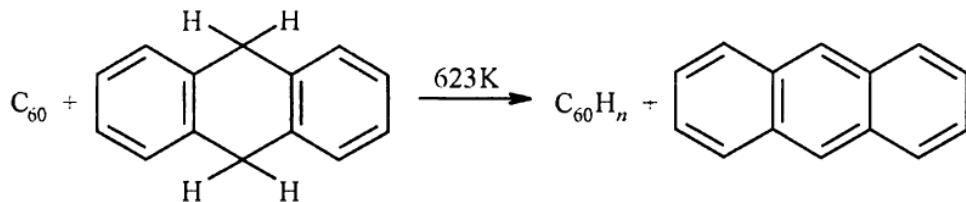


Исследовано восстановление C_{60} и C_{70} в системе металл (M) — донор протона, где M = Zn ($E^\circ = -0,76$ В), Ti ($E^\circ = -1,63$ В), Al ($E^\circ = -1,66$ В), Mg ($E^\circ = -2,37$ В).

Обработка C_{60} в толуоле с применением окислительно-восстановительной пары Zn/Cu донором протона приводит к эффективному восстановлению фуллерена, которое проходит через стадии образования $C_{60}H_2$, $C_{60}H_4$ и, наконец, $C_{60}H_6$, причем эти вещества можно выделить на каждой стадии. Длительное нагревание смеси $C_{60} - Zn/Cu - H_2O$ приводит к образованию двух изомеров $C_{60}H_6$ (состав смеси 6 : 1), а взаимодействия в смеси $C_{70} - Zn/Cu - H_2O$ в определенных условиях — к образованию преимущественно $C_{70}H_{10}$. Осуществить эффективное и селективное взаимодействие фуллеренов в присутствии других металлов (Ti, Al) по разным причинам (наличие оксидной пленки, трудное разделение смеси продуктов реакции и др.) оказалось невозможным. Наиболее подходящим донором протонов в подобных системах является вода. Использование в качестве доноров протонов сильных кислот приводит к образованию гидрофуллеренов с более высоким содержанием водорода.

Восстановление фуллеренов органическими соединениями. Метод восстановления фуллеренов, основанный на некаталитическом переносе водорода от донора (например, дигидроантрацена) к акцептору (например, C_{60}), приводит в зависимости от условий эксперимента к селективному образованию

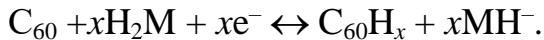
$C_{60}H_{36}$ или $C_{60}H_{18}$.



Гидрирование C_{60} дигидроантраценом дает набор гидрофуллеренов $C_{60}H_n$ ($n = 36 - 46$), основным из которых является $C_{60}H_{36}$. Безводный гидразин восстанавливает C_{60} и эндоэдральный комплекс $\text{He}@C_{60}$ (специальное обозначение, принятое для таких систем, где посторонний атом находится внутри клетки фуллера) в бензole до низших гидридов $C_{60}H_2 - C_{60}H_8$ и $\text{He}@C_{60}H_2 - \text{He}@C_{60}H_8$. При высоких концентрациях гидразина в системе обнаружены и высшие гидрофуллерены $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$.

Важную роль в процессах восстановления и окисления фуллеренов играет фотоиндуцированный перенос электронов. Окислительно-восстановительный потенциал для триплетно-возбужденного состояния составляет 1,14 В, поэтому доноры электронов, имеющие менее положительный потенциал окисления, могут быть использованы для фотовосстановления C_{60} . Фотовосстановление C_{60} в различных растворителях такими восстановителями, как аллилтрибутилолово или 10-метил-9,10-дигидроакридин, выгодно отличаются от реакции того же гидроборирования более мягкими условиями и селективностью. Но без облучения эта реакция не происходит даже при 373 К.

Другие методы получения водородсодержащих производных фуллеренов. Использовали ультразвуковое облучение растворов C_{60} в декагидронафталине, электрохимическое наводороживание C_{60} в 30 % водном растворе KOH. При электролизе процессы гидрирования и дегидрирования оказались обратимыми:

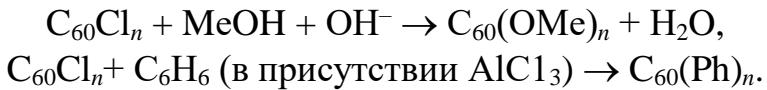


Возможно, для синтеза гидрированных производных фуллеренов окажется полезным и механохимический метод.

Анализ многочисленных исследований по синтезу, структуре и реакционной способности гидрофуллеренов показывает, что для их практического применения в качестве сорбентов водорода необходимо повысить реальную сорбционную емкость, увеличить скорость гидрирования, обеспечить обратимость процесса гидрирования-дегидрирования. Тем не менее, гидрофуллерены $C_{60}H_x$ и $C_{70}H_y$ уже сейчас предлагают использовать в качестве модифицирующих добавок для углеродных анодов обратимых литиевых аккумуляторов.

Другие производные фуллеренов

Прямыми присоединением фтора получена серия производных $C_{60}F_x$ и $C_{70}F_y$, где $x \leq 48$ и $y \leq 56$, проведено хлорирование и бромирование фуллеренов. Как правило, присоединяются 24 атома хлора. Хлор в фуллеренах может замещаться:



Осуществлено внедрение C_{60} в полимер с получением ковалентно связанного соединения при реакции с ксилиленовым бирадикалом. Полученный полимер нерастворим, имеет сетчатую структуру и соотношение ксилилен : фуллерен = 3,4 : 1.

Проведено внедрение частиц металлов в фуллерены. Для таких частиц, как мы уже отмечали, принятая специальная символика – $M@C_{60}$ (для атома металла снаружи – MC_{60}). Впервые такие частицы были получены при лазерном испарении смеси соли лантана и графита. В высокотемпературной плазме ионы лантана восстанавливались до атомов и включались в клетку фуллерена во время ее формирования.

Получен ряд аддуктов фуллерена с металлами типа MC_{60} (металл на поверхности). Особый интерес для возможных применений представляет открытие того факта, что к поверхности фуллерена можно не только присоединять отдельные атомы металла, но и регулировать число атомов в металлическом покрытии с высокой точностью. На фуллерен C_{60} можно посадить атомы самых разнообразных металлов (Li, Ca, Sr, Ba, V, Ta, переходные металлы). Интересно, что при числе атомов тантала на поверхности фуллерена C_{60} больше трех происходит разрушение клетки фуллерена. Вероятно, для других металлов также может существовать аналогичное «критическое число».

Для возможного применения в каталитических процессах изучается замещение одного из углеродных атомов в структуре фуллерена на атом переходного металла (например, Co или Ir). Для будущих технологических применений важно найти способ получения таких каталитических материалов в больших количествах, что позволило бы использовать их в катализе при обычных условиях.

Интерес к производным фуллеренов типа M_xC_{60} связан еще и с тем, что многие из них обладают сверхпроводимостью. На основе фуллеренов созданы также соединения, по объемному модулю упругости и твердости превосходящие алмазы.

Замечательной особенностью фуллереновой структуры является то, что при реакции с карбенами происходит разрыв одной связи C–C, по которой встраивается мостик из тетраэдрического атома углерода с двумя арильными заместителями. Образуемые структуры называют **фуллероидами**. Это единственный известный путь к фуллеренам с нечетным числом атомов.

Большой интерес представляют **соединения включения**, в которых гидрофобные фуллерены играют роль «гостей» внутри решеток или молекул подходящих «хозяев» (например, полимеров). На этой основе, вероятно, можно разделять различные фуллерены.

Биологическая активность фуллеренов мало исследована. Можно предположить, что их способность генерировать синглетный кислород при облучении дает возможность катализа окисления *in vivo*. Это, с одной стороны, подразумевает биологическую активность, а с другой – ставит вопрос об экологической безопасности производных фуллеренов.

За время, прошедшее после открытия фуллеренов, выдано большое

количество патентов, появились также обзоры по коммерциализации производства и использованию фуллеренов, однако о серьезной крупномасштабной реализации хотя бы одного запатентованного способа, а тем более о новом направлении в материаловедении пока нет речи. Совершенно иначе складывалась ситуация с тубуленами или нанотрубками.

Углеродные нанотрубки

С самого начала, сразу после открытия тубуленов в 1991 г., определились основные области их потенциального применения и началось создание первых модельных образцов будущих приборов. Возможно применение углеродных нанотрубок, как и фуллеренов, для создания электродов химических источников тока, безопасных резервуаров водорода в транспортных средствах, оптических фильтров. Нанотрубки используют в высокопрочных композитах, подобно углеродным волокнам. Есть область применения, которая возникла благодаря уникальным свойствам самих нанотрубок: полупроводниковые приборы, полевые эмиттеры, зонды тунNELьных микроскопов, нанопинцеты, «квантовые проволоки».

Бездефектные углеродные нанотрубки образуются в результате свертывания плоской атомной сетки графита в бесшовные цилиндры диаметром от 1 до 120 – 150 нм и длиной до сотен микрон.

Существуют три формы углеродных нанотрубок (рисунок 30): ахиральные типа «кресло» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси нанотрубки), ахиральные типа «зигзаг» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси нанотрубки) и хиральные (спиралевидные), когда каждая из сторон шестиугольника располагается к оси нанотрубки под углом, отличным от 0 или 90°.

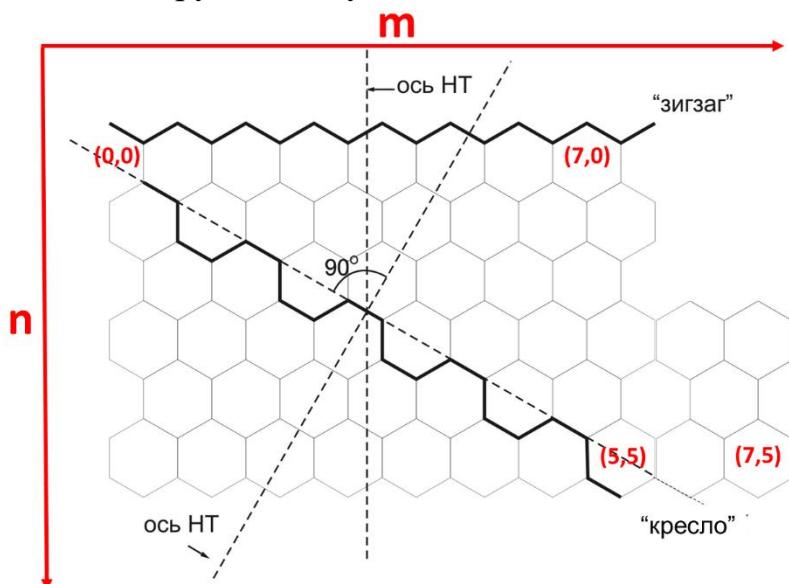


Рисунок 30 – Различные схемы сворачивания нанотрубок

Нанотрубки могут быть одно- и многослойными, причем число слоев теоретически не ограничено, но обычно не превышает нескольких десятков. Расстояния между слоями близки к межатомному расстоянию в графите. Диаметр второго и последующего слоев задается диаметром внутреннего слоя (как у фуллеренов: если внутренний слой C_{60} , то второй — C_{240} , третий — C_{540} и т. д.). Многослойные нанотрубки могут быть построены по принципу матрешки, рулона, папье-маше (рисунок 31).



Рисунок 31 – Схемы строения многослойных нанотрубок

Однослойные нанотрубки содержат меньше дефектов, а путем высокотемпературного отжига в инертной атмосфере их можно получать почти бездефектными. В большинстве случаев концы нанотрубок закрыты полусферическими или коническими «шапочками», содержащими наряду с шестиугольными и пятиугольные фрагменты, в которых конфигурация атома углерода менее устойчива. Вследствие этого «шапочки» проявляют несколько более высокую активность, чем боковые поверхности. Полусферические «шапочки» — это как бы половинки молекул фуллеренов, чаще всего C_{240} . Для нанотрубок характерно также образование за счет ван-дер-ваальсовых сил сравнительно прочных агрегатов, которые называют пучками, сростками, связками, канатами.

Получение углеродных нанотрубок

Дуговой синтез. Первоначально основным методом получения углеродных нанотрубок (НТ) было испарение графита в горящей электрической дуге в потоке инертного газа (дуговой синтез). Именно в продуктах электродугового синтеза фуллеренов в 1991 г. японский ученый С. Иидзима и обнаружил НТ. После этого метод был модифицирован применительно к их получению.

Механизм образования углеродных НТ в дуговом разряде пока не установлен, хотя обсуждался во многих работах. Существуют две взаимно противоположные модели. Согласно одной из них, рост НТ происходит за счет присоединения углеродных атомов или фрагментов из паровой фазы к «висячим» связям на концах открытых НТ, согласно другой — за счет их присоединения к топологическим дефектам в шапочках закрытых НТ. В последнее время предпочтение отдается первой модели.

В большинстве случаев дуговой синтез углеродных трубок сопровождается образованием других модификаций углерода: фуллеренов, наночастиц и аморфного углерода. На форму НТ и их выход, а иногда и на локализацию содержащего их продукта в реакционной камере сильно влияет введение в

графитовый анод каталитических добавок переходных металлов (железа, кобальта, никеля или их смесей). Позднее были испытаны добавки лития, меди, серебра, цинка, кадмия, висмута, алюминия, индия, иттрия, лантана и многих лантаноидов, смеси двух металлов, металлов и неметаллов, карбидов и оксидов. Отмечается, что даже при использовании одного и того же металла выход и форма НТ могут существенно различаться в зависимости от концентрации металла, давления инертного газа, силы тока, геометрии дуговой установки.

Отдельного внимания заслуживает участие в процессах дугового синтеза бора, введение которого в виде B, B₂O₃ или BN вызывает образование большого количества хорошо графитизированных длинных (до 20 мкм) НТ с «шапочками», содержащими бор. В некоторых работах отмечалось образование углеродных НТ, отдельные участки которых состоят из BN. Отметим, что карбиды, нитриды и карбонитриды бора в определенных условиях могут образовывать и самостоятельные НТ.

Лазерный синтез. Таким способом в 1985 г. также впервые были получены фуллерены, но для синтеза НТ он был испытан только десять лет спустя. В этом методе графитовый стержень-мишень испаряют сканирующим лазерным лучом в кварцевой трубе, а продукты испарения (многослойные НТ и наночастицы) собирают на охлажденном медном пальце, стенках трубы и обратной стороне мишени. На выход и форму НТ, полученных таким методом, влияет меньше параметров, чем в случае дугового синтеза. Это и позволило достичь более высокого выхода НТ, особенно в присутствии каталитических добавок, лучшими из которых оказались смеси кобальта и никеля, кобальта и платины (выход НТ до 70 %). Высокий выход достигается и при использовании смеси никеля и платины. В продуктах лазерного синтеза была обнаружена интересная форма НТ – так называемый «наногород» или «наноструктуки» – цепочки из сферических молекул C₆₀ внутри однослойных НТ диаметром 1,3 – 1,4 нм. Лазерный метод позволяет получать НТ и из BN, правда, в этом случае экспериментальные условия существенно отличаются (необходимо применять высокие и сверхвысокие давления).

Другие методы испарения графита. Вывод о том, что фуллерены и нанотрубки образуются в паровой фазе вне зависимости от способа испарения графита, был сделан довольно давно и нашел подтверждение в ряде работ. Помимо дугового и лазерного испарения применяют также:

- резистивное испарение в вакууме (источник нагрева — Джоулево тепло, пары охлаждают до –30 °C);
- испарение электронными и ионными пучками также в высоком вакууме;
- испарение солнечным светом (метод реализован только во Франции, где существуют установки концентрирования солнечных лучей, дающие в фокусе температуру до 3000 К).

Пиролиз углеводородов и разложение CO. Каталитический пиролиз углеводородов применяли еще до открытия фуллеренов и НТ для получения углеродных волокон. Этим методом НТ были получены в 1993 г. На процесс

влияют температура, общее давление, выбор исходного углеводорода и его парциальное давление, природа катализатора и его характеристики (в первую очередь размер частиц, который определяет диаметр НТ), а также природа носителя катализатора. Продуктами пиролиза могут быть слои аморфного углерода или графита вокруг частиц катализатора, углеродные волокна, однослойные и многослойные НТ. Длина их и степень покрытия частицами аморфного углерода зависит от длительности процесса.

Чаще всего для пиролиза используют ацетилен. Лучший катализатор — железо на диокside кремния, высокую активность проявляют также кобальт, никель и оксиды марганца. Платиновые металлы оказались плохими катализаторами. В качестве носителей катализаторов, кроме диоксида кремния, применяют цеолиты. По существу, этот метод относится к категории матричных или темплатных методов. В качестве темплат могут быть использованы также мембранны, полученные путем анодного окисления алюминия, для которых, как мы уже отмечали, характерно наличие хорошо упорядоченных прямых и длинных пор.

Найдены условия, в которых НТ получаются при пиролизе метана, этилена и пропилена. Исходным углеводородом может быть и бензол, причем синтез можно проводить на том же оборудовании, что и синтез углеродных волокон. При пиролизе бензола образуются спиралевидные НТ. В отличие от получаемых при пиролизе ацетиlena, они бывают только многослойными, при этом расстояние между слоями больше обычного для многослойных трубок, но меньше, чем в графите. Сами слои в значительной мере разупорядочены.

Обычный катализатор на носителе рано или поздно покрывается слоями продуктов пиролиза углеводородов и дезактивируется. Введение в систему прекурсоров катализаторов в виде летучих соединений, которые разлагаются с образованием каталитически активных веществ непосредственно в зоне реакции, в принципе могло бы позволить избежать дезактивации и приблизиться к непрерывному режиму пиролиза. Попытки организовать подобный процесс основаны на разложении фталацианинов никеля, кобальта и железа или пиролизе тиофена с использованием ферроцена в качестве летучего катализатора и пиролизе самого ферроцена и его смесей с ацетиленом.

Для получения НТ используют также термическое **разложение оксида углерода**. С точки зрения термодинамики эта реакция (диспропорционирование CO на углерод и CO₂) резко отличается от пиролиза углеводородов. Для метана и ацетиlena выход растет с повышением температуры и понижением давления и приближается к количественному при 1250 – 1500 К. Но нагреть углеводороды по кинетическим причинам до 800 – 900 К довольно трудно. При разложении CO равновесный выход углерода при атмосферном давлении приближается к количественному в области температур выше 750 К, а с ростом температуры и понижением давления падает. Поэтому CO в этом отношении имеет преимущество. Для такого процесса разработаны эффективные молибденовые катализаторы, а также каталитические системы Ni–MgO, Co–MgO, Ni–AlPO₄. Из оксида углерода удалось получить не только многослойные, но и однослойные

НТ, не содержащие на внешней поверхности налета аморфного углерода.

Среди других, менее распространенных методов получения НТ можно отметить разложение карбидов металлов, синтез в пламени, электролиз расплавленных солей в электролизере с угольным анодом, хлорирование карбидов, синтез в микроволновом разряде, а также в установке, используемой для синтеза алмазов, взрывной синтез.

Модифицирование, очистка и раскрытие нанотрубок

Помимо собственно синтеза нанотрубок, их химия изучает также процессы модифицирования, очистки и раскрытия при взаимодействии с различными окислителями. **Модифицирование** включает заполнение внутренней полости различными реагентами, прививку функциональных групп к кончикам НТ или их боковой поверхности, декорирование боковой поверхности различными веществами, замещение части атомов углерода боковой поверхности НТ на атомы других элементов, внедрение атомов и молекул гостей в межтрубное пространство. Модифицирование может привести к сильному изменению электронного строения и функциональных свойств НТ, к созданию новых материалов с совершенно удивительными свойствами.

Заполнение внутренних полостей нанотрубок может происходить непосредственно при их синтезе или проводится целенаправленно уже после получения и очистки НТ. Второй путь признан более гибким и рациональным. Целенаправленное заполнение может осуществляться с помощью расплавов, растворов, реакционноспособных газов (последние либо участвуют в реакциях химического осаждения из газовой фазы, либо образуют ковалентные химические связи с углеродом внутри НТ). Особо выделим заполнение полостей НТ газами за счет их адсорбции.

Многие вещества могут входить во внутренние полости НТ при синтезе. Например, при дуговом синтезе добавки бора, магния, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, иттрия, ниobia, молибдена, тантала могут быть инкапсулированы в НТ в виде карбидов. Наблюдали также заполнение НТ карбидами редкоземельных элементов, а в среде водорода – металлическими медью и германием, не склонными к образованию карбидов. В этих процессах важна роль добавок, предотвращающих закрытие канала. К ним относится бор – известный катализатор графитизации, а также некоторые другие вещества, например висмут.

Направленное заполнение предварительно полученных тубуленов требует их **раскрытия** (удаления «шапочек»). Чаще всего это делают с помощью селективного окисления растворами, расплавами и газообразными реагентами. Нанотрубки, полученные различными методами, по-разному ведут себя при окислении. Так же и однослойные, и многослойные трубы: однослойные окисляются легче.

В растворах и расплавах процесс окисления инициируют или активируют электрохимически. В газовой фазе иногда используют электрический разряд или лазерное облучение.

В качестве окислителей применяют воздух, кислород, углекислый газ и

кислородную плазму. Расчеты показали, что кислородное обрамление стабилизирует край раскрытия НТ.

Перечень реагентов в виде расплавов невелик – это расплавленный свинец, висмут, V_2O_5 и легкоплавкие нитраты металлов. Надо сказать, что использование таких реагентов не получило широкого распространения.

Наиболее эффективными и удобными реагентами оказались водные растворы. Используют такие классические окислители, как HNO_3 , $KMnO_4$, H_2O_2 , OsO_4 , I_3IO_5 и разнообразные смеси. Механизм взаимодействия различных окислителей с НТ изучен пока недостаточно.

После раскрытия НТ можно осуществить их заполнение. Для заполнения из жидких сред используют одно-, двух- и трехстадийные методы. В первом случае НТ взаимодействуют с нитратами металлов непосредственно при их раскрытии с помощью азотной кислоты. Последующее удаление кислоты и термическое разложение нитрата при нагревании приводят к образованию во внутренних полостях НТ оксида того или иного металла. При двухстадийном методе раскрытие НТ происходит перед взаимодействием с концентрированными растворами солей. Он предпочтительнее в тех случаях, когда вводимые вещества нестабильны или плохо растворимы в кислоте. При трехстадийном методе между раскрытием и заполнением происходит отжиг в вакууме при температуре 2000 – 2100 °C.

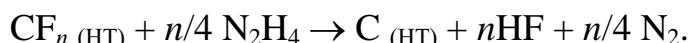
Заполнение внутренних полостей в жидких средах можно осуществить расплавленными оксидами металлов, а поскольку таких немного, используют галогениды и нитраты. Чаще используют водные растворы, так как с ними проще работать. Интересно, что вещества внутри каналов способны вступать в химические реакции, например термического разложения, окисления или восстановления. Таким образом можно изменять природу содержимого НТ.

Для заполнения путем химического осаждения из газовой фазы можно использовать летучие соединения металлов, способные разлагаться при нагревании с образованием нелетучих веществ.

Направленное заполнение, не требующее предварительного раскрытия НТ, происходит при каталитическом пиролизе углеводородов в пористом $AlPO_4$. Предварительное введение кобальта в поры приводит к его попаданию во внутренние полости НТ.

Прививку функциональных групп можно проводить при длительной обработке трубок кислотами, при этом поведение однослойных трубок зависит от способа их получения. Окисленная поверхность НТ покрывается карбоксильными, карбонильными и гидроксильными группами. При нагревании функциональные группы с поверхности трубки могут быть удалены. Прививка функциональных групп применяется, в частности, для придания различных функций зондам атомно-силовых микроскопов. Для этого используют растворы и газы. Последние предпочтительнее, так как обработка осуществляется в одну стадию. Используют разряд в среде кислорода, водорода, азота и смеси азота с водородом. В атмосфере азота на кончике трубки образуются гетероциклы, и такие зонды можно применять для измерения pH (вернее, рОН).

Особую роль в модификации НТ и прививке функциональных групп играет **фторирование**. При фторировании тубуленов, как и при фторировании графита, происходит сморщивание графеновых слоев и образование на поверхности НТ полимерной структуры толщиной 2 – 3 нм с ковалентно связанными атомами фтора. Фторирование при температуре меньше 325 °С оказывается обратимым: при взаимодействии фторированных НТ с безводным гидразином атомы фтора удаляются и восстанавливается первоначальная структура нанотрубки:



Если фторирование происходит при температуре 400 °С, возврата структуры не происходит.

Фторирование внешних боковых поверхностей НТ влияет на электронные свойства и может менять проводимость НТ от полупроводниковой до металлической.

Японские исследователи осуществили фторирование и внутренних поверхностей НТ. В качестве исходных использовались однослойные НТ с открытыми кончиками, полученные в матрице из пористого оксида алюминия. После пропускания через систему фтора матрицы растворяли и выделяли НТ. Продукт сохранял трубчатую структуру (рисунок 32).

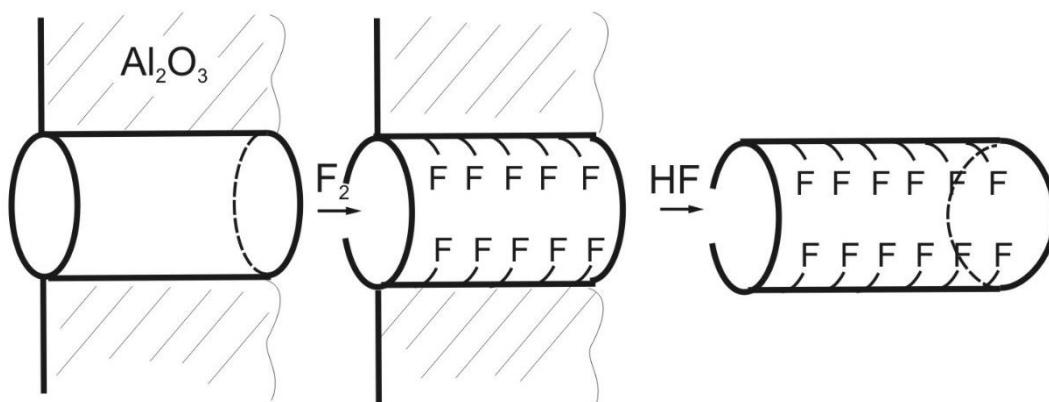


Рисунок 32 – Схема фторирования внутренней поверхности нанотрубок

С помощью особым образом подобранный серии органических реакций японские исследователи также замкнули углеродную трубку в кольцо. Схема процесса представлена на рисунок 33.

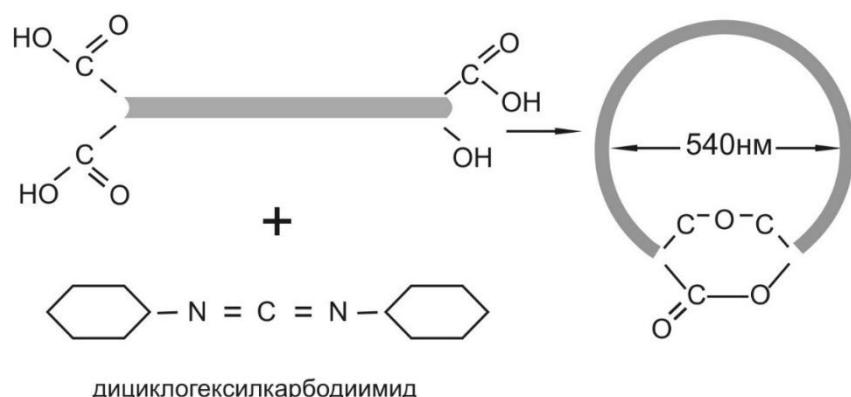
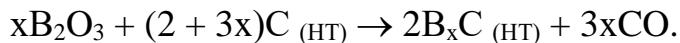


Рисунок 33 – Схема процесса свертывания нанотрубки в кольцо

Нанотрубки можно сделать растворимыми, привив гидрофильные функциональные группы к их поверхности или покрыв их ПАВ. Это открывает новые возможности для очистки, классификации (отбора фракций одинакового строения и длины) и модификации НТ.

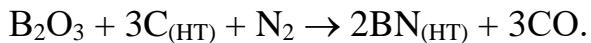
Покрытие боковых поверхностей нанотрубок другими веществами может происходить с предварительной прививкой функциональных групп или без нее. Первый путь (декорирование) предполагает обязательное химическое взаимодействие, второй путь – использование НТ в качестве подложек для осаждения других веществ, хотя и здесь химическое взаимодействие нельзя исключить. Для декорирования могут быть использованы металлы (платина, золото, медь, никель), оксиды (например, V_2O_5), карбонилы металлов ($Cr(CO)_6$), а также сложные молекулы, включая ДНК. Например, покрытие НТ пропоксидом циркония с последующим прокаливанием и выжиганием углерода позволило получить НТ из ZrO_2 . Похожим образом были синтезированы полые НТ или наностержни из SiO_2 , A_1O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , MoO_2 , MoO_3 , WO_3 , RuO_2 .

Углеродные атомы на поверхности НТ можно заместить атомами других элементов. Интерес к НТ с частично или полностью замещенными атомами углерода определяется тем, что их электронные свойства могут оказаться предпочтительнее, чем углеродных НТ. Известно, например, что электронные характеристики НТ из нитрида бора не зависят от их строения. Однако получить такие НТ довольно сложно. Способ решения был найден: атомы углерода в тубуленах заместили атомами бора при окислении их парами B_2O_3 в токе аргона при 1373 К:



Получились многослойные НТ, сохраняющие длину и диаметр исходных углеродных НТ.

В токе азота из углеродных НТ и порошка B_2O_3 получены нанотрубки $(BN)_xC$, но графитовый тигель заменили на тигель из нитрида бора. Интересно отметить, что при замещении атомов углерода происходит упорядочение структуры НТ. Тот же прием использовали для синтеза однослойных НТ из BN и углеродных НТ, легированных бором и азотом.



Интересно, что в отдельных НТ из нитрида бора находились его октаэдрические частицы, т. е. образовывались структуры, подобные наностружкам углерода.

Атомы и молекулы других веществ могут внедряться в межтрубное пространство многослойных НТ и сростков НТ.

НТ по сравнению с фуллеренами свойственна более высокая степень насыщения внедряемым веществом. Процессы интеркалирования однослойных и многослойных НТ принципиально отличаются. В многослойных НТ внедряемые частицы располагаются между отдельными слоями, проникая туда через топологические дефекты. У однослойных НТ это невозможно, но атомы или молекулы «гостя» способны проникать в межтрубное пространство сростков НТ.

Интеркалированные НТ принципиально отличаются и от соединений внедрения фуллеренов. Известно, например, что C_{60} способны образовывать комплексы с переносом заряда только с донорами электронов. Сростки однослойных НТ проявляют двойственность, свойственную графиту, и могут быть легированы как донорами, так и акцепторами электронов. Такое поведение отмечено у однослойных НТ и с металлическим, и с полупроводниковым характером проводимости. Перенос заряда происходит также в случае многослойных НТ. Интеркаляты имеют ионный характер, а интеркалирование повышает плотность носителей заряда.

Потенциальные области применения нанотрубок

Высокая эффективность поглощения газов обуславливает перспективность НТ для устройств, предназначенных для их хранения и переработки. Газы могут поглощаться в НТ при высоком давлении или электрохимическом насыщении. Адсорбция может происходить как на внутренних поверхностях (во внутренних каналах), так и на внешних поверхностях изолированных НТ и в межтрубном пространстве сростков.

Все основные **потенциальные области применения нанотрубок** можно условно разделить на две группы: **в составе массивных изделий** или деталей, когда работает все множество НТ, и **в миниатюрных изделиях и устройствах**, когда работают индивидуальные НТ. В первом случае это наполнители для различных композитов, легких, прочных, при необходимости электропроводных и поглощающих энергию удара; материалы для химических источников тока и аккумуляторы газов. Во втором – электронные устройства и приборы, включая сверхмалые и сверхбыстрые компьютеры, катоды полевых эмиттеров электронов, неразрушающиеся нанозонды в сканирующих микроскопах, высокочастотные резонаторы, нанопинцеты, нанопипетки, предназначенные для введения в клетки живых организмов в целях изучения их химической природы и др.

Полиэдрические кластеры других элементов

Синтез полиэдрических кластеров углерода в значительной степени стимулировал изучение возможности существования аналогичных структур из атомов других элементов четвертой группы, а также элементов третьей и пятой групп Периодической системы.

В настоящее время широко обсуждается вопрос о структуре **кластеров кремния**. Для него характерно образование кластеров с нечетным числом атомов. Большая длина связи Si–Si по сравнению со связью C–C может способствовать образованию объемных структур, на поверхности которых расположены цепочки Si_n , частично сохраняющие сопряжение. Такая модель предложена для кластера Si_{45} ; рассчитаны также кластеры Si_{60} и Si_{24} , но экспериментально они не получены.

Известно, что элементы третьего периода не образуют ароматических соединений, поэтому проблема синтеза кремниевого аналога C_{60} вызывает большой интерес ученых. Частицы Si_n с $n = 21, 25, 33, 39$ и 45 малоактивны, а наиболее активным оказался кластер Si_{43} . Предполагается, что для некоторых

кластеров может образоваться несколько структурных изомеров. Низкая активность частиц Si_{33} и Si_{45} связана с тем, что они представляют собой стабильные кристаллические образования.

Заряженные кластеры кремния Si_n^+ хемосорбировали аммиак, причем скорость этого процесса для кластеров, содержащих разное число атомов, могла различаться на три порядка.

Активность частиц Si малых размеров во многих случаях ниже, чем у компактного кремния. Низкая активность кластеров по сравнению с компактным кремнием, вероятно, связана с наличием большего числа активных мест в структуре компактного Si по сравнению с кластерами.

Это значит, что кластеры еще обладают плотноупакованными структурами с несколькими обособленными связями, и такие структуры имеют большее сходство с закрытыми ядрами, чем поверхность объемного кремния. Эти особенности позволяют предположить, что кластеры кремния сходны с фуллеренами. Похоже, только углерод и кремний, в отличие от большинства элементов, образуют кластеры, менее активные, чем поверхность объемных материалов.

Способность бора участвовать в образовании полизидрических структур не вызывает особых сомнений. Возможность замены некоторых атомов углерода в его полизидрических структурах на бор также не противоречит общим принципам теории валентности.

Возникает вопрос: могут ли существовать гомоядерные кластеры N_n или B_n ? В первом случае такие системы могли бы играть роль супероснований, во втором — суперкислот Льюиса. Возможность сочетания атомов бора и азота в малоатомной молекуле хорошо известна: это боразол, исключительно устойчивое соединение ароматического характера. Вопрос о возможности существования кластеров N_n связан с проблемой стабильности гексаазобензола — циклической молекулы N_6 . Эта проблема обсуждается достаточно давно, и в качестве возможной причины нестабильности такой молекулы указывается отталкивание соседних неподеленных электронных пар. Этот дестабилизирующий фактор сохраняется и для полизидрической системы.

Стабильность и электронное строение смешанных полизидрических кластеров $\text{C}_n\text{B}_m\text{N}_k$ близки к C_{60} .

1.1.6 Нанохимия металлов

Нами уже были отмечены особые свойства и способы получения металлических наночастиц и их ансамблей. В данном разделе рассмотрим некоторые наиболее интересные химические реакции, обнаруженные и изученные для металлов различных групп Периодической системы в наноразмерном состоянии. Нас будут интересовать, естественно, те реакции, которые не характерны для того же металла в массивном состоянии.

Высокая активность кластеров и наночастиц металлов в первую очередь связана с нескомпенсированностью поверхностных связей. Это создает много проблем, связанных с защитой от агрегации. Как мы уже отмечали, атомы,

кластеры и наночастицы металлов делятся на свободные (безлигандные) и изолированные (сольватированные). Стабильность и активность подобных частиц будет различаться.

Для стабилизации атомов и малых кластеров металлов используют **метод матричной изоляции**. Он заключается в том, что частицы получают в матрицах инертных газов (например, аргона) при низких температурах (4 – 10 К) и разбавлении инертным газом примерно в 1000 раз. Отметим попутно, что таким методом можно стабилизировать и свободные радикалы типа OH, CH₃, NH₂ и др.

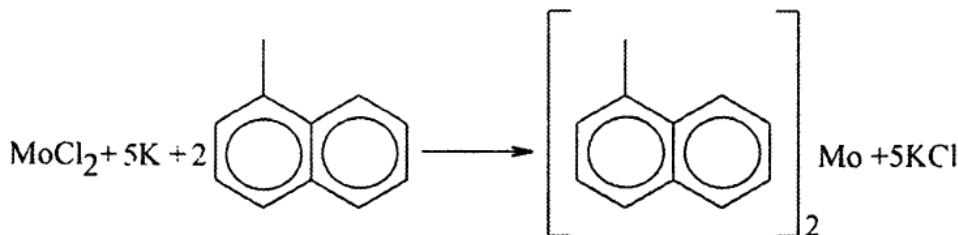
Наиболее интересные результаты вnanoхимии металлов как раз и получены в газовой фазе и методом матричной изоляции. Использование низких температур дает возможность получения новых, ранее не известных соединений, уточнения механизмов уже известных реакций, а также осуществления таких реакций, которые в других условиях невозможны.

Рассмотрим некоторые для металлов различных групп.

Щелочные и щелочноземельные металлы

Процессы стабилизации и спектральные свойства металлов первой и второй групп достаточно хорошо изучены. Значительно меньше работ, в которых рассматривается участие в реакции частиц определенного размера.

Щелочные металлы были использованы как реагенты для восстановления галоидных соединений других металлов. Например, при низких температурах в газовой фазе осуществима следующая реакция:



Происходит замена трудно испаряемого молибдена на легко испаряемый калий. С компактным калием эта реакция не идет. Возможно, в присутствии локального избытка калия может происходить разложение получаемого продукта. Рассмотренная реакция представляет интерес в качестве нового способа получения *bis*-аренов.

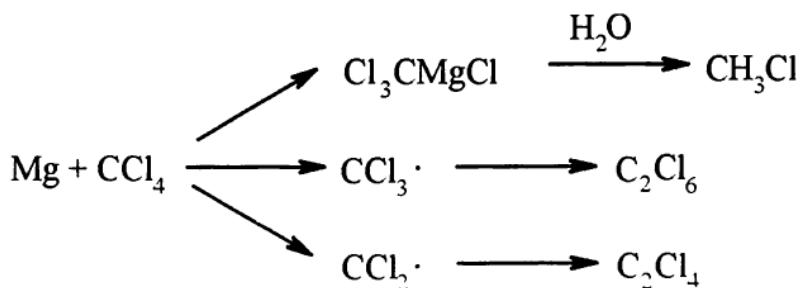
Из частиц металлов этих групп чаще всего изучаются **наночастицы магния**. Во-первых, магний входит в состав многих важных сплавов и материалов. Во-вторых, он легко испаряется без примесей и его спектры в газовой фазе хорошо изучены. В-третьих, атом магния и его небольшие кластеры хорошо поддаются неэмпирическим квантовохимическим расчетам. В-четвертых, большое практическое значение имеют магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра RMgX).

Из реакций с участием наночастиц магния именно низкотемпературные реакции, приводящие к образованию реактивов Гриньяра со свойствами, отличными от тех, которые получены в растворе, и представляют наибольший интерес.

В растворах взаимодействие магния с хлороформом CC₁₄ отсутствует. Этот

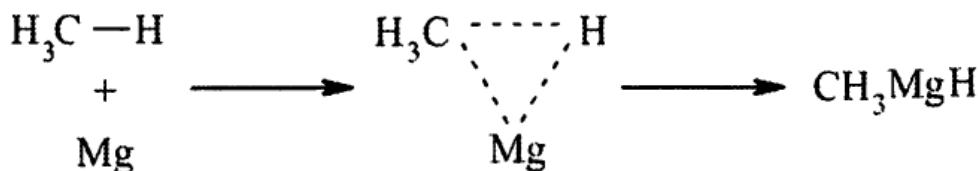
факт обычно приводят как пример того, что полигалогеноводороды не образуют реактивов Гриньяра. Если же CCl_4 использовать в качестве матрицы при низких температурах, все меняется.

В соконденсатах Mg и CCl_4 при 77 К в избытке CCl_4 методами ИК-спектроскопии было обнаружено образование реактивов Гриньяра, т. е. внедрение атома магния по связи C–Cl, образование трихлорметильного радикала и дихлоркарбена:



Особенно интересно, что возможно получение реактивов Гриньяра с несколькими атомами магния (в частности, четырьмя).

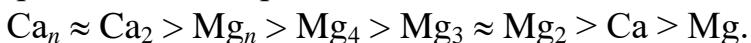
Из других интересных реакций с участием магния отметим взаимодействие с метаном и ацетиленом. С метаном в низкотемпературных соконденсатах атомы магния реагируют только в возбужденном состоянии. После облучения соконденсата светом с $\lambda = 270 - 290$ нм происходит внедрение атома магния в C–H связь метана по схеме:



Атом магния находится в возбужденном триплетном состоянии и с внедрением конкурирует эмиссия излучения из этого состояния.

Реакции атомов магния, связанные с образованием ассоциатов из нескольких атомов, или их взаимодействия с другими реагентами зависят от ряда условий: способа испарения металла, скорости соконденсации, температуры поверхности конденсации.

При сравнении активности частиц магния и кальция в реакциях с галогенметанами типа CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) было обнаружено, что по активности эти частицы можно расположить в ряд:



Самой неактивной частицей оказывается атом магния. Необычно (не в соответствии с прочностью связи C–Hal) изменялась и активность галогенметанов:



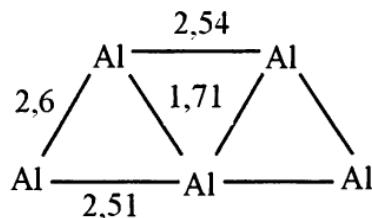
Для объяснения этого факта высказано предположение, что по связи C–Hal внедряются кластеры магния, а не атомы. Неэмпирические квантовомеханические расчеты показали, что реакции с кластерами термодинамически более выгодны. Возможно также, что более низкая энергия ионизации кластеров может способствовать начальной передаче электрона,

которая предшествует разрыву связи.

р-Элементы третьей группы

Данная подгруппа включает бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Все эти элементы важны, но наиболее подробно экспериментально и теоретически исследован **алюминий**. Для кластеров алюминия изучено влияние размера кластера на энергию связывания, относительную стабильность, ионизационный потенциал, сродство к электрону. Найдено, что для частиц, содержащих менее шести атомов алюминия, характерна двумерная структура, более шести атомов – трехмерная. Изменение геометрии сопровождается и соответствующей трансформацией электронной структуры, отражающейся в концентрации s- и p-электронов на высшей заселенной молекулярной орбитали. Энергия связи изменяется монотонно с увеличением размера частицы, но Al_7 , Al_7^+ , Al_7^- , Al_{11} и Al_{13} более стабильны по сравнению со своими соседями. Это, вероятно, связано с существованием смешанных валентных состояний. Для частиц с числом атомов менее 7 характерно одновалентное, а для частиц с числом атомов более 7 – трехвалентное состояние.

Для кластеров Al_5^- , Al_5 наилучшее согласие с экспериментом дают структуры:



Их возникновение может быть обусловлено образованием четырехцентровых периферических связей, но этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

Для алюминия изучены реакции его кластерных ионов Al_n^+ с кислородом и дейтерием. В случае дейтерия обнаружены и химические реакции, и образование метастабильных аддуктов, причем энергия активации образования этих аддуктов возрастает с увеличением размера кластера и колеблется в зависимости от его четности или нечетности. Снижение энергии активации для кластеров с четным числом атомов может быть связано с уменьшением отталкивания в переходном состоянии из-за присутствия неспаренного электрона на высшей занятой молекулярной орбитали.

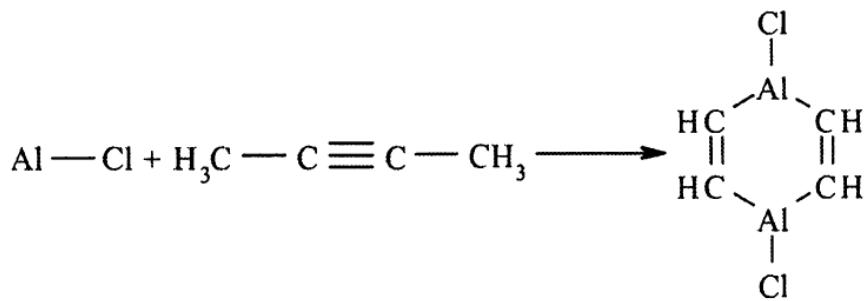
Хемосорбция O_2 на кластере Al_n сопровождается быстрой потерей двух молекул Al_2O_3 . Оставшиеся частицы Al_{n-4}^+ обладают достаточным избытком энергии, чтобы выделить один или несколько атомов алюминия. Нейтральный аддукт Al_nO_2 может быть просто кластером алюминия со свободно связанным кислородом. В отличие от кислорода, NH_3 слабо хемосорбируется кластерами алюминия.

При взаимодействии расплавленного алюминия с HCl (газ) при 1200 К идет реакция:



AlCl (алюминий одновалентный!) конденсируют на холодной поверхности

криостата, и он может долгое время существовать при 77 К. Соконденсация его с бутином-2 приводит к димеру 1,4-диалюминий циклогексадиену,

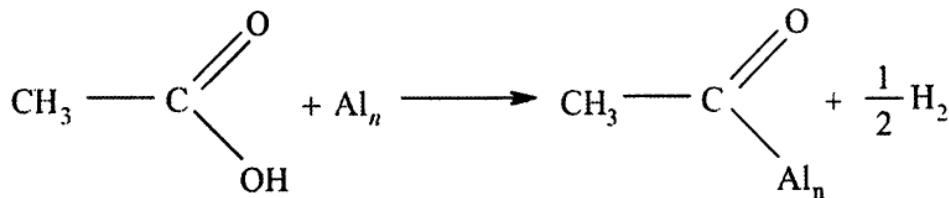


существующему в виде зигзагообразной сэндвичевой структуры:

Опыты с парами уксусной кислоты привели к выводу о наличии на поверхности частиц алюминия трех типов центров, обладающих разной активностью, образующих химические связи и ведущих к разложению кислоты по схеме:

Подгруппы меди и цинка

В подгруппы входит ряд металлов с интересными свойствами: медь, серебро, золото, цинк, кадмий, ртуть. Одна из их основных особенностей — способность легко образовывать кластеры, в которых металл находится в О-валентном состоянии, что дает возможность работать с ними в различных средах. Эти металлы образуют классические коллоиды. Основные способы их получения рассмотрены выше (см. раздел «Методы получения вещества в



ультрадисперсном состоянии»).

Коллоидные частицы можно получать и методом низкотемпературной конденсации. Атомы золота, например, конденсировали с ацетоном, этанолом, тетрагидрофураном, триметиламином, диметилформамидом, диметилсульфоксидом. Конденсат нагревали и получили стабильные частицы золота диаметром около 6 нм. Не было обнаружено никаких реакций, только стабилизация частиц золота растворителем. Эти «чистые» коллоидные растворы можно использовать для получения пленочных покрытий различной толщины путем распыления.

Разработан метод получения наночастиц меди, стабилизованных в полиэтилене. Такие частицы не окисляются при хранении на воздухе. Для частиц меди, полученных криохимическим методом в поли-*n*-ксилилене характерна высокая каталитическая активность в реакции изомеризации 3,4-дихлорбутена в транс-1,4-дихлорбутен-2. Она на два порядка выше активности высокодисперсной меди на силикагеле. Высокая каталитическая активность в реакциях гидрирования двойных связей обнаружена для частиц золота размером 3 нм. Она не уступает активности палладиевой черни, обычно используемой в таких реакциях.

На примере золота решена проблема пересольватации – перевода частиц из одного растворителя в другой без изменения размера частиц. Коллоидный раствор золота в перфтор-*n*-трибутиламине темно-коричневого цвета при экстракции ацетоном обесцвечивается, а верхний слой ацетона становится пурпурного цвета за счет частиц золота.

На примере серебра предложена идея криофотохимии. Атомы серебра, изолированные в матрицах инертного газа, под влиянием света возбуждаются. Фотовозбуждение изолированного атома сопровождается передачей энергии матрице и ее нагреванием в процессе релаксации атома серебра в основное состояние. Размягчение матрицы облегчает движение атомов и образование кластеров. Так были получены Ag_2 , Ag_3 , Ag_4 , Ag_5 и т. д. Процесс идет последовательно, но является сложным. Например, под влиянием света кластер Ag_3 может присоединить атом серебра и превратиться в Ag_4 , а может распасться на Ag_2 и Ag .

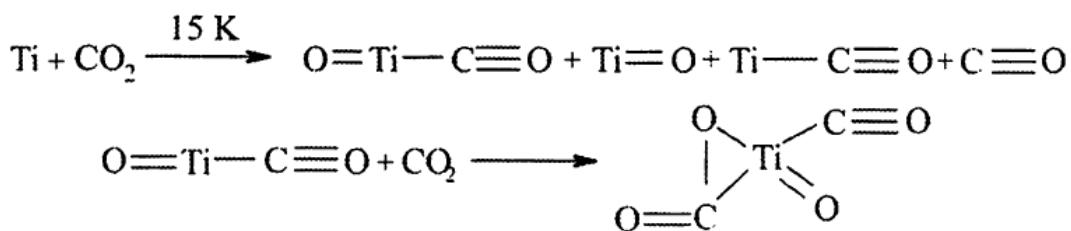
Частицы серебра вообще являются одним из излюбленных объектов нанохимии. На примере системы «серебро – свинец» показано, что устойчивость к окислению одного из компонентов (серебра) можно повысить путем введения в состав частиц более активного металла (свинца). Это расширяет возможности управления стабильностью и реакционной способностью дисперсий, включающих частицы двух металлов.

Как мы уже отмечали, поведение систем, созданных на основе наночастиц металлов, зависит от свойств соединений, используемых для стабилизации подобных частиц. Интересный класс стабилизаторов представляют собой **мезогены, или жидкые кристаллы**. Мезоморфное (жидкокристаллическое) состояние вещества занимает промежуточное положение между твердокристаллическим и изотропно жидким. Мезогены обладают подвижностью жидкостей, сохраняя типичный для кристаллов ориентационный, а в ряде случаев и трансляционный дальний порядок. Их использовали в качестве стабилизаторов частиц серебра, причем было показано, что при этом можно управлять и формой частиц. Образцы, полученные низкотемпературной соконденсацией паров металлического серебра и цианобифенила и нагретые до комнатной температуры, представляли собой композитный материал, состоящий из частиц серебра, стабилизованных в матрице цианобифенила. Увеличение соотношения металл – лиганд приводит к преимущественному росту стержневидных частиц длиной более 200 нм, при малом соотношении формировались глобулярные частицы диаметром 15 – 30 нм. Исследования показали, что вначале наблюдается формирование метастабильных π -комплексов атомов металла с молекулярными димерами цианобифенила. При повышении температуры происходит распад термически нестабильных комплексов с образованием нанокластеров и агрегированных наночастиц серебра. Термическая и фотоиндуцированная деградация комплексов приводит к формированию наноразмерных кластеров серебра и их дальнейшей агрегации в анизотропной матрице. Подобные процессы происходят и при использовании в качестве стабилизаторов поликарбоновых кислот. Такие системы

перспективны для использования в катализе, а также обладают полезными электрооптическими свойствами.

Переходные элементы третьей—седьмой групп

Сюда относятся такие важные элементы, как титан, ванадий, хром, молибден, марганец и др. Из реакций этих элементов наиболее изучено взаимодействие с оксидом углерода (IV). Когда титан и некоторые другие элементы третьей — седьмой групп соконденсируются с оксидом углерода, происходит перенос электрона и внедрение металла по связи C—O. Образовавшееся промежуточное соединение O—M—CO может затем реагировать с CO₂. Для титана реакция при 15 К может быть представлена следующей схемой:



Зависимость химических свойств частиц металлов этих групп от размера исследована мало. Пока об этом судят больше косвенным путем: если при соконденсации паров металла и лиганда на поверхности, охлажденной до 77 К, химические превращения не происходят, значит, стабилизировались атомы и малые кластеры металла; если же в процессе дальнейшего нагревания химическая реакция происходит, значит, можно говорить об образовании наночастиц и их реакциях с лигандом.

Процесс низкотемпературной конденсации паров металлов этих групп и паров различных органических соединений активно используется для получения новых металлоорганических соединений с необычными свойствами.

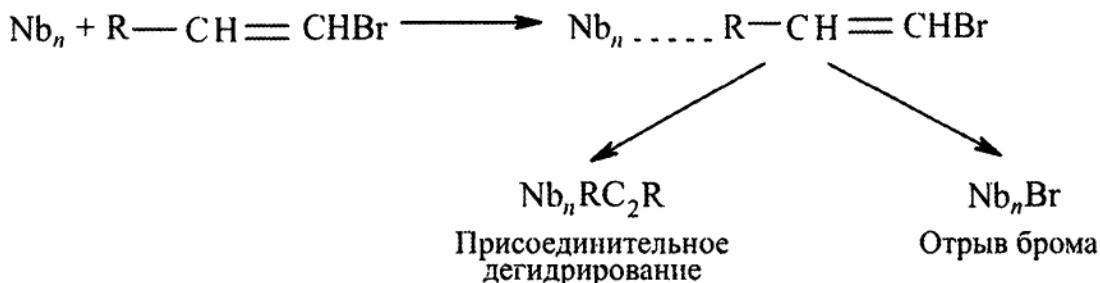
Частицы с большим числом атомов пока изучены хуже и представляют особый интерес. Например, получены частицы Cr₄ и Cr₅ в аргоновой матрице. Предполагается, что в таких частицах вершинный атом хрома связан слабо и является местом расположения почти всех неспаренных спинов.

Обнаружена зависимость реакционной способности от размера кластеров W₁₀ – W₆₀ в реакциях с N₂, V₁₀ – V₆₀ в реакциях с CO, NO, O₂, D₂ и H₂.

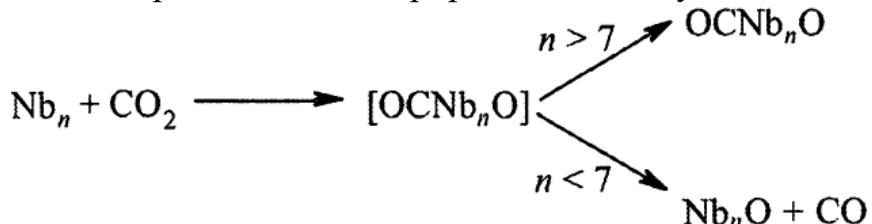
Наиболее подробно изучены в газовой фазе частицы Nb_n, где n = 5 – 20. С ними проведен ряд химических реакций. Установлено, что минимальная реакционная способность наблюдается при n = 8 и 10, что связано с высокой стабильностью подобных частиц, а максимальная – при n = 4 и 5.

На примере взаимодействия Nb_n с BrCN показано, что размер кластера может влиять на селективность процесса. Частица ниobia может оторвать от молекулы BrCN атом брома или радикал CN. Небольшие кластеры способствуют отрыву группы CN. При n ≥ 7 оба направления перестают зависеть от размера частиц. Это объясняют характером столкновений кластера ниobia с молекулой BrCN. Для небольших кластеров более характерны столкновения импульсивного типа, для больших предпочтительнее образование комплексов, разложение которых ведет к получению обоих продуктов. Здесь играет роль и стерический

эффект – для частиц большего размера уменьшается число эффективных столкновений. Таким образом, налицо влияние размера частицы на направление реакции. Если при взаимодействии кластера с лигандом формируется комплекс, он далее разрывается с образованием двух различных продуктов. Если одно из направлений энергетически или стерически предпочтительнее другого, можно ожидать изменения в распределении продуктов в зависимости от размера кластера. Это наблюдается также при взаимодействии частиц ниobia с галогенполиолефинами или с CO_2 . В первом случае возможна реакция:



Первое направление характерно для реакций с участием больших кластеров, второе – для кластеров малого размера. Видимо, малым кластерам легче атаковать бром, а большие, в свою очередь, легче образуют π -комплексы с двойной связью, что приводит к дегидрированию. В случае CO_2 :



Взаимодействие кластеров Nb_n с углеводородами чувствительно к ненасыщенным связям. С насыщенными углеводородами кластеры не реагируют, но интенсивно дегидрируют алкены и диены.

Для частиц ниobia характерна высокая реакционная способность в реакциях с азотом и водородом, которая обусловлена относительно небольшим числом валентных электронов. В реакциях с дейтерием анионы, катионы и нейтральные кластеры ниobia имеют одинаковую реакционную способность. Подобная особенность отмечена и для других металлов. Этот факт приводит к выводу, что модели, объясняющие реакционную способность на основании переноса электрона, нуждаются в модернизации. В частности, адсорбционные способности и активность кластеров металлов может определять геометрия наночастиц. Вероятно, модели, основанные на переносе заряда и на рассмотрении геометрической конфигурации, могут дополнять друг друга. Основные трудности связаны с тем, что геометрическая структура небольших кластеров пока не всегда может быть исследована прямыми методами и определяется в основном расчетным путем. В аналогичных реакциях кластеров молибдена, имеющих большое число валентных электронов, более важным становится взаимодействие орбиталей, связанное с процессами отталкивания, и определяющими будут стерические эффекты, зависящие от геометрии кластера.

Элементы восьмой группы

К этой группе, как известно, относятся семейство железа (железо, кобальт, никель) и благородные металлы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина). Многие металлы этой группы известны как наиболее активные катализаторы. Они способны образовывать множество соединений с уникальными каталитическими свойствами. Кроме того, достаточно хорошо изучена зависимость физико-химических свойств кластеров этих элементов от размеров. На примере частиц палладия выполнен важный цикл работ, связанных с получением наночастиц определенного стехиометрического состава. Получаемые частицы относились к магическим, т. е. содержали строго определенное число атомов металла – 13, 55, 147, 309, 561 и обладали целиком заполненными оболочками. Механизм получения частиц с фиксированным числом атомов окончательно не выяснен.

Электронные структуры частиц Ni_n , Co_n , Fe_n усложнены из-за сильных корреляционных эффектов, и они закрытых оболочек не образуют.

В газовой фазе изучена хемосорбция CO кластерами различных металлов. Для большинства переходных металлов кластеры с $n \leq 5$ легко хемосорбируют CO, а активность больших кластеров уменьшается в 2 – 3 раза. В целом атомы и наночастицы этих металлов мало активны с оксидом углерода. Это объясняют конкуренцией между мономолекулярным разложением и стабилизацией при столкновении.

Различие реакционной способности кластеров палладия и платины в газовой фазе установлены в реакциях с H_2 , D_2 , N_2 , C_2H_4 , C_6H_6 . На кластерах платины изучены реакции с рядом более тяжелых углеводородов, чем этан. Показано, что с увеличением размера кластера степень дегидрирования увеличивается.

Из многочисленных примеров низкотемпературных реакций частиц металлов этой группы кратко рассмотрим **получение сольватированных атомов металлов**. Схематически этот процесс представлен на рисунке 34.



Рисунок 34 – Схема получения дисперсий сольватированных атомов металла методом криоконденсации (M – металл, S – растворитель)

Первая стадия – процесс соконденсации при 77 К, когда образуется слабосольватированный комплекс, как правило, окрашеный из-за переноса заряда. Такие комплексы в криохимии имеют огромное значение, так как

превращают двухкомпонентную систему в однокомпонентную и снимают диффузионные ограничения. Во многих случаях без образования этих комплексов реакции просто не идут.

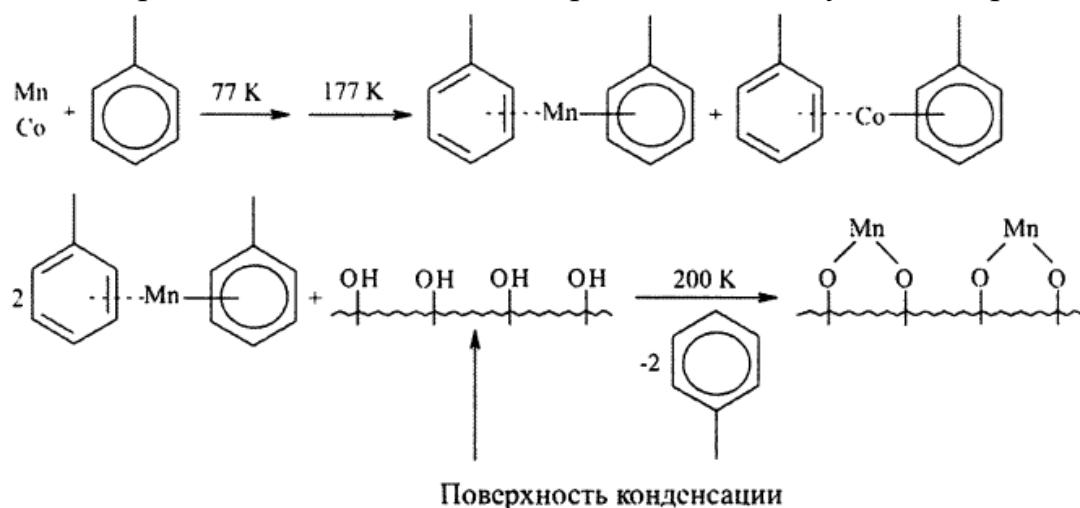
Вторая стадия – нагревание, ведущее к образованию системы «металл — растворитель».

Третья стадия – дальнейшее нагревание, ведущее к образованию кластеров M_n .

И наконец, **последняя стадия** – удаление избытка растворителя и получение системы « M_n – растворитель».

Стадии 1 – 3 часто сопровождаются не только образованием кластеров металла, но и их реакциями с растворителем. При этом могут протекать необычные и неожиданные реакции. В частности, для никеля получены такие небольшие кристаллы, что они не были ферромагнитными.

С использованием метода дисперсий сольватированных атомов можно получить частицы, включающие два различных металла. Схему подробного синтеза для марганца и кобальта можно представить следующим образом:



Оригинальные частицы получены при использовании органических растворителей и двух металлов, не смешивающихся друг с другом в обычных условиях, например железа и лития.

Атомы паров железа и лития улавливают в холодном пентане при 77 К, при последующем нагревании происходит агрегация атомов, и образуются кластеры Fe–Li, а затем частицы α -железа, окруженные средой из нанокристаллического лития. Контролируемое окисление и нагрев этого кластера ведут к получению луковичной структуры «ядро – оболочка» с ядром из кристаллического α -железа и оболочкой из металлического лития или его оксида.

Аналогичным образом получены частицы Fe–Mg. Вообще процессы получения частиц из двух металлов и их нанесения на твердые носители весьма важны для катализа, тем более что при этом можно получать и частицы таких металлов, которые не дают термодинамически стабильных сплавов.

Для частиц осмия, рутения, родия обнаружены реакции окислительного присоединения:

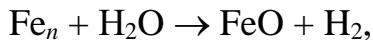
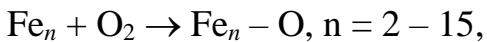


идущие без энергии активации при температуре 10 К в матрице аргона.

Интересны реакции частиц никеля и кобальта с тройными связями. Для железа при этом характерно образование σ -комплекса, для никеля – π -комплекса. При взаимодействии атомов железа с алкинами получаются замещенные ферроцены:



Изучены реакции частиц Fe_n с кислородом, водой и метаном:



$\text{Fe}_n + \text{CH}_4$ – не взаимодействуют.

Атомы железа не взаимодействуют ни с одним из этих реагентов, при увеличении размера активность возрастает и для частиц из шести и более атомов уже перестает зависеть от размера.

Редкоземельные элементы (лантаноиды)

Нанохимия этого семейства изучена недостаточно. Редкоземельные элементы являются многоэлектронными системами. В Периодической системе лантаноиды выделены в отдельную группу из-за своей специфической электронной конфигурации $4f^n6s^2$. Заполнение $4f$ -орбитали в отличие от d-орбиталей переходных металлов обычно не отражается на химических свойствах из-за небольшого размера f -орбитали и ее сильного экранирования $5s$ - и $5p$ -орбиталями. При их квантовохимическом рассмотрении сложно сопоставить экспериментальные и расчетные данные. В настоящее время редкоземельные элементы активно изучают, поскольку атомы, кластеры и материалы с их участием обладают уникальными оптическими, магнитными и катализитическими свойствами.

Сравнительно недавно с применением криохимии были получены первые 0-валентные металлоорганические соединения лантана, иттербия, гадолиния с 1,3,5-тритрет-бутилбензолом.

Все лантаноиды легко образуют положительные степени окисления, для большинства из них характерны степени окисления +3, хотя самарий и европий проявляют и +2. Для наночастиц самария установлено, что кластеры, содержащие < 13 атомов, имеют валентность 2, а в частицах, содержащих >13 атомов, доминирует валентное состояние, равное 3.

Для металлов этого семейства также наблюдали необычные химические реакции при низких температурах, не имеющие места в жидкой фазе с компактным металлом при комнатной температуре. Например, наноразмерные самарий и иттербий в условиях криосинтеза образуют пинаконаты, а в компактном состоянии в реакции с ацетоном не вступают. Для них также изучены реакции с ацетилацетоном с образованием *триис*-ацетилацетоната, спиртами с образованием алкоголятов. Схема процессов включает металлоорганическое соединение RSmOH , аналогичное реактиву Гриньяра.

О сложности подобных реакций свидетельствуют также синтез и катализитические свойства соконденсаторов самария с углеводородами. Если катализитическую систему получали соконденсацией самария и гексана, она

оказывалась более эффективной в гидрировании гексена-1 по сравнению с гидрированием циклогексена. А если ее получали соконденсацией самария и циклогексана, то она оказывалась более эффективной в гидрировании циклогексена и менее активной для гексена-1 (такой своеобразный «эффект памяти»). Таким образом, соответствующий линейный или циклический углеводород в процессе соконденсации формирует и фиксирует расположение атомов самария в кластере, подходящее для осуществления последующей реакции гидрирования. Напрашивается аналогия с ферментативным катализом, когда в процессе ферментсубстратного взаимодействия происходит пространственная подстройка активного центра фермента под соответствующий субстрат.

1.1.7 Нанохимия полупроводников

Наноматериалы на основе полупроводников представляют огромный интерес для множества современных направлений развития науки и технологий. Уникальные свойства полупроводниковых наноматериалов могут быть обусловлены двумя различными причинами. Первая причина – **квантово-размерный эффект**, который проявляется в высоком квантовом выходе люминесценции и зависимости ее цвета от размера полупроводниковых нанокристаллов (рисунок 35).

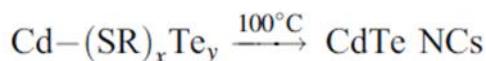
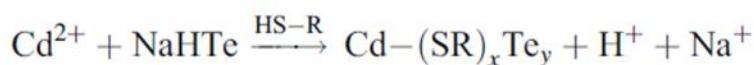
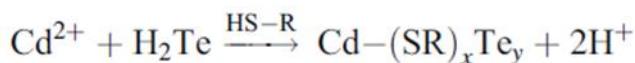


Рисунок 35 – Зависимость цвета фотолюминесценции от размера квантовых точек CdSe (изменение размера слева направо – от 1,5 до 6 нм)

Вторая причина – **оптические эффекты, связанные с рассеянием и пропусканием света** на наночастицах полупроводников и диэлектриков с размером, близким к длине волн падающего света. Эти эффекты обусловлены появлением **оптических резонансов** (диэлектрические Ми-резонансы, геометрические резонансы, оптические моды в фотонных кристаллах) и не являются квантово-размерными. Наноматериалы с такими свойствами рассмотрим позднее, а сейчас обсудим методы получения, свойства и применения квантово-размерных полупроводниковых нанокристаллов.

Основные принципы получения полупроводниковых квантово-размерных нанокристаллов. Особое место среди методов получения квантовых нанокристаллов отводится **коллоидно-химическим методам синтеза**, поскольку данные методы позволяют контролируемым образом синтезировать монокристаллические монодисперсные квантовые нанокристаллы заданного размера и формы и, следовательно, с определенными оптоэлектронными свойствами. При этом коллоидно-химические методы дешевы и могут быть масштабируемы для коммерческого производства квантовых нанокристаллов. Наиболее изученными с точки зрения методов получения и свойств являются **квантовые нанокристаллы соединений A^{II}B^{VI}**. Простым подходом для их получения является **синтез в водной среде**. Метод основан на взаимодействии прекурсоров металла (соли Zn²⁺, Cd²⁺) и халькогена (сульфиды, селениды и теллуриды щелочных металлов, тио- и селеномочевина) в водной среде при заданном pH и температуре в присутствии стабилизаторов (например, меркаптокарбоновые кислоты):

При получении квантовых нанокристаллов на основе селенидов или



теллуридов ввиду склонности соответствующих халькогенид-ионов к окислению в качестве прекурсора халькогена используют халькогеноводород, получаемый *in situ* путем гидролиза более устойчивых к окислению халькогенидов (Al_2Se_3 , Al_2Te_3) в инертной атмосфере (рисунок 36).

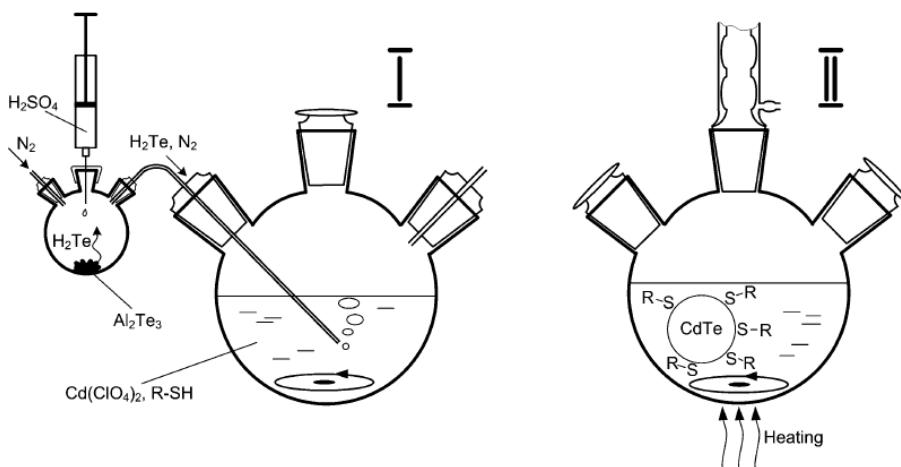


Рисунок 36 – Схема синтеза квантовых точек CdTe в водной среде

Для стабилизации получаемых в водной среде квантовых нанокристаллов используют **бифункциональные лиганды**, обеспечивающие прочное ковалентное связывание с поверхностью нанокристаллов и коллоидную стабилизацию за счет функциональных групп. К таким лигандам относятся 1-тиоглицерол, 2-меркаптоэтанол, 1-меркапто-2-пропанол, 1,2-меркапто-3-

пропанол, тиогликолевая кислота, тиомолочная кислота, цистамин и др. Использование лигандов, образующих более лабильные связи с поверхностью квантовых нанокристаллов (цитрат- и трилонат- ионы, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др.), ограничено из-за низкой коллоидной стабильности получаемых нанокристаллов.

Коллоидно-химический синтез в водной среде позволяет синтезировать квантовые точки различного размера и с регулируемыми спектральными свойствами (рисунок 37).

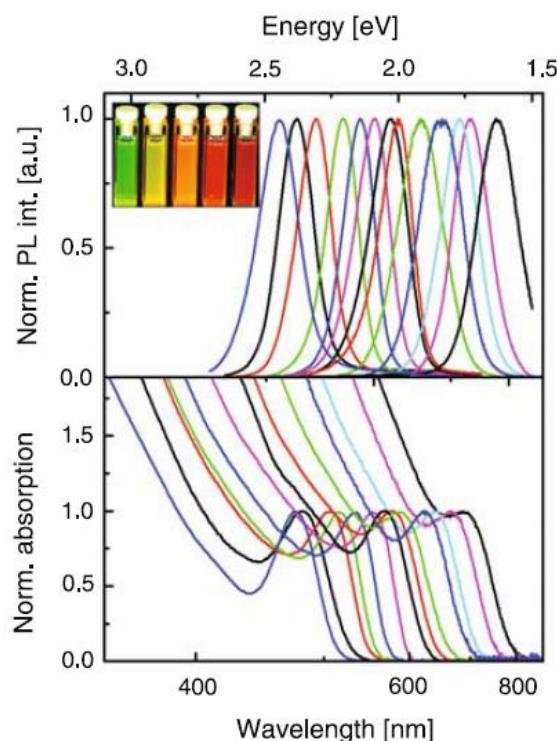


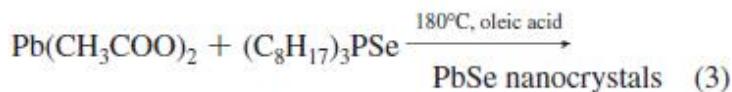
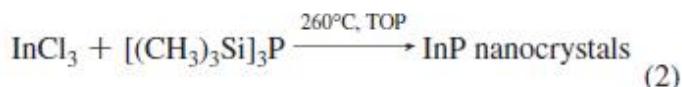
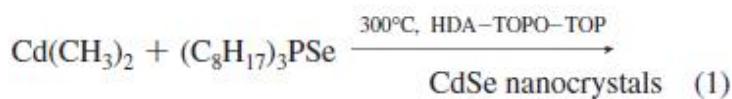
Рисунок 37 – Спектры фотолюминесценции (верхняя панель) и поглощения (нижняя панель) коллоидных квантовых точек CdSe, синтезированных в водной среде (стабилизатор – тиогликолевая кислота)

По спектрам поглощения и фотолюминесценции можно оценивать приблизительный размер получаемых квантовых нанокристаллов. Увеличение размера приводит к длинноволновому сдвигу полос экситонного поглощения и фотолюминесценции. Синтез в водной среде не требует использования дорогих и сильно токсичных реагентов, прост в исполнении, а получаемые квантовые нанокристаллы гидрофильны и могут использоваться в материалах для биомедицины без проведения солюбилизации. Однако, квантовые нанокристаллы, синтезированные в водной среде, характеризуются высокой дефектностью и полидисперсностью, что приводит к значительному уменьшению квантового выхода и уширению полос фотолюминесценции. Эти проблемы усугубляются при попытке получения нанокристаллов анизотропной формы в водной среде. Все эти факторы ограничивают широкое использование синтеза в водных средах для получения квантовых нанокристаллов для реальных применений.

Более удобным методом для синтеза монодисперсных квантовых

нанокристаллов различной морфологии и улучшенными оптическими характеристиками является **высокотемпературный металлоорганический синтез в координирующих растворителях**. В основе данного метода – пиролиз органометаллических реагентов (например, для квантовых точек CdSe – диметилcadмий и бис-триметилсилилселен) при впрыскивании в горячий **координирующий раствор**, содержащий **три-*n*-октилфосфиноксид ТОРО** и **три-*n*-октилфосфин ТОР**. Координирующие растворители за счет образования комплексных соединений с прекурсорами металлов и халькогенов обеспечивают их перевод в растворимую форму, позволяют регулировать их реакционную способность, а также стабилизируют образующиеся квантовые нанокристаллы. Для получения нанокристаллов анизотропной формы (квантовыеnanoстержни, нанопластины) используют **модификаторы роста** (например, алкилфосфоновые кислоты), которые селективно блокируют определенные кристаллографические грани при формировании нанокристаллов.

Высокотемпературный синтез используется для получения **коллоидных полупроводниковых наночастиц состава A^{II}B^{VI}, A^{III}B^V и A^{IV}B^{VI}**. К достоинствам данного метода относятся высокая воспроизводимость, кристалличность и монодисперсность получаемых наночастиц. Ограничение метода – использование высоколетучих, взрывоопасных, пирофорных и токсичных прекурсоров (например, (CH₃)₂Cd). Для преодоления этой проблемы в современных методиках используют **мономолекулярные прекурсоры**, содержащие все компоненты, необходимые в конечном кристалле: алкилдиселено- или алкилдитиокарбаматные комплексы, например, Cd(Se(C₂H₅))₂. Другой подход – замена (CH₃)₂Cd более стабильным соединением, например его аддуктом с амином Cd(CH₃)₂·N(C₂H₅)₃, или использование в качестве прекурсоров солей жирных кислот – олеатов, стеаратов, лауратов, миристатов соответствующих металлов. Примерами реакций, применяемых в высокотемпературном синтезе квантовых нанокристаллов являются:



Зародышеобразование и рост квантовых нанокристаллов описывается моделью Ла-Мера (рисунок 38).

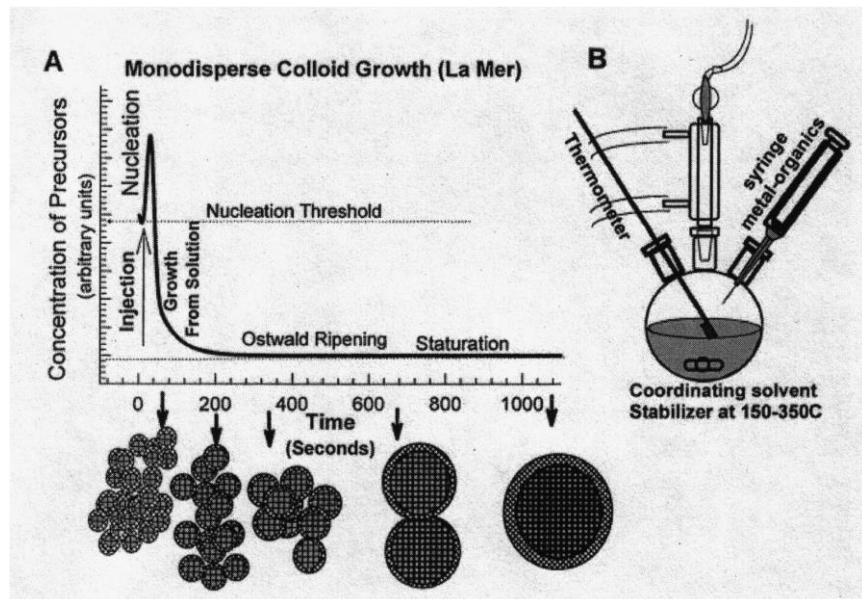


Рисунок 38 – Модель Ла-Мера, описывающая основные стадии формирования квантовых нанокристаллов в ходе коллоидного высокотемпературного металлогорганического синтеза

Для получения монодисперсных нанокристаллов необходимо **разделить стадии зародышеобразования и роста во времени**. Это достигается путем впрыска прекурсоров в реакционную смесь при **высокой температуре**. Таким образом, формирование зародышей протекает быстро и в одинаковых условиях. Доращивание зародышей до более крупных нанокристаллов проводят при более низкой температуре и при низкой концентрации прекурсоров. Такие условия способствуют росту зародышей, при этом **вторичное зародышеобразование** подавлено. Равномерность роста нанокристаллов сильно зависит от условий синтеза. Даже небольшой локальный градиент температуры и неравномерные конвекционные потоки в реакционной среде приводят к формированию относительно полидисперсных нанокристаллов. **Оствалльдовское созревание**, обусловленное «растворением» термодинамически менее стабильных мелких частиц и доращиванием крупных частиц, приводит к **эффекту фокусировки**, т. е. уменьшению разброса частиц по размеру. Эффект фокусировки можно наблюдать в спектрах поглощения и фотолюминесценции коллоидных нанокристаллов: увеличение монодисперсности вызывает сужение полос экситонного поглощения и фотолюминесценции (рисунок 39).

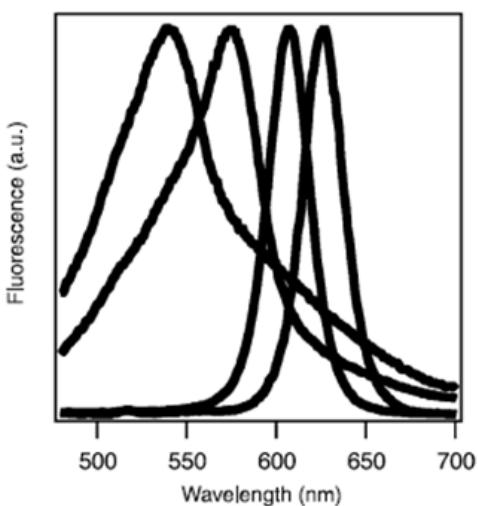


Рисунок 39 – Эффект фокусировки в спектрах фотолюминесценции квантовых точек CdSe

Такой подход используют для мониторинга качества и определения оптимального времени проведения синтеза квантовых нанокристаллов. После синтеза выполняют процедуру **переосаждения** квантовых нанокристаллов для их очистки от избытка непрореагировавших веществ, а также разделения на фракции с определенным размером частиц. Типичными осадителями для гидрофобных квантовых нанокристаллов являются некоторые спирты (метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол), ацетонитрил и их смеси. Выбор осадителя зависит от исходного растворителя, размера и геометрии наночастиц, лигандной оболочки на поверхности наночастиц.

Разработка методов коллоидно-химических методов высокотемпературного металлорганического синтеза квантовых нанокристаллов была отмечена Нобелевской премией по химии за 2023 г. Данный метод позволил использовать квантовые нанокристаллы в ряде важных практических применений. Современные методы получения высококачественных квантовых нанокристаллов для коммерческого использования основаны на проведении высокотемпературного металлорганического синтеза в **поточных микрофлюидных реакторах** (рисунок 40).

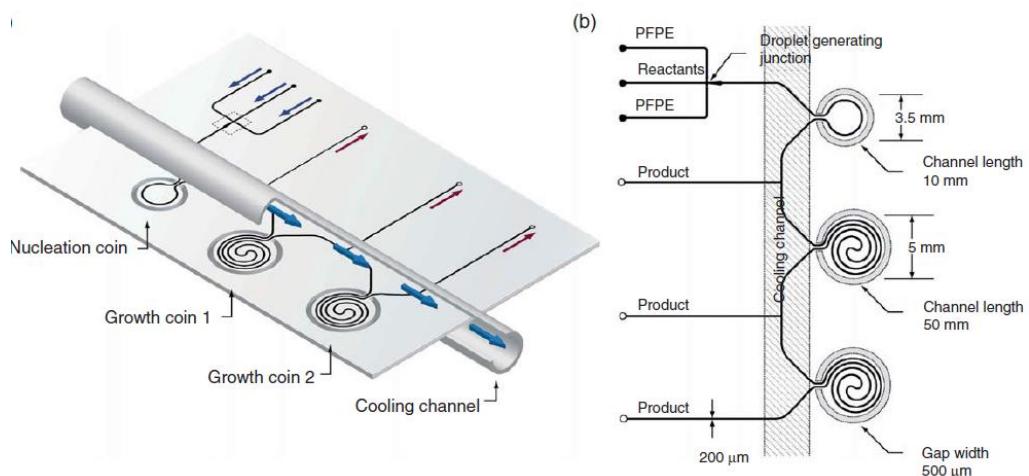


Рисунок 40 – Поточный микрофлюидный реактор для высокотемпературного металлоорганического синтеза квантовых точек

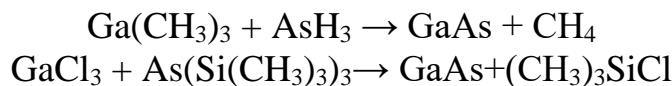
Как было уже отмечено, квантовые нанокристаллы состава $A^{II}B^{VI}$ наиболее хорошо изучены и являются модельным объектом. Однако, высокая токсичность входящих в их состав тяжелых металлов (Cd, Hg) и халькогенидов (Se, Te) требует использования более экологически безопасных квантовых нанокристаллов. Так, активно исследуются и внедряются в практику квантовые нанокристаллы соединений $A^{III}B^V$ (в первую очередь InP), $A^{IV}B^{VI}$. В последнее время приобретают все больший научный и практический интерес **квантовые нанокристаллы сложного состава** на основе тройных и четверных соединений (например, $Cu_xIn_yS_2$, $Ag_xIn_ySe_2$, $Zn_xCu_yIn_zSe_2$), которые не только менее токсичные, но и обладают большим потенциалом для достижения уникальных оптоэлектронных свойств нанокристаллов.

Квантовые нанокристаллы $A^{III}B^V$ нельзя получить в водной среде из-за высокого активационного барьера и склонности ионов к гидролизу, поэтому для их получения используют синтез в неводных растворителях (TOP – ТОРО синтез). Этот метод получения квантовых нанокристаллов $A^{III}B^V$ имеет ряд особенностей:

1) необходимо длительное время реакции для преодоления высокого активационного барьера и отжига при высоких температурах для достижения лучшей кристалличности

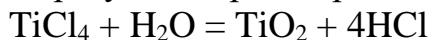
2) ионы металлов III группы обладают высокой реакционной способностью и заметно взаимодействуют с растворителем

3) общая стратегия для снижения реакционной способности – присоединение лигандов и к центрам III группы, и к центрам V группы, чтобы реагировали уже эти комплексы, и по возможности более контролируемым образом:



Кроме того, квантовые нанокристаллы $A^{III}B^V$ можно получать **методом молекулярно-лучевой эпитаксии**.

Наночастицы TiO_2 легко образуются при гидролизе $TiCl_4$:



Также квантовые нанокристаллы соединений $A^{IV}B^{VI}$ получают методом **ультразвуковой обработки коллоидных растворов** более крупных частиц полупроводников. **Наночастицы слоистых полупроводников** (MoS_2 и WS_2) образуются в результате растворения крупных частиц полупроводников в подходящем растворителе. Еще один способ получения таких наночастиц – **метод импульсного лазерного испарения**.

Наночастицы элементарных полупроводников могут быть получены в газовой фазе (наночастицы Si образуются при горении SiH_4 в условиях недостатка кислорода за счет термического разложения SiH_4). На рисунке 41 представлены другие методы синтеза квантовых нанокристаллов Si.

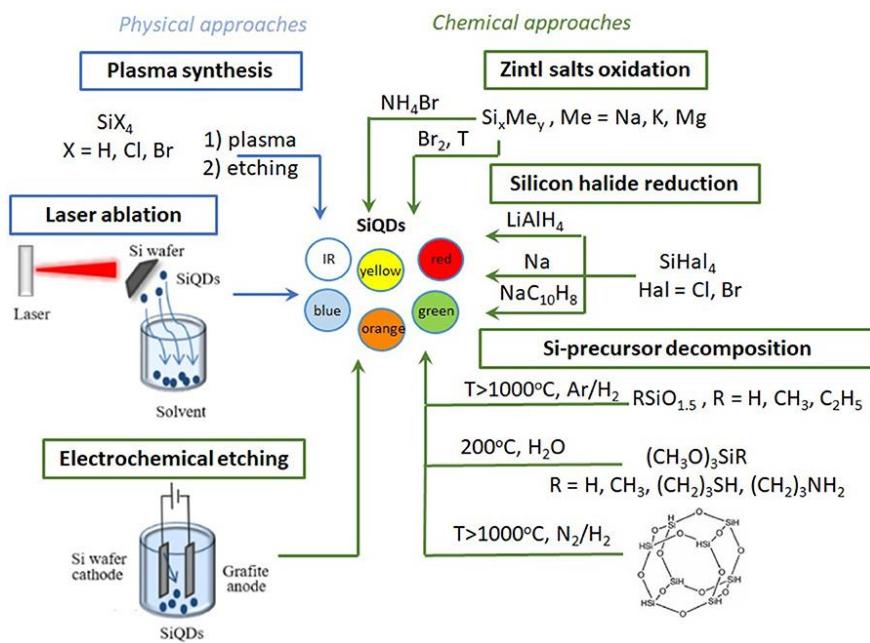


Рисунок 41 – Методы синтеза квантовых нанокристаллов Si

Квантовые нанокристаллы Si и Ge, благодаря биосовместимости и яркой фотолюминесценции находят применения в иммунофлуоресцентном анализе. Недостатком этих частиц является непрямозонная электронная структура, что ограничивает эффективность излучательных электрон-дырочных переходов.

Для формирования **тонких пленок из полупроводниковых наночастиц** используют следующие методы:

- 1) Осаждение предварительно синтезированных наночастиц (SiO_2 , ZnO , TiO_2) из коллоидных растворов на подложку;
- 2) Окислительный гидролиз солей металлов на аноде;
- 3) Метод соосаждения для получения плёнок, содержащих наночастицы различных полупроводников;
- 4) Смачивание пластин с нанесёнными на поверхность частицами одного типа (например, ZnO) раствором, содержащим ионы металла (например, Cd^{2+}), затем раствором, содержащим сульфид-ионы (то есть ионное наслаждение).

Синтез **квантовых нанокристаллов анизотропной формы** представляет большой практический интерес. Например, квантовые наностержни и нанопровода используются в светоизлучательных устройствах с **линейно поляризованной люминесценцией**, а квантовые нанокристаллы разветвленной формы находят применения в фотовольтаике. Ключевым фактором успешного синтеза монодисперсных нанокристаллов анизотропной формы является использование **модификаторов роста либо темплатов**. Так, монодисперсные наностержни CdSe формируются в присутствии гексадецилфосфоновой кислоты для блокировки роста базальных кристаллографических граней. Для получения квантовых нанопроводов CdSe/CdS заданной структуры и морфологии используют **механизм «раствор – жидкость – пар»** (рисунок 42).

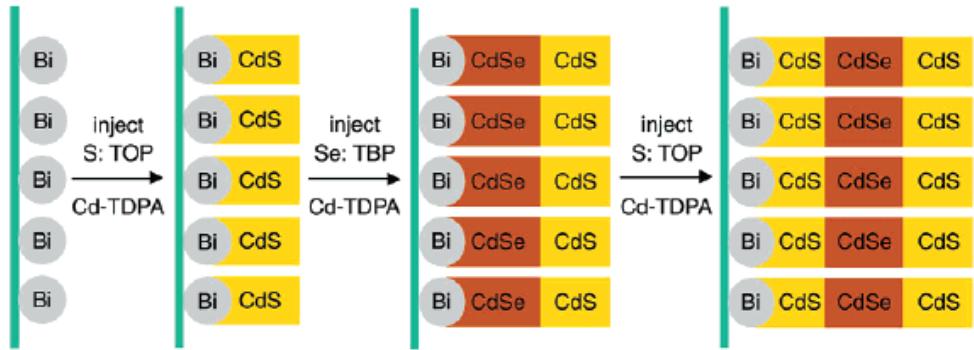


Рисунок 42 – Формирование квантовых нанопроводов «CdSe/CdS» по механизму «раствор – жидкость – кристалл»

Согласно данному механизму, прекурсоры из фазы раствора взаимодействуют с «квазижидкими» наночастицами Bi, которые направляют анизотропный рост кристаллической фазы – квантовых нанопроводов.

Важным направлением нанохимии полупроводников является синтез **квантовых гетеронанокристаллов**, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с гомоструктурными нанокристаллами. **Допирование квантовых нанокристаллов ионами переходных металлов** позволяет создавать дополнительные каналы для излучательной рекомбинации в нанокристаллах, что применяется в биомедицине, нанофотонике и оптоэлектронике (рисунок 43).

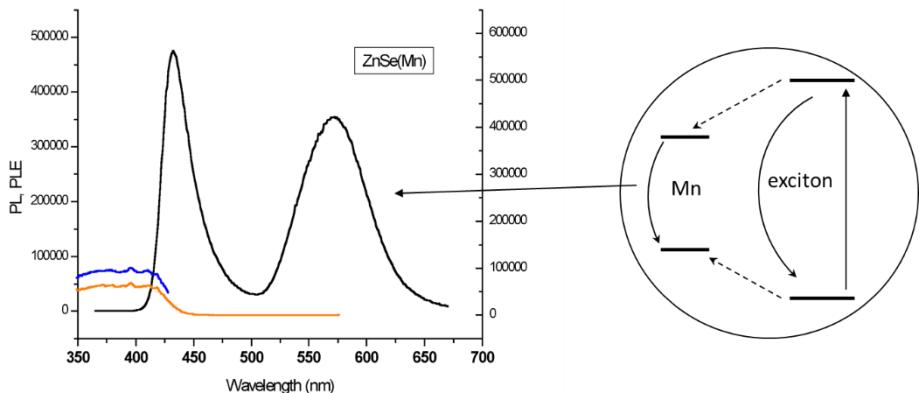


Рисунок 43 – Спектр фотолюминесценции квантовых нанокристаллов ZnSe, допированных ионами Mn^{2+}

В большинстве применений квантовые нанокристаллы типа «ядро» не используются, вместо них применяют **гетеронанокристаллы типа «ядро-оболочка»**. Нанокристаллы типа «ядро» характеризуются множеством поверхностных дефектов, которые выступают в качестве уровней-ловушек, для электронов и дырок, что приводит к резкому уменьшению **квантового выхода люминесценции**. Кроме того, доступность поверхности «ядра» для внешнего окружения (лигандная оболочка, молекулы растворителей, газов) также способствует снижению квантового выхода люминесценции, фотодеградации и потере коллоидной стабильности. Формирование эпитаксиальной полупроводниковой оболочки поверх «ядра» приводит к стоку поверхностных дефектов на «оболочку», в то время как «ядро» становится практически бездефектным. «Оболочка» изолирует «ядро» от внешнего окружения и

модифицирует электронные свойства нанокристаллов. Все это в целом улучшает оптоэлектронные свойства квантовых нанокристаллов для заданных применений.

Для выбора материала оболочки необходимо учитывать его структурные и электронные параметры. Для обеспечения **эпитаксиального роста** ядро и оболочка должны быть изоструктурны и отличаться по параметру кристаллической решетки не более чем на 5 %. При необходимости формирования оболочки с большим отклонением по параметру кристаллической решетки создают сложные по составу **ступенчатые** или **градиентные оболочки**, в которых изменение структуры от ядра до периферии оболочки происходит плавно. В зависимости от электронных свойств ядра и оболочки могут формироваться различные типы оптоэлектронных структур, имеющих разное практическое значение (рисунок 44).

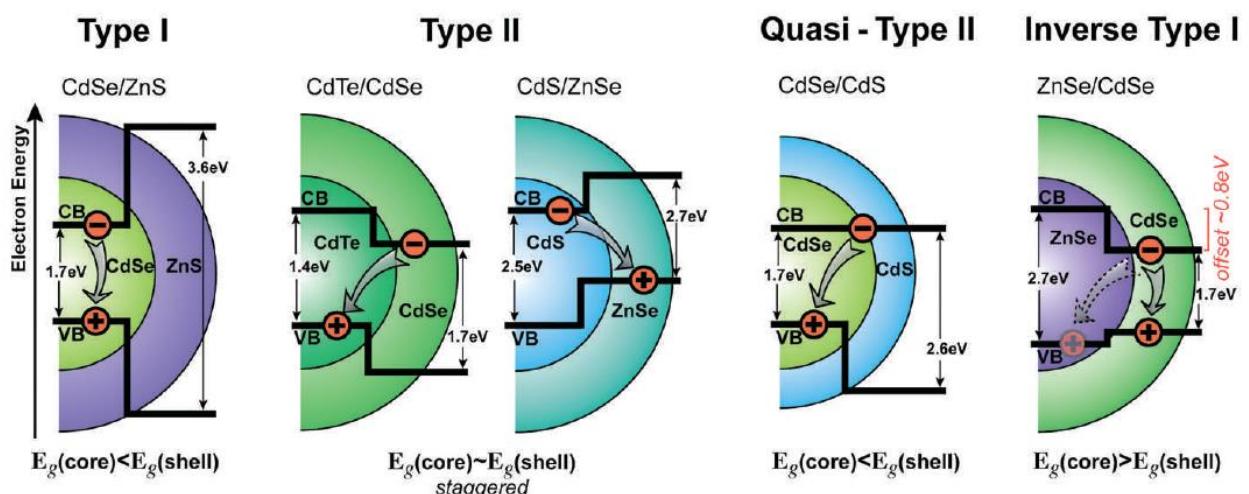


Рисунок 44 – Типы оптоэлектронных структур квантовых нанокристаллов «ядро-оболочка»

Оптоэлектронная структура 1-го типа используется для повышения квантового выхода люминесценции: широкозонная полупроводниковая оболочка создает потенциальный барьер для возбужденных электрон-дырочных пар. Локализация волновых функций возбужденных электрон-дырочных пар на ядре способствует повышению вероятности излучательной рекомбинации. **Структура 2-го типа** наоборот, улучшает разделение фотогенерированных электрон-дырочных пар, что увеличивает эффективность преобразования энергии света в электрическую энергию, а это представляет интерес для фотовольтаических приложений.

Полупроводниковые нанокристаллы имеют большое значения для ряда современных технологий (рисунок 45).

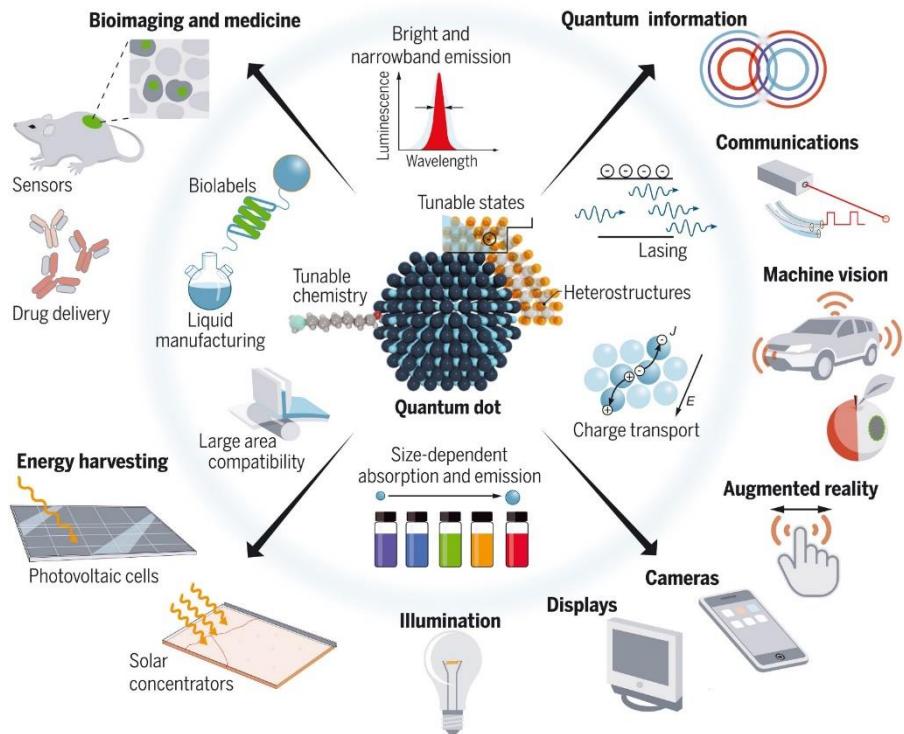


Рисунок 45 – Разнообразие применений квантовых нанокристаллов

Квантовые нанокристаллы уже сейчас активно используются в **дисплейных технологиях** (QLED, QNED), которые конкурируют с традиционными жидкокристаллическими (LCD) дисплеями и дисплеями на органических светодиодах (OLED). Преимуществами дисплеев на квантовых нанокристаллах являются высокая фотостабильность, долговечность, высокая контрастность, качественная цветопередача, широкие углы обзора, энергоэффективность и относительная дешевизна. На данный момент в QLED и QNED экранах в качестве светоизлучающих элементов используются ансамбли квантовых точек с зеленой и красной фотолюминесценцией, фотовозбуждаемые с помощью синего светодиода. Дальнейшее развитие этих технологий, видимо, будет связано с внедрением новых типов квантовых нанокристаллов с поляризованной люминесценцией. Так, компании Samsung и LG заявили о планах по разработке дисплеев на основе квантовых наностержней, которые позволят улучшить спектральные характеристики и энергоэффективность дисплеев. Также развивается направление по созданию электролюминесцентных дисплеев на основе квантовых нанокристаллов. Основные проблемы по претворению этих технологий в жизнь связаны с формированием плотных ансамблей из квантовых нанокристаллов анизотропной формы и обеспечением эффективного электрического контакта между нанокристаллами.

Квантовые нанокристаллы используются в **лазерных технологиях**. Лазеры такого рода представляют из себя упорядоченные наноструктуры, в которых слои из монодисперсных квантовых точек окружены полупроводниковыми твёрдыми растворами, которые могут инициировать заселение электронами высших энергетических состояний, инжектируя электроны и дырки в наночастицы. Такие лазеры характеризуются следующими преимуществами:

- 1) При рекомбинации $e-h$ пар в квантовых точках высвобождается большая

энергия (малое число оптических переходов);

2) Формируется когерентный монохроматический лазерный пучок света;

3) Монохроматичность является функцией монодисперсности квантовых точек. Синтез высокомонодисперсных квантовых точек является выполнимой задачей современной нанохимии.

4) Возможность функционирования лазера в ближнем ИК-диапазоне ($\lambda = 900 - 1000$ нм)

Квантовые нанокристаллы применяются в **фотовольтаике**, в том числе, для преобразования света в электрическую энергию в солнечных батареях. В этих технологиях используются квантовые нанокристаллы анизотропной формы, инкорпорированные в проводящие полимерные матрицы, контактирующие с электродами ячейки. Поглощение света слоем квантовых нанокристаллов приводит к фотогенерации электрон-дырочных пар, которые далее разделяются, и электроны и дырки мигрируют на соответствующие электроды, создавая электрический ток в цепи. Эффективный электрический контакт в фотovoltaических устройствах на основе полупроводниковых нанокристаллов обеспечивают путем функционирования поверхности нанокристаллов специальными бифункциональными лигандами-линкерами, которые сокращают расстояние между нанокристаллами и выполняют роль «мостиков» для переноса заряда в ячейке. Применение квантовых нанокристаллов в будущем позволит преодолеть предел эффективности Шокли-Квиссера (31 %) наблюдаемый для традиционных солнечных батарей на кремнии.

Еще одна важная область применения квантовых нанокристаллов – **биомедицинская диагностика**. Квантовые нанокристаллы используются в качестве фотолюминесцентных меток для высокочувствительного обнаружения биоаналитов при диагностике заболеваний на молекулярном уровне методом иммунофлуоресцентного анализа (рисунок 46).

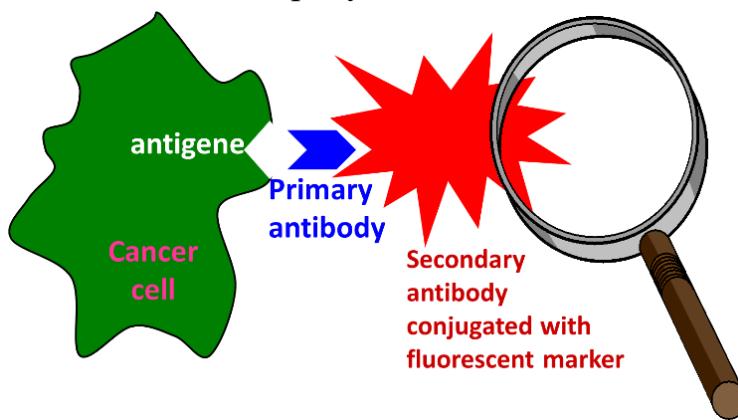


Рисунок 46 – Суть метода иммунофлуоресцентного анализа

Перечислим преимущества квантовых нанокристаллов как **фотолюминесцентных меток** по сравнению с традиционными органическими флуорофорами:

1) Высокая **фотостабильность**. Органические флуорофоры подвергаются фотодеструкции под действием УФ-излучения в течение от нескольких секунд до нескольких мин. Квантовые нанокристаллы могут сохранять стабильность к УФ-засветке в часами, что важно при 3D-биовизуализации тканевых образцов.

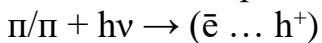
2) Широкий диапазон поглощения и узкие полосы фотолюминесценции. Таким образом, это открывает возможности для **мультиплексного анализа**.

3) **Зависимость спектрального положения полос фотолюминесценции от размера нанокристалла.** Спектральные свойства органических флуорофоров с в большей степени определяются природой молекул флуорофора и не могут быть изменены в широком диапазоне.

4) Возможность **двуихфотонного возбуждения люминесценции** в квантовых нанокристаллах позволяет использовать ИК-излучение для возбуждения фотолюминесценции. Это значительно повышает контрастность и разрешающую способность метода, так как в таких условиях фоновая автофлуоресценция биологических молекул практически не наблюдается.

Квантовые нанокристаллы также применяются в **фотокатализе** – совокупности фотоэлектрохимических процессов, в которых энергия света ускоряет реакции по сравнению с реакцией в темноте. В противоположность оптическим системам, здесь важна не рекомбинация, а эффективное разделение носителей заряда, то есть генерирование под действием света электронов и дырок, и использование их для осуществления процессов восстановления или окисления примесей или воды. Рассмотрим процессы, которые могут протекать в фотокаталитических системах с полупроводниковыми квантовыми нанокристаллами.

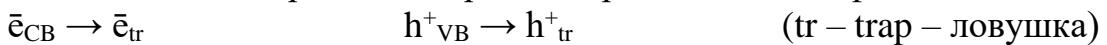
- Фотогенерация экситона ($h\nu \geq E_g$):



- Термическая диссоциация экситона:



- Захват электронов и дырок поверхностными дефектами:



- Излучательная зон-зонная и поверхностная (донорно-акцепторная или “дефектная”) рекомбинация:



- Безызлучательная колебательная (фононная) деградация:



- Первичные фотохимические реакции:



Процессы, способствующие генерации электрон-дырочных пар, их диссоциации и увеличению времени жизни возбужденного состояния (захват электронов и дырок поверхностными дефектами) увеличивают эффективность протекания фотохимических процессов. С другой стороны, процессы излучательной рекомбинации и безызлучательной релаксации электрон-дырочных пар ухудшают эффективность фотокатализа.

Характерные свойства нанополупроводников как фотокатализаторов:

- быстрая диффузия фотогенерированных зарядов на поверхность нанокристалла и их захват поверхностными ловушками;
- отсутствие области пространственного заряда;

- развитая и структурно несовершенная поверхность полупроводниковых наночастиц;
- увеличение E_g и вызванное этим увеличение потенциалов фотогенерированных зарядов;
- способность наноструктурированных полупроводников к аккумулированию высоких плотностей избыточного заряда.

Благодаря этим характеристикам, нанополупроводники позволяют эффективно преобразовывать кванты света в химически активные частицы (электроны и дырки), способствуют процессам межфазного переноса зарядов на донорные и акцепторные субстраты и фотогенерации активных частиц радикальной природы в объеме раствора. **Необходимым условием фотокатализа** является взаимное соответствие энергетических характеристик компонентов, т.е. зона проводимости фотокатализатора должна быть в более отрицательной области по отношению к потенциальну восстановления одного из реагентов, а валентная зона – в более положительной области, чем потенциал окисления другого реагента (рисунок 47).

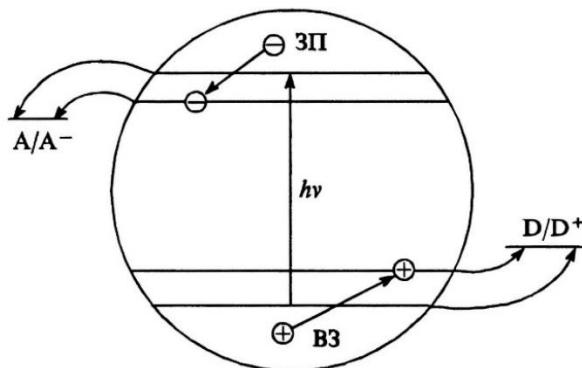


Рисунок 47 – Термодинамические условия для эффективного протекания фотокатализа с участием полупроводниковых наночастиц

Еще одна особенность полупроводникового нанофотокатализа – реализация **эффекта Бурштейна – Мосса**. Этот эффект состоит в накоплении на наночастицах отрицательного заряда, приводящего к повышению уровня Ферми и усилению восстановительной способности таких частиц. Это приводит к снятию термодинамического запрета на фотокаталитические превращения с участием реагентов, у которых потенциал восстановления более отрицателен, чем потенциал зоны проводимости полупроводника в отсутствие этого эффекта.

Основные проблемы полупроводникового фотокатализа – низкая эффективность фотогенерации электрон-дырочных пар в видимом и ИК спектральном диапазоне, а также негативное влияние рекомбинационных процессов. Для решения этих проблем в современном полупроводниковом фотокатализе используют **наногетероструктуры**, такие как додированные наночастицы полупроводников; гетеронаночастицы, состоящие из двух полупроводников с взаимно согласованной энергетикой; нанокомпозиты металлы-полупроводник; полупроводниковые наночастицы – электропроводный материал. Преимущества нанокомпозитов в фотокатализе заключаются в

следующем. Во-первых, повышение эффективности первичного разделения зарядов приводит к росту квантового выхода фотокаталитических реакций. Во-вторых, в таких наноструктурах один компонент является спектральным сенсибилизатором для второго компонента – широкозонного полупроводника (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , и др.). В-третьих, нанокомпозиты дают возможность тонкой настройки энергетики системы, то есть взаимного расположения разрешённых зон наночастицы путём изменения размера частиц.

В нанокомпозитах полупроводник-металл электронный контакт между металлом и полупроводником приводит к формированию общего уровня Ферми нанокомпозита, который находится между уровнями Ферми исходных компонентов. Облучение вызывает переход электронов из зоны проводимости полупроводника в объём металлической частицы, что сопровождается приростом энергии Ферми (E_F''). При длительном облучении композитных наночастиц или в условиях мощного импульсного фотовозбуждения коллективный уровень Ферми нанокомпозита может достигнуть величины $E_{\text{СВ}}$ полупроводникового компонента и дальнейшее накопление отрицательного заряда происходит как в объёме металлической частицы, так и в объёме полупроводникового кристалла.

Другим важным применением наночастиц полупроводников является **создание самоорганизованных микро- и наноструктур для оптоэлектроники**. К примерам таких приложений относится создание устройств на основе **одноосно упорядоченных ансамблей из квантовых наностержней**, которые по своей сути являются источниками высокоинтенсивного поляризованного излучения. **Гибридные наноструктуры на основе плазмонных наночастиц и квантовых нанокристаллов полупроводников** представляют значимый интерес для создания эффективных дисплеев и светоизлучающих устройств. Интересным объектом для нанофотоники являются структуры типа **«квантовая точка внутри фотонной точки»** и **«квантовые точки на поверхности фотонных точек»**. Эти структуры используются для создания микролазеров и волноводов с низкими оптическими потерями.

Как уже упоминалось, субмикронные и микронные частицы полупроводников, близкие по размеру к длине распространяющейся в них электромагнитной волны, демонстрируют выраженные **оптические резонансы**. Возникновение этих резонансов связано с **модуляцией показателя преломления** в наноструктурах. Ярким примером таких структур являются фотонные кристаллы. **Фотонные кристаллы (ФК)** – материалы с упорядоченной структурой, характеризующейся строго периодической модуляцией диэлектрической проницаемости в масштабах, сопоставимых с длинами волн оптического диапазона (сотни нм). В зависимости от направления

периодической модуляции показателя преломления выделяют одномерные, двумерные и трехмерные фотонные кристаллы (рисунок 48).

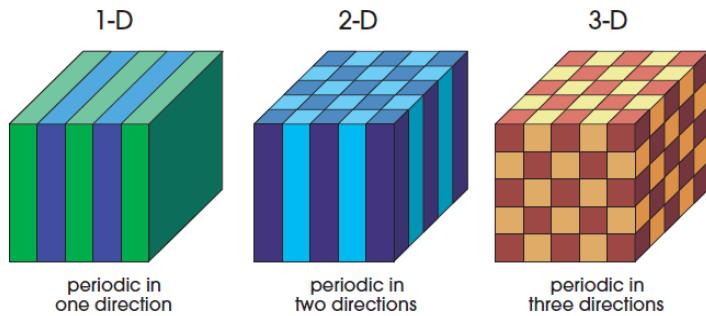


Рисунок 48 – Типы фотонных кристаллов в зависимости от направления модуляции показателя преломления

В результате **дифракции (брэгговского отражения)** электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости возникают так называемые фотонные запрещенные зоны, задающие оптические свойства фотонных кристаллов. **Фотонная запрещенная зона** – спектральная область, в пределах которой распространение света подавлено во всех или в некоторых избранных направлениях ФК. Параметры фотонных запрещенных зон рассчитываются на основании уравнений Максвелла. В зависимости от величины контраста диэлектрической проницаемости и особенностей структуры ФК могут обладать полной запрещенной зоной (3D), псевдо-запрещенной зоной (3D) или стоп-зонами (1D, 2D, 3D) (рисунок 49).

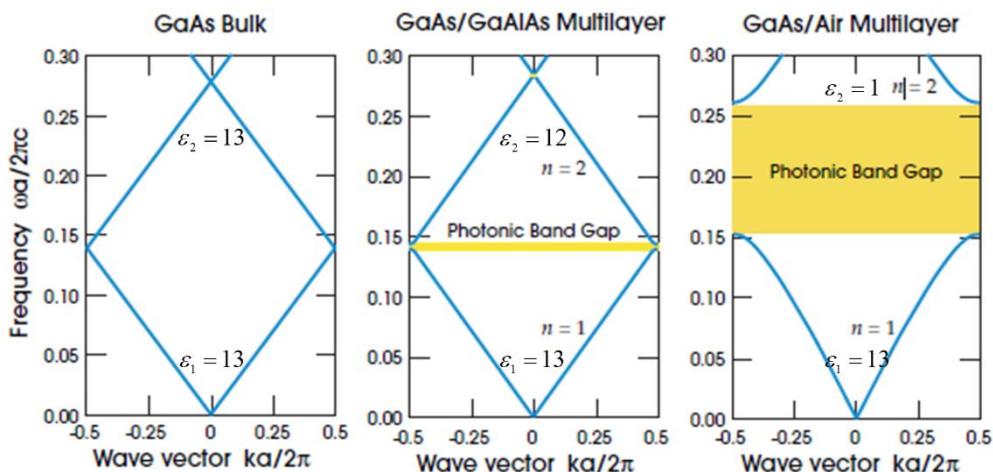


Рисунок 49 – Зависимость ширины фотонной запрещенной зоны от модуляции диэлектрической проницаемости в фотонном кристалле

В основе структуры фотонных кристаллов лежит гранецентрированная плотно упакованная решетка из микросфер или воздушных полостей. Размерами и коэффициентом преломления решетки можно управлять химическим или физическим способом, получая различные структурные цвета в широком диапазоне длин волн. Цвет может появляться под действием электричества (P-Ink), механического напряжения (Elast Ink), магнитного поля. Такие материалы называют **фотонными чернилами**.

Фотонные чернила, меняющие свой цвет под действием электрического поля, представляют собой планарный массив из микросфер SiO_2 в частично сшитой сети редокс-активного полимера полиферроценилсилоксана. Набухание металлополимера при адсорбции растворителя приводит к увеличению расстояния между сферами и длинноволновому спектральному сдвигу дифракции Брэгга. Введение нерастворяющей жидкости производит обратный эффект. Материал можно получать на проводящем субстрате и управлять цветом за счет локальных электрохимических воздействий. Адсорбция модулирует расстояние между сферами, а сама она модулируется степенью зарженности сетки металлополимера (рисунок 50).

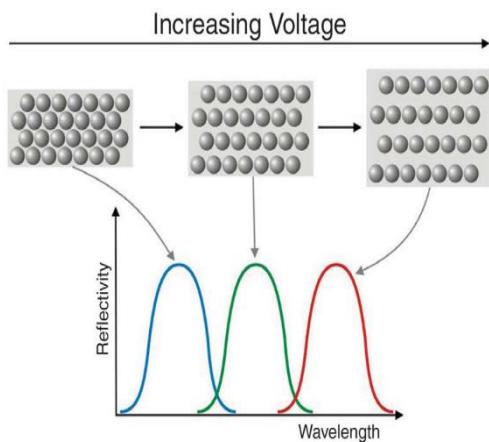


Рисунок 50 – Изменение оптических свойств фотонных чернил под действием электрического поля

В основе фотонных чернил, изменяющих свои оптические свойства под действием механического поля – мягкие фотонные кристаллы, чувствительные к механическому давлению. Получают такие материалы, комбинируя коллоидный кристалл из диоксида кремния с натуральным или искусственным каучуком. Затем диоксид кремния растворяют плавиковой кислотой, в результате формируется сеть воздушных пустот в каучуковой матрице. Материал легко сжать, происходящее при этом изменение расстояния между воздушными полостями приводит к постепенному сдвигу цвета (рисунок 51).

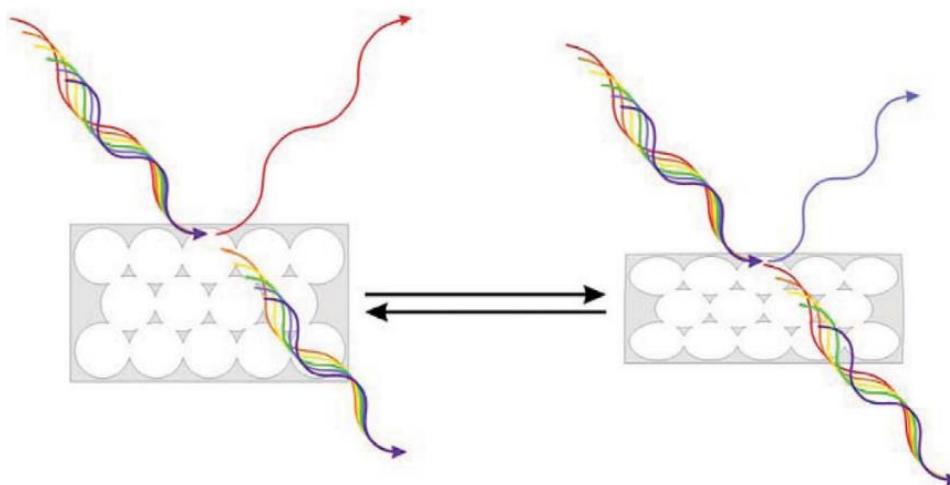


Рисунок 51 – Изменение оптических свойств фотонных чернил под действием механического поля

Фотонные кристаллы, состоящие из полимерных микросфер, внутри которых инкорпорированы суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 – пример **фотонных чернил, чувствительных к внешнему магнитному полю** (рисунок 52).

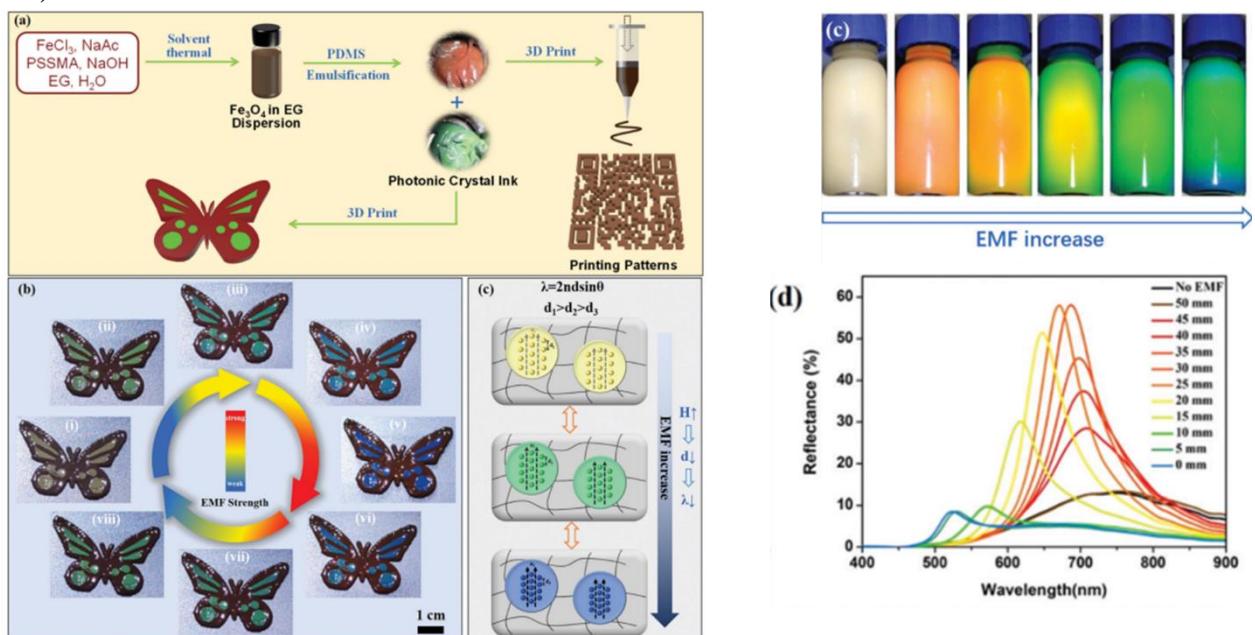


Рисунок 52 – Принцип создания, структура и оптические свойства фотонных чернил, чувствительных к внешнему магнитному полю

Новым классом наноматериалов с уникальными оптическими свойствами являются материалы на основе субмикронных наночастиц полупроводников, проявляющие **диэлектрические Ми-резонансы**. Эти материалы стали активно изучаться в рамках междисциплинарных исследований примерно с 2020 г. Такие наноматериалы, по аналогии с плазмонными наноматериалами, способны к генерации локального электромагнитного поля, которое можно использовать в разнообразных приложениях (спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния, генерация 2 и 3 гармоники, волноводы, фотокатализ, биосенсорика). В отличие от плазмонных наноструктур, наноматериалы с диэлектрическими Ми-резонансами характеризуются низкими оптическими потерями, что открывает огромные перспективы для их применения, в особенности в тех задачах, где плазмонные наноматериалы не эффективны.

1.1.8 Методы исследования наноматериалов

Нанохимия как интенсивно развивающаяся область материаловедения требует использования всего арсенала современных методов исследования материалов, таких как рентгеновская дифракция и спектроскопия, электронография и электронные микроскопии, оптическая спектроскопия. Многие из этих методов рассматриваются в рамках других учебных курсов, преподаваемых на химическом факультете БГУ. Поэтому в данном разделе мы рассмотрим лишь некоторые специфические для нанохимии методы исследования: просвечивающую электронную микроскопию и

электронографию, методы динамического и электрофоретического рассеяния света.

Метод электронографии (ЭГ) используют для структурного и фазового исследования вещества (преимущественно твердых кристаллических объектов). Применение метода основано на использовании волновых свойств электронов и их рассеяния веществом.

В отличие от рентгеновских лучей электроны взаимодействуют не с электронными оболочками атомов, а со значительно более протяженными электрическими полями, создаваемыми заряженными частицами в атомах. Амплитуда атомного рассеяния электронного излучения на 2 – 3 порядка больше, чем рентгеновского излучения. Именно поэтому метод электронографии позволяет получать недоступную в рентгенографии информацию о веществах, исследуемых в следовых количествах, в виде тонких пленок, в виде очень малых кристаллов, а также о веществах, состоящих из легких атомов или атомов с близкими порядковыми номерами. Так, уширение линией на электронограммах становится заметным при размере кристаллов 2 – 3 нм, а на рентгенограммах – при размерах 50 – 90 нм. Съемка электронограмм возможна при наличии 5 – 7 мг вещества, а для получения рентгенограмм необходимо на порядок большее количество вещества.

Метод электронографии основан на явлении дифракции электронов, проходящих через вещество с упорядоченным расположением атомных ядер. Интенсивности и пространственное расположение дифрагировавших пучков электронов находятся в строгом соответствии со структурой образца. Дифракционная картина наблюдается либо на экране, люминесцирующем под действием электронов, либо на фотопластинах после их проявления. Различают съемку электронограмм «на просвет» и на «отражение». В первом случае получают дифракционную картину, сформированную пучком электронов, прошедших сквозь тонкий слой объекта или специально приготовленную пленку исследуемого вещества. Во втором случае исследуют картину, образованную электронами, отраженными от приповерхностных слоев массивных объектов. Толщина исследуемых ЭГ-методом слоев находится в пределах 2–100 нм. В более толстых слоях пучок электронов полностью рассеивается и поглощается веществом. Конкретные пределы толщин зависят от порядкового номера элементов, входящих в состав вещества, или степени упорядоченности, кристаллической решетки и ускоряющего напряжения электронографа, определяющего энергию электронов.

Обычно ускоряющее напряжение U в электронографах составляет 20 – 100 кВ. Кинетическая энергия электронов определяется:

$$E_{\text{кин}} = eU = \frac{mv^2}{2}$$

где m , e и v – масса, заряд и скорость электронов, соответственно. При используемых U длина волны электронов составляет $(3 - 8) \cdot 10^{-3}$ нм.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2eUm}}$$

где h – постоянная Планка.

После подстановки значений h , e и m :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{U}}$$

Сильное рассеяние электронов веществом приводит к необходимости проводить ЭГ исследования в вакууме и специальным образом препарировать образцы, изготавливая их в виде тонких слоев. В зависимости от цели исследования (идентификация состава вещества или его полный структурный анализ) процесс препарирования должен обеспечивать сохранение либо только химической природы объекта, либо и особенностей его структуры.

Препарирование мелкодисперсных объектов

Невозможно получать прочные пленки мелкодисперсных веществ путем механического нанесения порошка или дыма на подложку или нанесением на нее суспензии с последующим испарением жидкости. В случае большинстве случаев полученные пленки рассыпаются при попытках отделения от подложек. По этой причине исследуемые объекты в виде тонкого слоя толщиной предпочтительно 20 – 50 нм наносят на пленки-подложки, выполняющие роль держателя образцов. Эти пленки должны удовлетворять следующим требованиям: 1) прозрачность для электронов, т. е. малая рассеивающая способность, 2) аморфность, 3) механическая прочность, 4) устойчивость к действию пучка электронов, 5) отсутствие явления накопления зарядов под воздействием электронного пучка. Наиболее распространенными являются полимерные и углеродные подложки. Материалом полимерных подложек обычно являются коллодий (нитроцеллюлоза) или формвар (поливинилформальдегид). Толщина достаточно механически прочных полимерных пленок составляет 20 – 30 нм, однако эти пленки легко деформируются и термически неустойчивы. Углеродные пленки даже при толщине 15 – 20 нм более прочны механически и термически устойчивы, однако они не вполне аморфны и требуют специальной аппаратуры для получения.

Коллодиевые пленки-подложки получают из 1 % раствора коллодия в изоамилацетате. Для изготовления коллодиевых пленок используют поверхность дистиллированной воды, площадь которой достаточна для свободного растекания, не смешивающегося с ней раствора. После нанесения капли раствора на поверхность воды и испарения изоамилацетата формируется пленка нужной толщины ~25 нм. Поверхность воды можно использовать для изготовления коллодиевых пленок многократно, но первую пленку использовать в качестве подложки нежелательно, так как она обычно загрязнена и неоднородна по толщине, поскольку сформирована на поверхности воды, не насыщенной изоамилацетатом и загрязненной пылинками. Коллодиевые пленки извлекают из кристаллизатора с помощью чистой стеклянной пластинки, на которой пленки подсушивают под стеклянным колпаком для предохранения от пыли в течение ~20 мин при температуре 40 – 60 °С. Избыток воды до высушивания можно удалить фильтровальной бумагой, дотрагиваясь ею до торца стекла (но не до пленки). Аналогичным способом получают пленки из

формвара.

Полимерные, углеродные пленки, а также пленки, изготовленные непосредственно из исследуемых объектов, помещают на специальные вспомогательные опорные сетки из тонкой медной фольги, в которой электрохимическим путем вытравлены отверстия (обычно отверстия имеют форму квадратов со стороной ~40 мкм). Сетки наносят на плавающие в воде пленки глянцевой стороной к ним. В таком случае при вылавливании пленок стеклом прослойкой между ними является медная сетка, которая не дает слипнуться стеклу и пленке, а адгезия пленок к сеткам, наоборот, достаточно высока. На рисунке 53 показана методика нанесения сеток и извлечения их вместе с образцами исследуемых пленок или пленок-подложек.

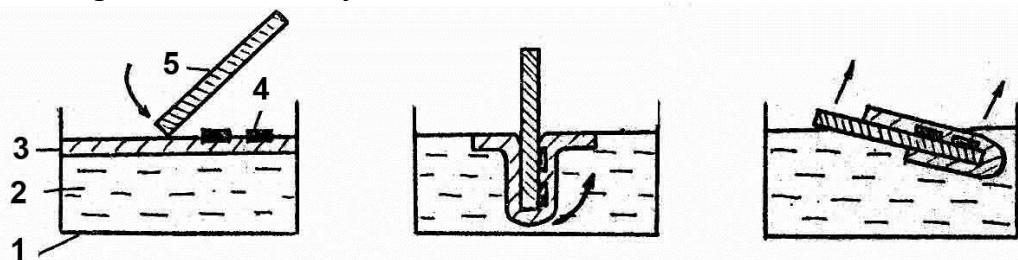


Рисунок 53 – Схема извлечения коллоидной пленки с сетками с поверхности воды: 1 – кристаллизатор; 2 – вода; 3 – пленка коллоидия; 4 – сетка; 5 – стеклянная пластина. Стрелками показано направление движения стеклянной пластины

Нанесение мелкодисперсных объектов на подготовленные сетки с пленками-подложками производят насыпанием, напылением, поливом (в виде капель раствора или суспензии), оседанием из дыма или аэрозоля. Критерием пригодности для ЭГ исследования является формирование из исследуемых объектов пленок, отчетливо различимых невооруженным глазом, равномерных и полупрозрачных.

Интересно отметить, что сцепление частиц изучаемых веществ с полимерными пленками, особенно слегка влажноватыми, значительно лучше, чем с углеродными. По этой причине при использовании пластиковых пленок образцы наносят на них после их изготовления, а при использовании углеродных вначале на вспомогательную подложку (стекло, сколы монокристаллов NaCl или слюды) наносят образец и лишь затем напыляют углеродную пленку, снять которую с поверхности временной, или промежуточной, подложки можно, подбрав растворитель последней (вода в случае монокристаллов хлорида натрия, фтористоводородная кислота в случае стекла и т. д.).

Углеродные пленки получают в вакуумных установках путем термического испарения в вакууме спектрально чистого углерода. Источником углерода являются два углеродных стержня, один из которых заострен на конце. При прохождении тока через стержни место их контакта разогревается, испаряющийся углерод конденсируется на исследуемом объекте и вспомогательной подложке. Толщина углеродной пленки зависит от силы тока и времени распыления и определяется качественно по цвету пленки. При толщине углеродной пленки 5 нм она имеет еле различимый коричневый оттенок, при

толщине 10 нм пленки светло-шоколадные, 15 нм – коричневато-серые, 20 нм – темно-серые. Оптимальна толщина 15 нм. Цвет пленки во время напыления легко различить с помощью индикатора – белой фарфоровой пластины с каплей вакуумного масла, на которой конденсация углерода не происходит. Нанесенные на вспомогательную подложку пленки желательно разрезать скальпелем или иглой на квадраты в соответствии с размером опорных сеток. После отделения углеродной пленки от вспомогательной подложки на поверхности растворителя (воды, HF и т. п.) необходима промывка образца с пленкой в дистиллированной воде. Перенесение пленок из одного раствора в другой проводят с помощью металлических петель. В воду, предназначенную для промывки пленок, добавляют несколько капель спирта или ацетона, снижающих поверхностное натяжение жидкости и предотвращающих разрушение пленок.

Операции препарирования образцов для ЭГ исследования проводят в следующем порядке: 1) нанесение образца на вспомогательную подложку (например, свежий скол монокристалла хлорида натрия или пластинку из слюды); 2) нанесение углерода на подложку с образцом; 3) разрезание углеродной пленки на квадраты; 4) отделение углеродной пленки с образцом от подложки в растворителе, не взаимодействующем с образцом; 5) перенесение пленки петлей в воду для промывки; 6) вылавливание пленки с поверхности воды на глянцевую сторону опорной сетки, удерживающей за край пинцетом; 7) сушка пленки на сетке на фильтровальной бумаге при комнатной температуре в течение нескольких минут.

Нанесение мелкодисперсного образца на полимерную подложку или вспомогательную подложку с последующим осаждением углеродной пленки проводят несколькими методами, среди которых можно выделить две группы: 1) сухое препарирование, 2) препарирование в присутствии жидкости.

При сухом препарировании на подложку насыпают порошок, измельченный осторожным растиранием или ультразвуковым диспергированием. Избыток порошка стряхивают (постукиванием по пинцету, удерживающему сеточку или вспомогательную подложку). Сухое препарирование может включать также нанесение на подложки дымов или аэрозолей путем оседания образца на подложку, внесенную в дым. Следует иметь в виду, что физико-механические воздействия на исследуемые объекты (растирание, ультразвуковое диспергирование, растворение, влияние поверхностно-активных веществ) приводят к изменению размеров кристалликов, их текстуры, количества и характера дефектов в кристаллах. По этой причине такие воздействия резко ограничивают количество достоверной информации, даваемой электронограммами, но, как правило, не мешают проведению фазового анализа методом электронографии.

При влажном препарировании образцы предварительно диспергируют (иногда растворяют) в жидких средах. Целью диспергирования является получение однородной суспензии из обособленных частиц исследуемого вещества. Жидкости в суспензиях должны удовлетворять ряду требований: полностью испаряться, не оставляя следов твердого вещества, не растворять

пленку-подложку, иметь малый коэффициент поверхностного натяжения, чтобы избежать агрегации частиц при сушке суспензии; кроме того, в ряде случаев требуется, чтобы жидкость не растворяла исследуемое вещество. Крупнодисперсные образцы предварительно осторожно растирают в небольшом количестве жидкости, из которой готовят суспензию. Распад агрегатов частиц в суспензии на отдельные зерна можно вызвать также введением поверхностно-активных веществ, которые не искажают кристаллохимических особенностей изучаемых объектов и предохраняют частицы от агрегации при высушивании суспензии. Препарирование суспензии проводят двумя способами. По первому на подложку наносят 2 – 3 капли суспензии, тщательно следя за равномерностью распределения образца в пленке жидкости на поверхности подложки. Подложку переворачивают вертикально. В результате излишек суспензии быстро стекает и торец подложки можно промокнуть фильтровальной бумагой. Оставшаяся на поверхности пленка суспензии высыхает в течение минуты. По второму способу препарирования суспензий или растворов их наносят на подложку с помощью ультразвукового диспергатора в виде мельчайших многочисленных капель, которые высыхают через несколько секунд. При таком способе гидролиз или химическое взаимодействие протекать не успевают.

Интерес представляет также метод препарирования суспензий с замораживанием. Углеродная пленка напыляется при этом на поверхность или скол замороженного образца без его оттаивания.

Устройство и принцип работы электронографа и электронного микроскопа просвечивающего типа

Общая схема электронографа и электронного микроскопа. Основными узлами электронографа и электронного микроскопа являются (рисунок 54): а) источник быстрых электронов (пушка), представляющий собой трехэлектродную систему, включающую термокатод (1.1), фокусирующий катод (1.2) и анод (1.3); б) электромагнитные линзы* (2, 6, 8, 9), позволяющие целенаправленно изменять траекторию движения электронов (сужать или расширять поток электронов); в) система наблюдения (люминесцирующий экран) (10) или магазин фотопластинок (11); г) система вакуумирования (14, 15, 16), позволяющая поддерживать внутри корпуса, или колонны (12), микроскопа вакуум не ниже $2 \cdot 10^{-2}$ Па и не нарушать его при смене образцов.

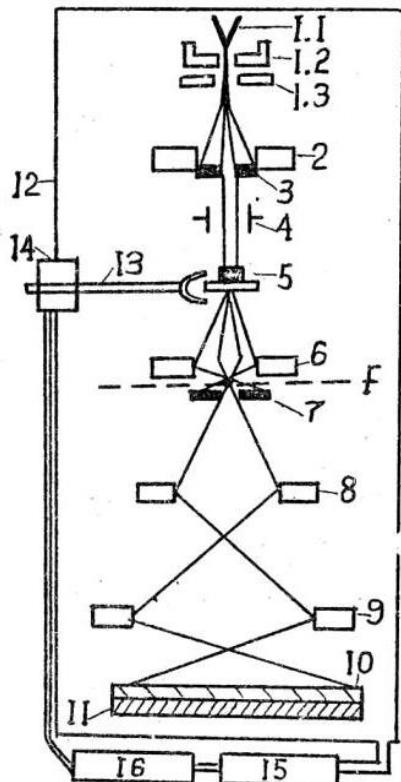


Рисунок 54 – Схема устройства электронного микроскопа просвечивающего типа: 1 – электронная пушка; 1.1 – термокатод; 1.2 – фокусирующий электрод; 1.3 – анод; 2 – конденсор; 3 – конденсорная диафрагма; 4 – призмы юстировки осветителя; 5 – объект на объективодержателе; 6 – объективная линза; 7 – апертурная диафрагма; F – задняя фокальная плоскость объектива; 8 – промежуточная линза; 9 – проекционная линза; 10 – экран; 11 – фотомагазин; 12 – колона; 13 – объективодержатель; 14 – шлюз; 15 – диффузионный паромасляный насос; 16 – форвакуумный механический насос

Электроны эмиттируют с раскаленного острия термокатода, представляющего собой V-образную вольфрамовую проволоку, и приобретают кинетическую энергию, определяемую разностью потенциалов U между термокатодом и анодом (ускоряющее напряжение): $E_{\text{кин}} = eU$. Поток, электронов, проходя сквозь объект, частично рассеивается, частично поглощается. Рассеяние может быть диффузным и дифракционным. Последнее имеет место при прохождении электронов сквозь кристаллические объекты с периодическим изменением потенциала внутри кристаллической решетки.

Все линзы электронографа или электронного микроскопа представляют собой соленоиды, в обмотках которых при прохождении тока создается электромагнитное поле с напряженностью, определяемой заданным током.

Электронограмма является записью на фотопластинке (или на экране) картины дифракционного рассеяния электронов. Электронно-микроскопическое (ЭМ) изображение представляет собой картину, формирующуюся в результате либо только диффузного, либо диффузного и дифракционного рассеяния прошедших сквозь объект электронов и преобразования хода этих лучей с помощью электромагнитных линз.

Принцип действия электронографа. Для наблюдения дифракционной

картины необходимо иметь когерентное коротковолновое излучение в виде плоскопараллельного пучка. Длина волны электронов, регулируемая ускоряющим напряжением, намного меньше межплоскостных расстояний (d) в кристаллах и составляет $(3 - 8) \cdot 10^{-3}$ нм в зависимости от величины U . Для придания электронам параллельных траекторий предпринимается ряд мер. Так, испускаемый с острия термокатода и постепенно по мере удаления от него расширяющийся пучок электронов заставляет собираться электромагнитное поле вспомогательного фокусирующего катода (1.2), расположенного в пушке, потенциал которого более электроотрицателен, чем потенциал термокатода. Аналогичное воздействие оказывает электромагнитное поле конденсора (2), действующего как собирающая линза. Часть лучей, отклоняющихся от основного пучка, поглощает конденсорная диафрагма (3) – металлическая пластина с узким отверстием. Далее потоку электронов придается строго цилиндрическая форма с помощью магнитного поля так называемых призм юстировки осветителя (4).

При прохождении через кристаллический объект (5) электронные лучи, обладающие вышеперечисленными свойствами, дифрагируют и интерферируют. Поток электронов после прохождения сквозь объект формирует модифицированное волновое поле, содержащее информацию об объекте. При воздействии модифицированного потока на экран (10), покрытый слоем люминесцирующего вещества, возникает его свечение с различной в разных точках экрана яркостью. Наблюдается дифракционная картина. Ее негативное изображение можно получить на фотопластинках, расположенных в фотомагазине (11). Дифракционная картина (электронограмма) в зависимости от природы объекта представляет собой систему, симметрично расположенных точек (рефлексов), дужек или концентрических колец. Измеряя их диаметры или расстояния между симметрично расположенными рефлексами, можно рассчитать межплоскостные расстояния в кристаллах.

Важнейшими характеристиками электронограмм являются разрешающая способность (R), интенсивность (I) рефлексов или колец, ширина и четкость линий колец или диаметр рефлексов (l). Чем больше I и меньше значения R и l , тем более точно можно определять межплоскостные расстояния в кристаллической решетке объекта и его фазовый состав. Под разрешающей способностью понимается минимальная разница в величине межплоскостных расстояний Δd , при которой на электронограмме различаются отдельные близкорасположенные линии или рефлексы. R электронографа зависит от длины волны электронов, а значит, от ускоряющего напряжения, а также от характеристик всех электромагнитных линз прибора, включая и пушку. Значения R уменьшаются (т. е. разрешающая способность растет) при увеличении U , плоскопараллельности потока электронов и его сужении. Аналогичные факторы определяют и ширину колец или диаметр рефлексов на электронограммах. R обычных электронографов (например, ЭГ – 100 Å) позволяет получать раздельные дифракционные максимумы при различии в межплоскостных расстояниях 0,001 Å. Погрешность в определении d ЭГ

методом в зависимости от реальной R прибора в момент съемки электронограммы, а также от угла дифракции может составлять от 0,001 до 0,01 Å.

Электронографы, в отличие от электронных микроскопов, снабжены устройством для поворота объектов и их изучения под различными углами по отношению к потоку электронов. Любой электронный микроскоп может быть использован для съемки электронограмм, причем переход к получению электронограмм проводится за счет изменения режима работы проекционной системы прибора: электромагнитные линзы, расположенные между объектом и экраном при съемке электронограмм отключаются. Наблюдаемая при таком режиме работы просвечивающего электронного микроскопа дифракционная картина (электронограмма) получается с участков объекта диаметром в десятки микрон.

Можно получить дифракционную картину с ограниченных по площади участков размером $\sim 1 \text{ мкм}^2$ (микродифракция). Для этого электромагнитные линзы должны работать в режиме, обеспечивающем увеличение дифракционного изображения малого участка объекта. Микродифракционную картину получают, увеличивая промежуточной линзой первичное дифракционное изображение объекта, образующееся в задней фокальной плоскости объектива (F , рисунок 54), причем промежуточная линза в режиме микродифракции фокусируется на эту фокальную плоскость F .

Увеличенное промежуточной линзой дифракционное изображение служит объектом для проекционной линзы, образующей на экране или фотопластинке увеличенную дифракционную картину малого участка объекта. Таким образом, в режиме микродифракции имеется возможность изучать отдельные кристаллы поликристаллических образцов.

Принцип действия электронного микроскопа просвечивающего типа. ЭМ изображение получают в приборах более сложного устройства, чем электронограммы. Для преобразования дифракционной картины в увеличенное изображение объекта используется система электромагнитных линз, расположенных после объекта. Объективная линза (б, рисунок 53) собирает в точку на фокальной плоскости все параллельные лучи, испускаемые различными точками объекта, формируя его первичное изображение (рисунок 55).

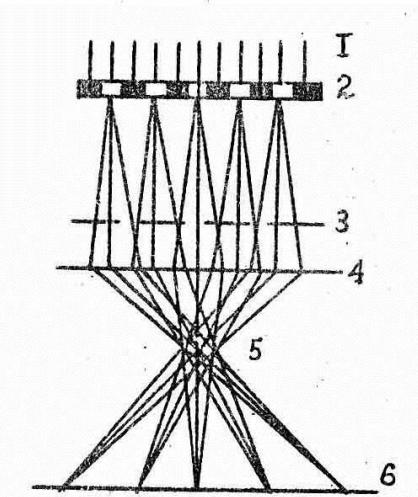


Рисунок 55 – Схема возникновения изображения объекта с периодической структурой в электронном микроскопе 1 – поток электронов; 2 – объект; 3 – дифракционная картина; 4 – объектив; 5 – первичное изображение в фокальной плоскости; 6 – вторичное изображение в плоскости экрана

За фокальной плоскостью лучи вновь расходятся. При этом объективная линза дает увеличение изображения примерно в 100 раз (на рисунке не показано). Изображение объекта увеличивается с помощью промежуточной линзы и проецируется на экран проекционной линзой. Суммарное увеличение может быть задано в пределах от нескольких тысяч до сотен тысяч раз.

Важнейшими характеристиками ЭМ изображений являются разрешающая способность δ , увеличение и контраст. Под разрешающей способностью в электронной микроскопии понимают минимальное расстояние между двумя раздельно различимыми на экране или ЭМ снимке точками. δ зависит от тех же факторов, что и в случае электронографии. Предельно малое разрешение δ_{min} связано с длиной волны λ и угловой апертурой f (обычно $10^{-3} – 10^{-2}$ рад) соотношением: $\delta_{min} \approx \lambda / f$. На разрешающую способность влияют также характеристики электромагнитных линз, расположенных после объектива и отсутствующих при съемке электронограмм. Неоднородность электромагнитного поля линз является причиной сферической aberrации, в результате которой для электронов, проходящих через периферийную часть поля, фокусное расстояние иное, чем для электронов с меньшими углами рассеяния. Именно поэтому в режиме ЭМ исследования апертура объектива ограничивается диафрагмой (7, рисунок 53), расположенной возле задней фокальной плоскости объектива. Она задерживает электроны, отклоняющиеся на большие углы, от чего четкость получаемого на экране изображения и, следовательно, δ увеличиваются. При наблюдении дифракционных картин апертурная диафрагма убирается, так как ее апертурный угол обычно не превышает 0,005 радиан, а углы дифракции могут составлять 0,01 радиан.

Искажения в ЭМ изображении объекта, а также в электронограммах может вызвать астигматизм, обусловленный отклонением магнитного поля линз от аксиальной симметрии. Его исправляют с помощью перемещаемых магнитов (стигматоров).

Еще одним из недостатков электромагнитных линз, приводящих к ухудшению разрешающей способности микроскопа, является хроматическая аберрация, обусловленная разбросом скорости электронов, а значит, и их траекторий после прохождения сквозь поле линзы. Для уменьшения этой аберрации и увеличения δ используют электронные микроскопы, в которых обеспечена высокая стабильность ускоряющего напряжения, а также токов в обмотках линз.

В результате комплекса указанных мер в электронных микроскопах просвечивающего типа I класса удается достигать при ускоряющих напряжениях 75 – 100 кВ разрешающую способность 0,1 – 1,0 нм.

Увеличение в электронных микроскопах просвечивающего типа может задаваться от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч раз. Его можно менять по желанию исследователя, изменяя ток в линзах (главным образом – в промежуточной). Наибольший же вклад в увеличение изображения вносят объективная и проекционная линзы. Они являются сильными и позволяют сконцентрировать в небольшой области мощное магнитное поле. По аналогии с оптическими линзами они являются короткофокусными, для чего их снабжают полюсными наконечниками. Промежуточная линза является более слабой, длиннофокусной, дает на порядок меньшее увеличение.

Контраст характеризуется различием в яркости изображения на экране или фотопластинках отдельных частей исследуемых объектов. Чем выше яркость и четче различия, тем лучше контраст и легче различать отдельные детали. Контраст возникает в результате различий в диффузном и дифракционном рассеянии разными участками образца. В случае аморфных веществ контраст связан только с диффузным рассеянием электронов. Чем толще слой вещества, а также чем больше рассеивающая способность атомов (порядковый номер элемента) или его плотность, тем в большем диапазоне углов происходит рассеяние электронов. Рисунок 56 иллюстрирует схему рассеяния электронов в зависимости от толщины объекта.

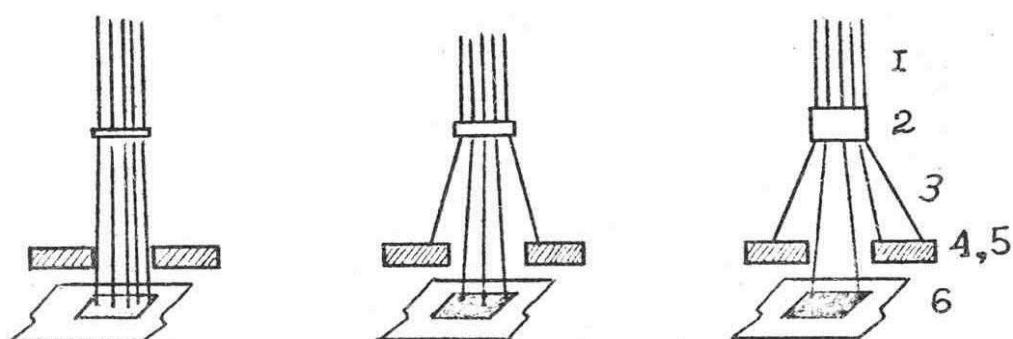


Рисунок 56 – Схема рассеяния электронов в зависимости от толщины объекта:
1 – пучок электронов от осветительной системы; 2 – объект (разные толщины);
3 – электроны после прохождения через объект; 4, 5 – объективная линза и
апertureальная диафрагма; 6 – электроны, образующие изображение на
люминисцирующем экране или фотопластинке

Если объект или отдельные его участки имеют кристаллическую структуру, то, кроме диффузного рассеяния, на контраст изображения будет влиять еще и

дифракционное рассеяние. В общем случае углы дифракции превышают апертурный угол объектива, поэтому кристаллические участки выглядят более темными, чем аморфные (при получении светлопольных изображений).

Система вакуумирования в электронном микроскопе или электронографе, позволяет, получать вакуум $\sim 10^{-2}$ Па, обеспечивает также возможность смены образца и фотомагазина без нарушения вакуума в колонне прибора (за счет системы шлюзования). Предварительный вакуум ($\sim 10^{-1}$ Па), в колонне прибора создается форвакуумным механическим насосом. Во всех случаях ЭМ и ЭГ исследование связано с продолжительным нахождением объекта в колонне микроскопа, где имеются остаточные пары вакуумного масла, а также следовые количества других паров, которые конденсируются на объекте исследования. Для предотвращения этого загрязнения и повышения вакуума используют охлаждение колонны микроскопа жидким азотом. Вакуумная система снабжена распределительными клапанами.

Блоки электропитания включают питающее устройство, высоковольтный выпрямитель, высокочастотный трансформатор. Ускоряющее напряжение может изменяться ступенчато (75, 100, 125 кВ). Электропитание обеспечивается от сети трехфазного переменного тока с напряжением 220 или 380 В и частотой 50 Гц.

Стенд микроскопа позволяет осуществлять включение и контроль за работой питающего устройства, вакуумной системы, системы электромагнитных линз; имеются рукоятки перемещения объекта.

Расчет электронограмм. Фазовый качественный анализ

Влияние различных факторов на вид электронограмм. Движущиеся электроны обладают волновыми свойствами, а значит, способны дифрагировать на решетках и интерферировать. На этом основано применение электронных лучей для исследования кристаллического строения твердых тел. В результате явлений дифракции и интерференции электронов на экране возникает электронограмма, представляющая систему концентрических колец или симметрично расположенных точек (рефлексов), находящихся на разных расстояниях от центрального яркого, но размытого пятна. Это пятно образуется электронами с нулевым порядком дифракции.

Характер электронограмм определяется структурными особенностями исследуемых объектов. Электронограммы различаются: 1) внешним видом – представляют собой систему концентрических колец, рефлексов, дужек, иногда – беспорядочно ориентированных отрезков прямых (Кикучи-электронограммы); 2) диаметром колец или расстоянием от центра до рефлекса; 3) интенсивностью линий (точек или рефлексов); 4) их шириной.

Объяснить возникновение той или иной электронограммы можно следующим образом. При взаимодействии в монокристалле с каждым набором кристаллических плоскостей электроны отклоняются на определенный угол 2θ , значения которого различны для плоскостей с разными hkl . Монокристаллические объекты, в том числе и монокристаллические пленочные образцы, полученные при кристаллизации на монокристаллических подложках, дают точечные электронограммы (рис. 57, а).

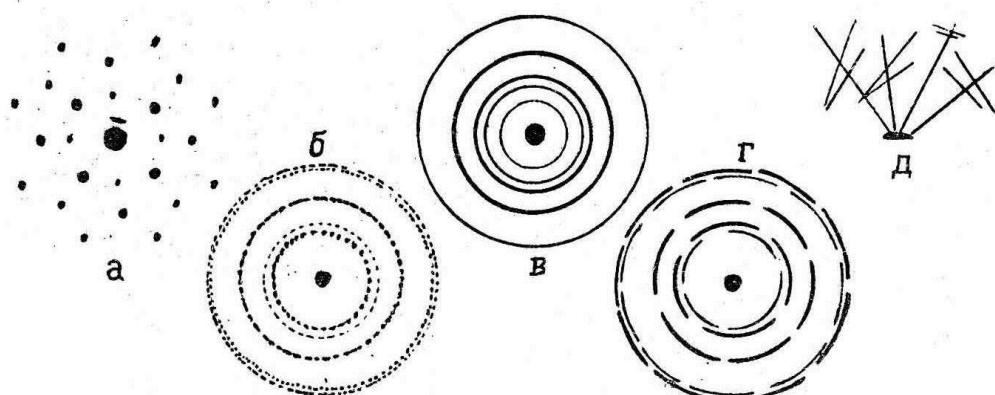


Рисунок 57 – Различные типы электронограмм: а – монокристаллический образец, б – поликристаллический объект с ограниченным числом кристаллов, в – поликристаллический объект с большим числом мелких кристаллов, г – электронограмма текстуры, д – Кикучи-электронограмма

Точечную электронограмму можно рассматривать как практически неискаженную проекцию плоскости обратной решетки на плоскость фотографической пластиинки. Увеличение числа кристаллов, взаимодействующих с потоком электронов, приводит к появлению возрастающего числа точек на дифракционной картине (рисунок 57, б).

В случае поликристаллических объектов отклонение электронов плоскостью с определенными hkl , происходит в разных направлениях, но на один и тот, же угол. В результате геометрическим местом всех отклоненных, данной системой параллельных плоскостей лучей является конус. Каждый набор плоскостей дает свой конус. Эти конусы имеют общую вершину, расположены на одной оси (направление центрального пучка). При пересечении экрана или фотопластиинки конусы образуют систему концентрических колец (рисунок 57, в). При наличии преимущественной ориентации кристаллов (текстуры, эпитаксиальные пленки) электронограммы выглядят в виде коротких дуг, расположенных по концентрическим окружностям (рисунок 57, г). При многократном неупругом рассеянии электронов возникают вторичные дифракционные картины от дифрагированных пучков. Такие электронограммы назвали Кикучи-электронограммами (по имени впервые получившего их японского физика) (рисунок 57, д).

Закон Вульфа–Брэгга в электронографии. В основе определения параметров элементарной ячейки кристаллической структуры и ее симметрии лежит измерение расположения рефлексов на электронограмме. Межплоскостное расстояние d в кристалле определяется модифицированным уравнением Вульфа – Брэгга (с учетом того, что длины волн очень малы, а в

формировании электронограммы в основном принимают участие дифракционные максимумы I порядка:

$$d = \frac{L\lambda}{r}$$

где r (мм) – расстояние от рефлекса до центра электронограммы или радиус дифракционного кольца, L (мм) – расстояние от образца до фотопластинки, $\lambda(\text{\AA})$ – дебройлевская длина волны электрона, определяемая его энергией. Длина волны электронов определяется задаваемым ускоряющим напряжением U :

$$\lambda = \frac{12,225}{\sqrt{U}} \text{ (нм)}$$

Вместо радиуса в формулу для межплоскостного расстояния может входить диаметр (D , мм) дифракционного кольца и формула имеет вид:

$$d = \frac{2L\lambda}{D} = \frac{K}{D}$$

Для того чтобы рассчитать d , необходимо знать величины L и λ , зависящие от конструкции и режима работы электронографа. Их удвоенное произведение при данных условиях работы прибора является постоянной величиной K . Найти ее с большой точностью путем измерения L и λ невозможно. Обычно ее определяют, анализируя электронограмму известного вещества, для чего необходимо знать точный диаметр колец на электронограмме (точность измерений 10^{-3} мм) и соответствующие им межплоскостные расстояния. Из справочных данных для данного вещества: $K = Dd$. Полученные значения K усредняются.

Интенсивность и ширина линий (рефлексов). Кольца или рефлексы на электронограммах имеют разную интенсивность, определяемую как кристаллохимическими особенностями объекта, так и факторами, не зависящими от структуры и природы вещества. Влияние структуры кристаллической решетки на интенсивность линий дифракционных колец (или рефлексов) электронограммы оказывается следующим образом. Интенсивность тем больше, чем чаще повторяются в кристаллической решетке плоскости с данным hkl , чем выше плотность упаковки узлов, чем тяжелее атомы, составляющие узлы кристаллической решетки и больше заряд на этих узлах. При наличии нескольких фаз в системе интенсивность линий пропорциональна относительному содержанию этих фаз. Зависимость интенсивности от кристаллических особенностей объекта облегчает идентификацию исследуемого вещества при сравнении полученного набора значений d со справочными данными.

К факторам, определяющим интенсивность линий электронограмм и не зависящим от структурных особенностей объекта, относятся режим съемки, тип фотопластин, режим работы электронографа. Следует отметить, что на электронограммах интенсивность колец с меньшим диаметром, как правило, выше, чем интенсивность колец с большим диаметром. Это объясняется быстрым уменьшением амплитуды атомного рассеяния электронов с ростом угла дифракции, а также обусловлено ростом длины окружности, в результате чего

при одинаковом числе дифрагирующих электронов более длинная линия окружности менее интенсивна.

Интенсивность линий (рефлексов) на электронограмме можно оценить количественно с помощью фотометра или качественно, пользуясь пятибалльной шкалой (линия очень сильная, сильная, средняя, слабая или очень слабая).

Важной характеристикой исследуемого объекта является также ширина (толщина) линий на электронограмме в виде колец или размеры рефлексов на точечной электронограмме. Ширина линий дифракционного кольца, как и интенсивность, зависит от факторов, связанных со структурой и свойствами объекта (размер зерен образца, толщина образца, наличие дефектных и напряженных состояний), а также от факторов, определяемых режимом работы электронографа и съемки. Уширение линий на электронограмме при заданном режиме работы прибора, может быть связано с размерами кристаллов исследуемого объекта. Уширение тем больше, чем меньше средние размеры исследуемых частиц. Следует иметь в виду, что уширение линий (рефлексов) на электронограмме наблюдается, лишь при очень малых размерах частиц или очень тонком слое частиц, т. е. при приближении к пределу чувствительности прибора (менее 10 нм). Кроме того, уширение линий увеличивается при росте степени несовершенства кристаллической решетки объекта. Для получения точных значений d желательно, чтобы линии на электронограмме были как можно тоньше.

Достиныства и, недостатки электронографии в сравнении с рентгенографическим фазовым анализом. Преимуществом рентгенографии является возможность проведения анализа очень мелкокристаллических веществ, являющихся рентгеноаморфными. Так, минимальные размеры кристалликов или областей когерентного рассеяния в электронографии могут составлять 2 нм, а в рентгенографии размеры кристаллов должны быть не меньшими 50 нм. Это вытекает из соотношения длины волны электронов ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ нм) и рентгеновского излучения (10^{-2} нм), а также из факта более сильного взаимодействия электронов с веществом, обусловленного наличием на них заряда.

Другими преимуществами электронографии являются возможность идентификации очень малых количеств вещества (~ 1 мг против ~ 10 мг в рентгенографии), возможность определять структуру веществ, состоящих из атомов легких элементов (например, нитриды, карбиды, лед) по тем же причинам, а также потому, что атомная функция рассеяния для электронов слабее зависит от порядкового номера элементов, чем в случае рентгеновского излучения. Важно также то, что фотографическая съемка электронограмм производится очень быстро: для экспонирования достаточно долей секунды (в отличие от часов в рентгенографии), что позволяет изучать быстро протекающие процессы.

К недостаткам электронографии относится малая точность определения межплоскостных расстояний (погрешность достигает $0,01\text{\AA}$), а также влияние большого числа факторов на интенсивность колец (рефлексов) и малая точность

ее определения, в результате чего возникают затруднения при структурном анализе.

Метод динамического рассеяния света.

Метод динамического рассеяния света – **неразрушающий экспресс-метод** для получения распределения коллоидных частиц по гидродинамическому размеру. **Гидродинамический размер** – размер гипотетической твердой сферы, имеющей тот же трансляционный коэффициент диффузии, что и изучаемая микроскопическая частица при равных условиях. В литературе встречаются и другие названия этого метода, отражающие разные аспекты этого метода: Dynamic Light Scattering, Photon Correlation Spectroscopy, Quasielastic Light Scattering – в англоязычной литературе, Динамическое светорассеяние, Фотонная корреляционная спектроскопия, Динамическая спектроскопия рассеяния света – в русскоязычной.

Слово «динамическое» в названии метода указывает на то, что изучается **динамическая система** – микроскопические частицы, находящиеся в броуновском движении. **Броуновское движение** – хаотичное движение микроскопических частиц дисперсной фазы, обусловленное тепловым движением частиц (атомов, молекул, ионов) дисперсионной среды. Очевидно, что скорость броуновского движения зависит от размера наночастиц (рисунок 58).

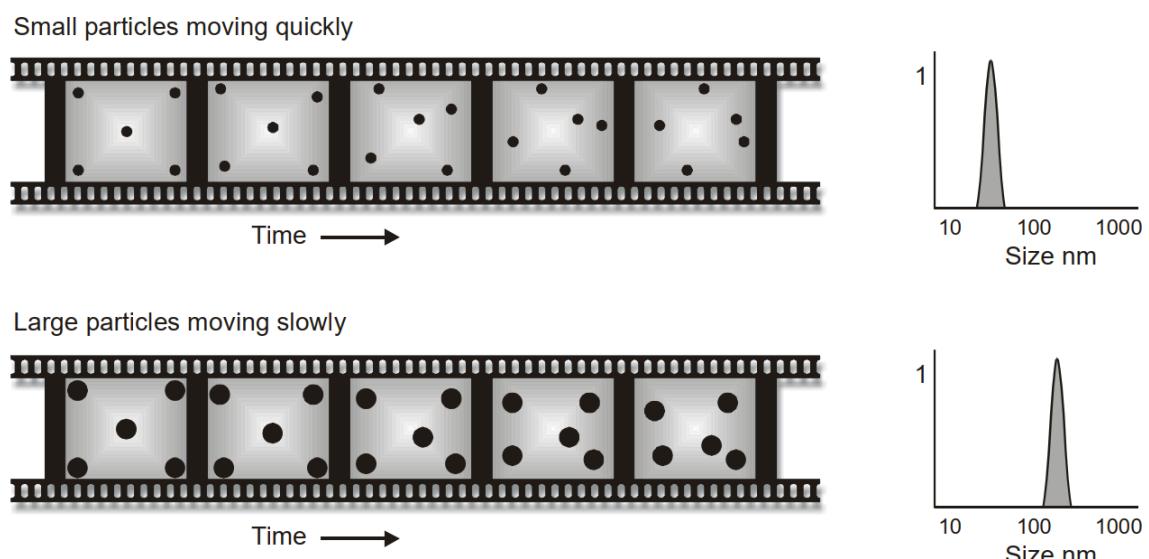


Рисунок 58 – Зависимость скорости броуновского движения от размера наночастиц

Количественно эта зависимость описывается **уравнением Стокса-Эйнштейна** для сферической твердой частицы:

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}$$

где D_T – трансляционный коэффициент диффузии, не зависящий от направления движения частиц ($\text{м}^2/\text{с}$); k_B – постоянная Больцмана ($\text{Дж}/\text{К}$); T – температура коллоидного раствора (К); η – вязкость растворителя ($\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$); R_h – гидродинамический размер частицы (м).

Проводя измерения и анализируя полученные данные, важно понимать, что гидродинамический и физический размер наночастиц – не эквивалентные понятия. Как правило, гидродинамический размер больше физического, поскольку он включает в себя не только размер самой наночастицы, но также и толщину лигандного слоя на поверхности наночастицы (рисунок 59).

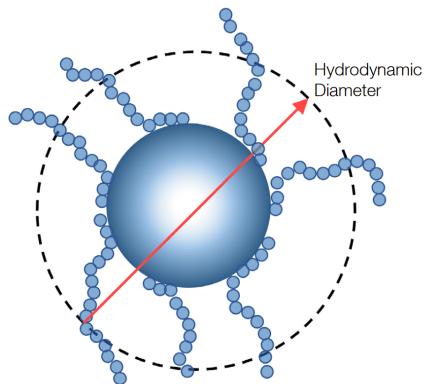


Рисунок 59 – Гидродинамический размер наночастицы

Гидродинамический размер зависит от природы лигандной оболочки частицы, ионной силы раствора, pH раствора и коллоидной стабильности частиц. На рисунке 60 представлена схема эксперимента по динамическому рассеянию света.

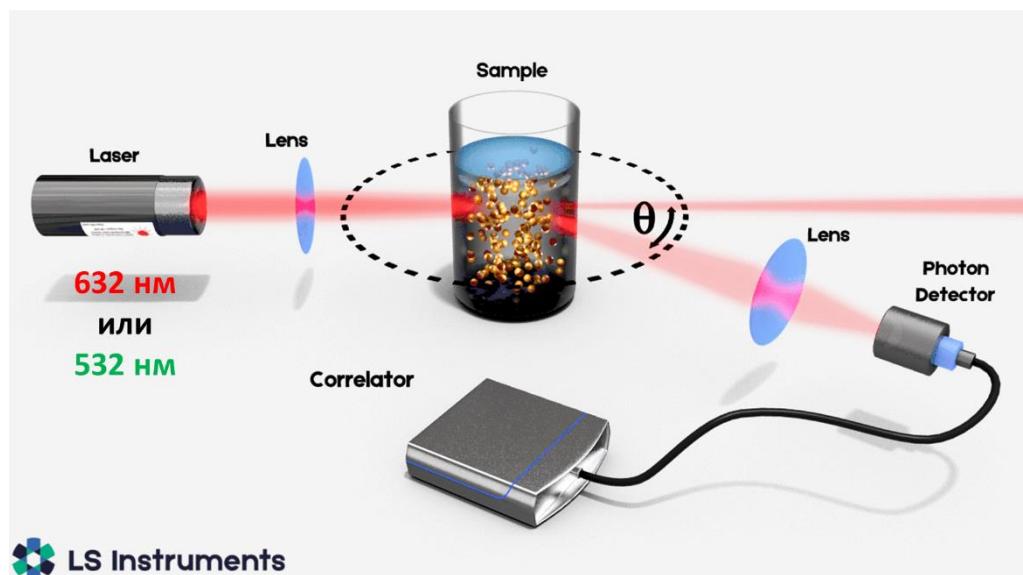


Рисунок 60 – Схема эксперимента по динамическому рассеянию света

Прибор для измерения гидродинамического размера наночастиц методом динамического рассеяния света называется **дзета-сайзер**. Он оснащен лазерным источником света ($\lambda = 532$ нм для относительно мелких наночастиц – менее 10 нм или $\lambda = 632$ нм для более крупных частиц), кюветным отделением для образца (коллоидный раствор наночастиц), линзами для фокусировки падающего и рассеянного пучка света, фотонным детектором (фотоэлектронный умножитель или лавинный фотодиод) и коррелятором. Таким образом, параметр, который напрямую измеряется прибором – интенсивность рассеянного на наночастицах света.

Динамическое рассеяние света универсальное явление, которое можно наблюдать практически на любых коллоидных наночастицах. Частицы в коллоидных растворах – **оптические неоднородности** ($n_{\text{ч-цы}} \neq n_{\text{ср}}$), которые могут квазиупруго рассеивать свет (причина – фотогенерация излучающих оптических диполей в частицах).

Интенсивность рассеянного света в данный момент времени зависит от количества частиц и их взаимного расположения в изучаемом объеме коллоидного раствора (пятно когеренции). С другой стороны, среднеквадратичное смещение частицы определяется **уравнением Эйнштейна-Смолуховского:**

$$\bar{l^2} = 2D_T t$$

где $\bar{l^2}$ – среднеквадратичное смещение наночастицы, t – время, за которое произошло смещение. Скорость изменения расположения частиц пропорциональна коэффициенту диффузии частиц и коррелирует со скоростью флюктуаций интенсивности рассеяния света частицами в пятне когеренции. **Пятно когеренции** – область в пространстве, в которой наблюдаются случайные флюктуации интенсивности рассеяния света на частицах во времени. Размер этой области определяется формулой:

$$A_{\text{coh}} = \frac{\lambda^2 r^2}{\pi x^2}$$

где λ – длина волны падающего света, r – расстояние между рассеивающим объектом и фотодетектором, x – радиус области рассеяния. Обычно площадь пятна когеренции составляет около 200 мкм.

Поскольку наночастицы в пятне когеренции находятся в постоянном броуновском движении, их концентрация и взаимное положение относительно друг друга изменяется во времени. **Флюктуации расположения частиц** в пятне когеренции приводят к изменению условий интерференции рассеянного света и порождают **флюктуации интенсивности рассеянного света**, причем чем быстрее движутся частицы – тем чаще флюктуации интенсивности. Фотодетектор дзета-сайзера измеряет интенсивность рассеянного света за очень малые промежутки времени (порядка нескольких мкс), поэтому усреднения зависимости интенсивности рассеянного света от времени не происходит, и эта зависимость несет в себе информацию о скорости броуновского движения, а, следовательно, и о размере наночастиц (рисунок 61).

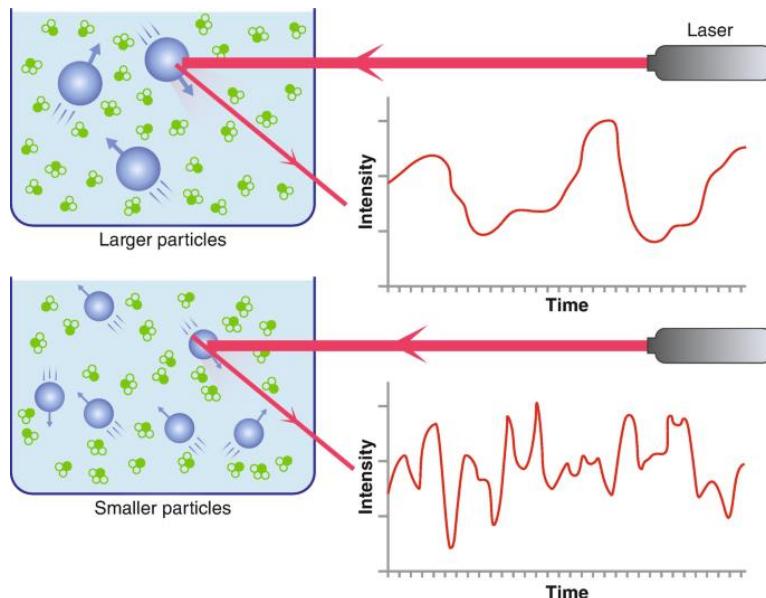


Рисунок 61 – Взаимосвязь размера наночастиц и вида зависимости интенсивности рассеянного света от времени

Для нахождения количественной связи между коэффициентом диффузии частиц и зависимостью флуктуаций интенсивности рассеяния света от времени применяют математический итерационный алгоритм, который называется **построением автокорреляционной функции** (рисунок 62).

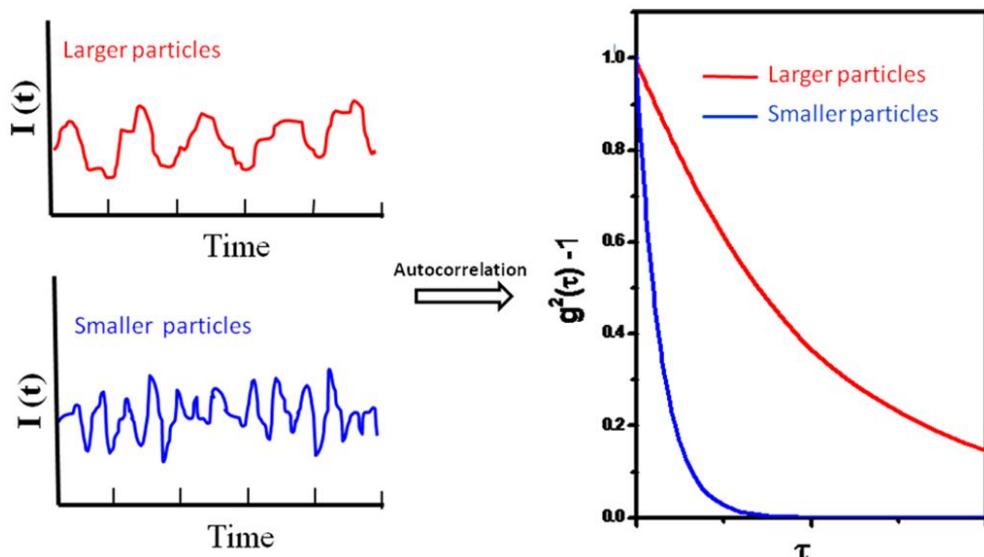


Рисунок 62 – Вид автокорреляционной функции для крупных и мелких наночастиц

Для построения **автокорреляционной функции второго порядка** рассчитывают ее значения в каждой точке – функцию зависимости интенсивности рассеянного света от времени перемножают на саму себя, но смещенную по оси абсцисс на **время задержки τ** :

$$G^{(2)}(0) = I_0^2 + I_1^2 + I_2^2 + \dots + I_{n-1}^2 + I_n^2 = \langle I^2 \rangle$$

$$G^{(2)}(\tau) = I_0 I_1 + I_1 I_2 + I_2 I_3 + \dots + I_{n-2} I_{n-1} + I_{n-1} I_n = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle$$

$$G^{(2)}(2\tau) = I_0 I_2 + I_1 I_3 + I_2 I_4 + \dots + I_{n-3} I_{n-1} + I_{n-2} I_n = \langle I(t)I(t+2\tau) \rangle$$

...

$$G^{(2)}(\infty) = \langle I \rangle^2$$

Современные **автокорреляторы** рассчитывают не более 256 значений автокорреляционной функции. Далее необходимо преобразовать автокорреляционную функцию, что включает в себя несколько этапов:

1) Нормировка автокорреляционной функции 2-го порядка:

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

2) Логарифмирование шкалы τ .

3) Учет влияния крупных включений (Dust CutOff)

4) Счетчик фотонов в автокорреляторе (ФЭУ или лавинный фотодиод) подчиняется гауссовой статистике, что описывается автокорреляционной функции 1-го порядка:

$$g^1(\tau) = [g^2(\tau) - 1]^{0.5}$$

После проведения всех преобразований получаем итоговую автокорреляционную функцию, из которой напрямую можно извлечь данные о трансляционном коэффициенте диффузии наночастиц:

$$g^1(\tau) = A \cdot e^{-Dq^2\tau} + B$$

где A – амплитуда автокорреляционной функции; B – базисная линия; $\Gamma = Dq^2$ – скорость затухания корреляции (наклон автокорреляционной функции); D – трансляционный коэффициент диффузии; q – вектор рассеяния. Вектор рассеяния является постоянной величиной для заданных условий эксперимента и определяется формулой:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

где n – показатель преломления коллоидного раствора; λ – длина волны рассеянного света; θ – угол рассеяния света (рисунок 63).

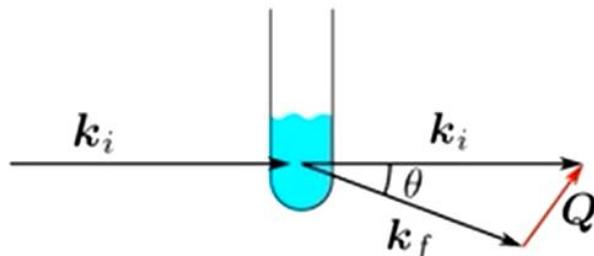


Рисунок 63 – Определение вектора рассеяния

Большинство коллоидных систем – полидисперсны. Поэтому аппроксимация автокорреляционной функции через одну экспоненту неправомерно:

$$g^1(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma$$

Существует несколько математических процедур для нахождения автокорреляционной функции для полидисперсных образцов:

- Метод кумулянтов
- NCLS (Non-negatively constrained least-squares)
- Exponential sampling
- CONTIN

Среди перечисленных процедур только **метод кумулянтов** является общепринятым для обработки экспериментальных данных в методе динамического рассеяния света, в том числе при оценке качества продукции в промышленности (пищевая промышленность, фармацевтика, косметология). Однако, метод кумулянтов годится только для монодисперсных образцов с узким разбросом по размеру (менее 10%), форма частиц должна быть сферической. По этой причине в научных целях для преодоления этих ограничений используются не сертифицированные альтернативные методы аппроксимации автокорреляционной функции. В методе кумулянтов логарифм автокорреляционной функции аппроксимируют степенной зависимостью:

$$\ln(G1) = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4 + \dots$$

Ключевыми параметрами в методе кумулянтов, которые используются для оценки распределения частиц по гидродинамическому размеру, являются:

- b – Z-средний коэффициент диффузии
- Z-average size = $f(b)$ – размер, полученный из распределения по интенсивности
- Polydispersity index (PDI) = $2c/b^2$
- a – амплитуда автокорреляционной функции ($t=0$), для надежных измерений равна 0.85 – 0.95

Таким образом, к результатам, полученным методом кумулянтов, нужно относится с большой осторожностью. При этом следует учитывать следующие факторы:

- параметры Z-average и PDI получены для распределения по интенсивности рассеянного света
- метод кумулянтов не применим для полидисперсных образцов (даже в сравнительном анализе!)
- высокая чувствительность к агрегатам и частицам пыли

Из результатов измерений гидродинамического размера можно извлечь распределение частиц по размеру с 3 типами нормировки:

- На интенсивность рассеяния света частицами
- На объем частиц
- На число частиц заданного размера

Напрямую прибор измеряет распределение частиц по размеру, **нормированное на интенсивность рассеяния**. Другие типы распределений являются результатом математической обработки данных по интенсивности рассеяния света на основании **теории Ми**. На рисунке 64 показано, как выглядят разные типы распределений для одного и того же образца, представляющего из себя смесь мелких (5 нм) и крупных (50 нм) наночастиц в соотношении 1:1.

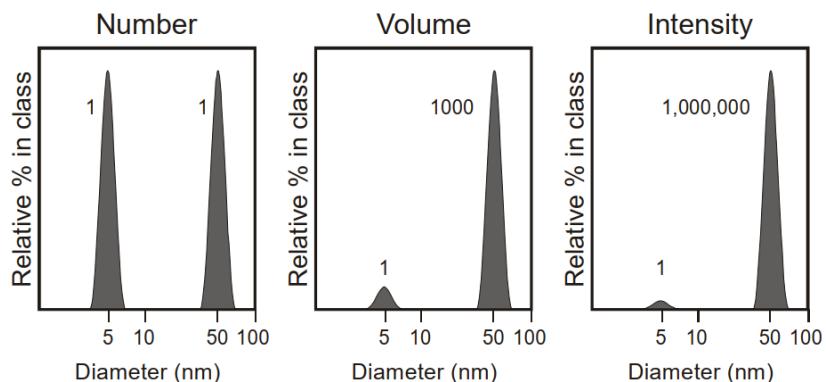


Рисунок 64 – Распределения частиц по размеру, нормированные на число частиц заданного размера, объем частиц и интенсивность рассеяния света частицами

Так как крупные частицы рассеивают свет гораздо интенсивнее, чем мелкие, распределение, нормированное на интенсивность рассеяния света частицами мало информативно для большинства **реальных полидисперсных образцов**. Распределения частиц по размеру, нормированные на число частиц заданного размера, является наиболее оптимальным выбором для полидисперсных образцов.

Для получения точных результатов измерений важно правильно выбрать **угол детектирования рассеянного света (90°, 175°, 13°)**. Возможность детектирования под углом 90° доступна на всех моделях дзета-сайзеров. Съемка под этим углом хорошо подходит для разбавленных коллоидных растворов сферических наночастиц с относительно высоким фактором рассеяния. Большинство дзета-сайзеров для коммерческого использования оснащены оптикой с детекцией под углом 90°. Недостатки этого режима съемки обусловлены характером формирования пятна когеренции (рисунок 65, б):

- только для разбавленных систем;
- не учитывает множественное рассеяние;
- не высокая чувствительность (малый объем когеренции);
- не подходит для сильно анизотропных оптических сред.

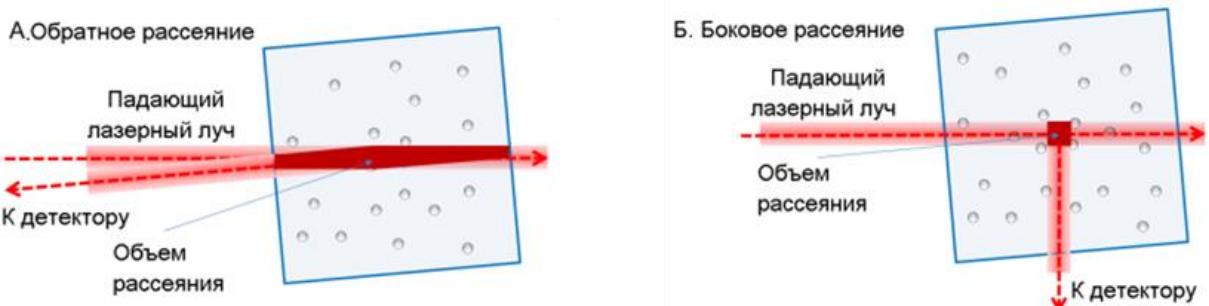


Рисунок 65 – Режимы детектирования рассеянного света под углом 175° (А) и 90° (Б)

Дзета-сайзеры, оснащенные оптикой для съемки под углом 175° являются более дорогими приборами, зато за счет минимизации пути выхода рассеянного света из коллоидного раствора и увеличения пятна когеренции они позволяют исследовать концентрированные коллоидные растворы (что важно для слабо рассеивающих свет наночастиц), а чувствительность измерений значительно возрастает. Для изучения образцов с наночастицами анизотропной формы используют режим съемки под 13°. Такая геометрия оптической схемы применяется только в научных исследованиях.

При измерении гидродинамического размера критически важно следить за результатами всех **промежуточных итерационных циклов**, анализируя не только распределение частиц по размеру, но также соответствующие автокорреляционные функции и функции подсчета фотонов. **Функция подсчета фотонов** показывает, как меняется количество рассеянных фотонов, попавших на фотодетектор, во времени. На рисунке 66 показано, как должны выглядеть автокорреляционная функция и функция подсчета фотонов при оптимальных условиях измерения.

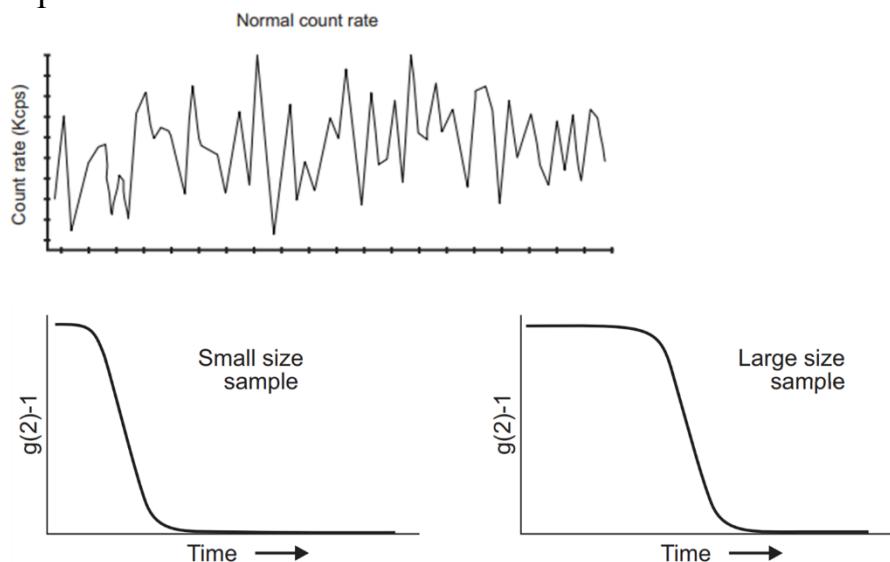


Рисунок 66 – Вид функции подсчета фотонов и автокорреляционной функции при оптимальных условиях измерения гидродинамического размера

«Идеальная» функция подсчета фотонов имеет вид равномерного «зabora» из пиков с амплитудой около 300000 фотонов/с. Если амплитуда <100000 фотонов/с, то уровень сигнала слишком мал для надежного измерения гидродинамического размера, если амплитуда >500000 фотонов/с, то происходит «залив» фотодетектора (превышается допустимый верхний предел детектирования фотонов), результаты измерения гидродинамического размера будут ошибочны. «Идеальная» автокорреляционная функция имеет вид гладкой затухающей кривой с нулевой базисной линией и состоящей только из одной «ступеньки».

Если в ходе наблюдений за результатами измерений для функции подсчета фотонов и автокорреляционной функции обнаружены отклонения от нормы (рисунок 67), полученным данным о распределении частиц по гидродинамическому размеру доверять нельзя, следует выявить причины отклонений, соответствующим образом оптимизировать условия эксперимента и повторить измерение.

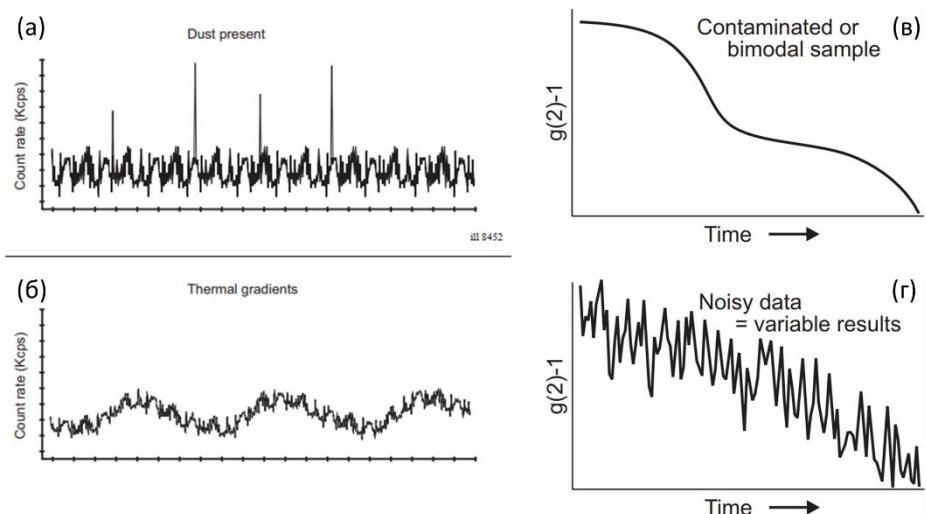


Рисунок 67 – Возможные отклонения от нормы для функции подсчета фотонов (а, б) и автокорреляционной функции (в, г)

Ситуация, представленная на рисунке 67 (а) наблюдается, когда образец загрязнен частицами пыли. Функция DustCutOff автоматически удаляет эти измерения, и они не учитываются при расчете гидродинамического размера. Однако, если эта картина часто повторяется – в образце образуются агрегаты, полученное распределение частиц по гидродинамическому размеру будет не надежным. Показанный на рисунке 67 (б) вид функции подсчета фотонов свидетельствует о наличии температурного градиента. Скорость броуновского движения частиц зависит от температуры, поэтому изменение температуры во время эксперимента приведет к ошибочному распределению по гидродинамическому размеру. Для устранения этой проблемы нужно увеличить время терmostатирования образца. Появление дополнительных «ступенек» и ненулевая базисная линия на автокорреляционной кривой (рисунок 67 (в)) указывает на выраженную полидисперсность образца. Малая амплитуда и «шумы» автокорреляционной функции (рисунок 67 (г)) могут быть связаны с разнообразными проблемами, включая: недостаточный объем раствора в кювете (лазерный пучок не попадает в коллоидный раствор), наличие пузырьков в кювете, агрегацию, седиментацию, присутствие частиц пыли в образце, температурный градиент, низкую концентрацию частиц, множественное рассеяние.

Таким образом, хотя само по себе измерение гидродинамического размера наночастиц автоматизировано и не требует сложных манипуляций, оператор должен обладать глубокими знаниями об устройстве и принципах функционирования дзета-сайзера для получения надежных данных. Этот подход распространяется и на все остальные методы исследования наноматериалов.

Метод электрофоретического рассеяния света

Из названия прибора «дзета-сайзер» очевидно следует, что кроме гидродинамического размера, на нем можно измерять дзета-потенциал наночастиц. Вспомним, что такое дзета-потенциал. В коллоидной химии при описании коллоидной стабильности наночастиц выделяют **кинетическую (седиментационную) и термодинамическую (агрегативную) устойчивость**. Седиментационная устойчивость определяется склонностью к оседанию наночастиц в гравитационном поле с учетом влияния их броуновского движения, агрегативная устойчивость выражается в способности наночастиц «слипаться» друг с другом. Седиментационная устойчивость зависит от массы наночастиц: более тяжелые наночастицы оседают быстрее. Для обеспечения агрегативной стабильности необходимо воспрепятствовать коагуляции наночастиц, что может быть достигнуто путем стерической или электростатической стабилизации наночастиц. Агрегативная устойчивость наночастиц описывается **физическими теориями Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО)**. В этой теории агрегативная устойчивость определяется **потенциалом взаимодействия наночастиц**, находящихся на определенном расстоянии друг от друга. Потенциал взаимодействия наночастиц (V_T) включает в себя три составляющие – потенциал, обусловленный взаимодействием структурированных слоев из молекул растворителя на поверхности наночастиц (V_S), потенциал ван-дер-Ваальсовского притяжения (V_A) и потенциал электростатического отталкивания (V_R):

$$V_T = V_A + V_R + V_S$$

Потенциал V_S оказывает влияние на взаимодействие наночастиц на очень малом межчастичном расстоянии (менее 1 нм), поэтому этим вкладом можно пренебречь. Потенциал притяжения наночастиц имеет вид:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi h^2}$$

где A – постоянная Гамакера (учитывает притяжение поверхностных атомов или молекул при взаимодействии наночастиц друг с другом), h – расстояние между наночастицами.

Потенциал отталкивания наночастиц в теории ДЛФО определяется действием кулоновских сил:

$$V_R = 2\pi\epsilon r\zeta^2 \exp(-\kappa h)$$

где Π – проникающая способность растворителя; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя; r – радиус наночастиц; ζ – дзета-потенциал наночастиц; k – дебаевская длина (обратна толщине двойного электрического слоя). В данном уравнении под **дзета-потенциалом** понимается электрический потенциал на границе раздела между поверхностью частицы и окружающей жидкостью, а точнее – в плоскости скольжения (поверхность гидродинамического сдвига), которая отделяет «прилипший» к частице слой ионов от подвижной части дисперсионной среды (рисунок 68).

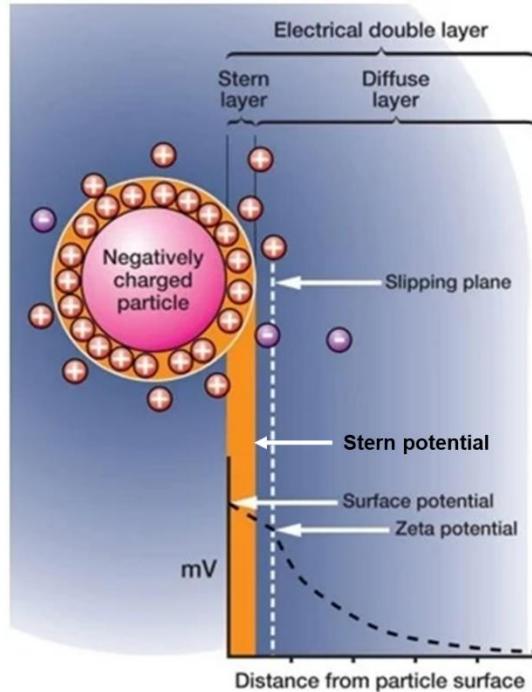


Рисунок 68 – Дзета-потенциал как характеристика заряженности двойного электрического слоя наночастицы

Как видно из рисунка 68, хотя дзета-потенциал и не равен абсолютному значению поверхностного заряда (потенциала) наночастиц, однако зависит от него и может быть использован для оценки электростатического взаимодействия, и, следовательно, агрегативной стабильности наночастиц. Если $|\zeta|$ по модулю значительно больше нуля ($|\zeta| > \pm 30$ мВ), рисунок 69 (а), сила электростатического расталкивания наночастиц достаточна велика, чтобы агрегация практически отсутствовала.

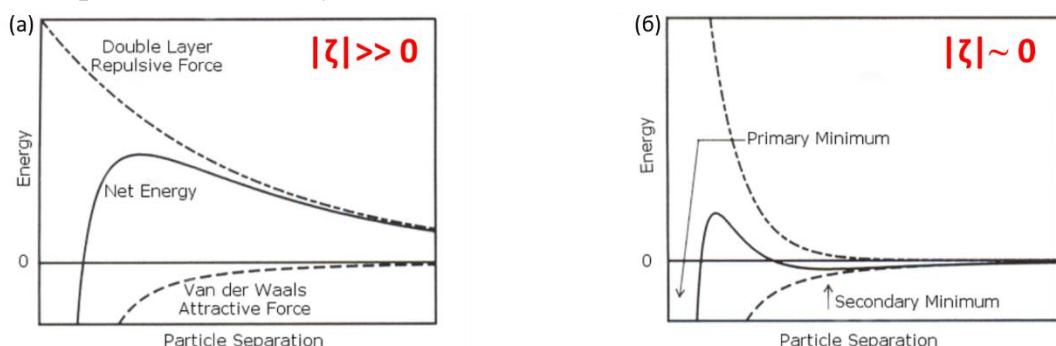


Рисунок 69 – Влияние дзета-потенциала на потенциал взаимодействия наночастиц в теории ДЛФО

В этом случае потеря агрегативной устойчивости сопряжена с

преодолением большого **потенциального барьера**, обусловленного электростатическим отталкиванием наночастиц. Когда $\zeta \sim 0$ мВ (рисунок 69 (б)), величина этого потенциального барьера невелика, наночастицы неустойчивы к агрегации. Этот вывод верен в том случае, если фактором стерической стабилизации наночастиц можно пренебречь. Отсюда следует, что для обеспечения агрегативной устойчивости коллоидных растворов наночастиц необходимо либо создавать условия для формирования высокого дзета-потенциала (например, путем подбора лигандов-стабилизаторов с заряженными функциональными группами и оптимального pH раствора), либо использовать разветвленные высокомолекулярные поверхностно-активные соединения для обеспечения стерической стабилизации наночастиц. Последний подход широко применяется в биомедицине для создания оптимальных условий проникновения наночастиц через биологические мембранные без потери коллоидной стабильности. Таким образом, дзета-потенциал является важной характеристикой коллоидных наночастиц, позволяющей оценить их поверхностный заряд и агрегативную устойчивость.

Для измерения дзета-потенциала используются **электрокинетические эффекты**, которые являются прямым следствием поверхностного заряда наночастиц. К электрокинетическим эффектам относятся:

- 1) **Электрофорез** – движение заряженной частицы относительно жидкости, в которой она взвешена, под действием приложенного электрического поля.
- 2) **Электроосмос** – движение жидкости относительно неподвижной заряженной поверхности под действием электрического поля.
- 3) **Мембранный потенциал** – электрическое поле, создаваемое при обтекании жидкостью неподвижной заряженной поверхности.
- 4) **Седиментационный потенциал** – электрическое поле, создаваемое при движении заряженных частиц относительно неподвижной жидкости.

В дзета-сайзере напрямую используется **электрофоретический эффект**, что объясняет название метода – электрофоретическое рассеяние света.

Электрофоретическая подвижность НЧ (U_e) зависит от:

- величины приложенной разности потенциалов
- диэлектрической постоянной среды (ϵ)
- вязкости среды (η)
- дзета-потенциала НЧ (ζ)

Количественно эта зависимость выражается **уравнением Генри**:

$$U_e = \frac{2 \epsilon \zeta f(\kappa\alpha)}{3 \eta}$$

В этом уравнении $f(\kappa\alpha)$ – **функция Генри**, характеризующая соотношение между радиусом наночастицы α и толщиной двойного электрического слоя $1/\kappa$. Функция Генри зависит от полярности дисперсионной среды, ионной силы и размера наночастиц. Метод электрофоретического рассеяния света основан на определении дзета-потенциала по измеренной электрофоретической подвижности наночастиц и заданным величинам функции Генри, диэлектрической постоянной и вязкости среды. Величину функции Генри можно

рассчитать самостоятельно, но на практике чаще всего используют значения, полученные в рамках приближений Хюкеля ($f(\kappa a) = 1$) или Смолуховского ($f(\kappa a) = 1.5$) (рисунок 70).

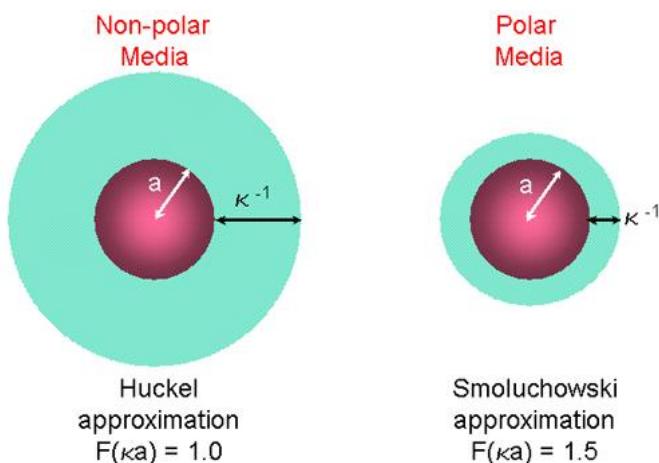


Рисунок 70 – Приближения Хюкеля и Смолуховского для функции Генри

Приближение Хюкеля используется, когда толщина двойного электрического слоя соизмерима с радиусом наночастицы. Эта ситуация характерна для коллоидных растворов наночастиц в неполярных растворителях. Согласно **приближению Смолуховского** радиус наночастицы значительно больше толщины двойного электрического слоя, поэтому это приближение применяют для коллоидных наночастиц, диспергированных в полярных растворителях в присутствии электролитов (соли, буферные системы с концентрацией $>10^{-3}$ М).

Измерение электрофоретической подвижности выполняется с помощью **метода лазерной допплеровской велосиметрии**. Суть метода заключается в следующем. Приложение внешнего электрического поля к коллоидному раствору вызывает электрофоретический поток заряженных наночастиц к соответствующим электродам. Электрофоретическое движение наночастиц приводит к флюктуациям интенсивности рассеянного света (точно так же, как в случае броуновского движения в методе динамического рассеяния света). Частота флюктуаций интенсивности рассеянного света эквивалентна **допплеровскому сдвигу частоты света** и пропорциональна электрофоретической подвижности наночастиц. Для проведения измерений используется специальная U-образная кювета, оснащенная золотыми или палладиевыми электродами (рисунок 71).

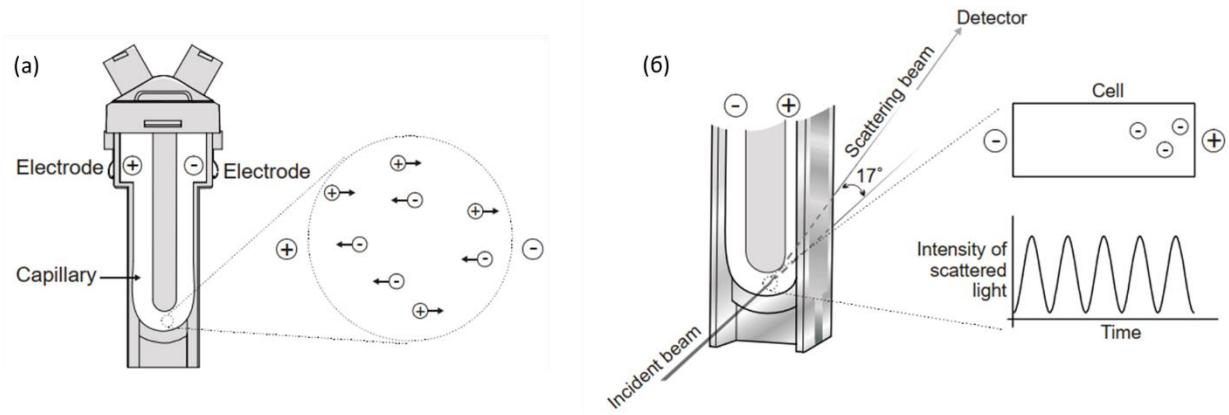


Рисунок 71 – (а) Кювета для измерения дзета потенциала и (б) схема проведения измерений

В отличие от метода динамического рассеяния света, в методе электрофоретического рассеяния света используется **двулучевая оптическая схема** (рисунок 72), включающая в себя:

- 1) лазер;
- 2) кюветное отделение с U-образной кюветой с коллоидным раствором;
- 3) детектор;
- 4) цифровой сигнальный процессор;
- 5) компьютер;
- 6) апертура с авторегулировкой;
- 7) компенсационная оптика.

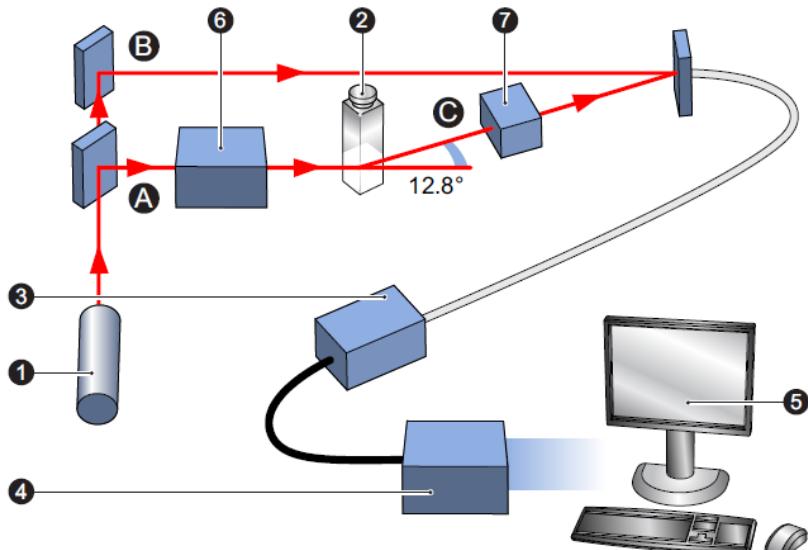


Рисунок 72 – Аппаратурное оформление метода электрофоретического рассеяния света

Буквами обозначены:

- A. Падающий луч
- B. Референтный луч
- C. Рассеянный луч

Опорный (референтный) луч, не проходящий через кювету, необходим для нахождения допплеровского сдвига из сравнения флюктуации интенсивности света в рассеянном и опорном пучке. Измеряемое распределение частиц по их

электрофоретической подвижности позволяет найти распределение по дзета-потенциалу, однако, чтобы определить знак дзета-потенциала, необходимо знать направление электрофоретического движения наночастиц: отрицательно заряженные частицы движутся к положительно заряженному аноду, частицы с положительным зарядом – к катоду. Для решения этой задачи используется **оптический модулятор** – осциллирующее зеркало, которое модулирует излучение рассеянного пучка. Оптический модулятор позволяет однозначно определить знак дзета-потенциала, а также более точно измерить дзета-потенциал частиц с низкой электрофоретической подвижностью.

Стенки капиллярной ячейки кюветы несут поверхностный заряд, поэтому приложение электрического поля наряду с электрофорезом вызывает появление **мембранных потенциалов** вблизи стенок кюветы и **электроосмотический поток** (рисунок 73).

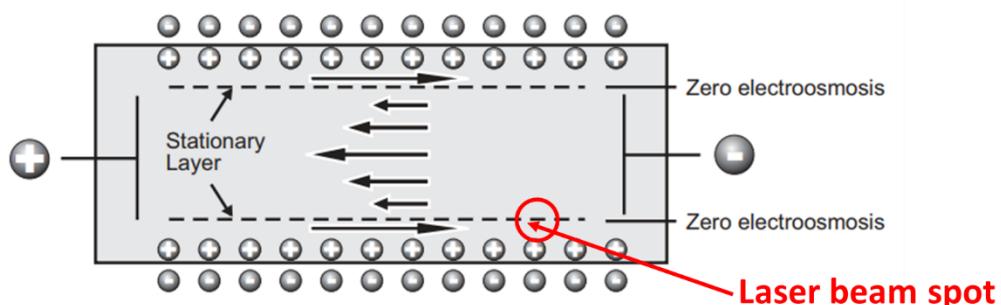


Рисунок 73 – Возникновение электроосмотического потока жидкости в кювете при приложении внешнего потенциала. Красным показана локализация пятна лазерной засветки в методе стационарного слоя

Это паразитный эффект, если его не учесть, полученное распределение частиц по дзета-потенциалу будет ошибочным. Истинная электрофоретическая подвижность НЧ измеряется в неподвижном слое вблизи стенки кюветы, где электроосмотические потоки жидкости скомпенсированы (**метод стационарного слоя**).

Метод стационарного слоя очень неудобен, поэтому в современных приборах применяется технология **МЗ (Mixed Mode Measurements)**, позволяющая проводить измерения в любой точке кюветы с учетом электроосмотического эффекта. Для этого проводят 2 серии измерений дзета-потенциала в середине кюветы: в режиме медленной и быстрой смены полярности электродов (рисунок 74).

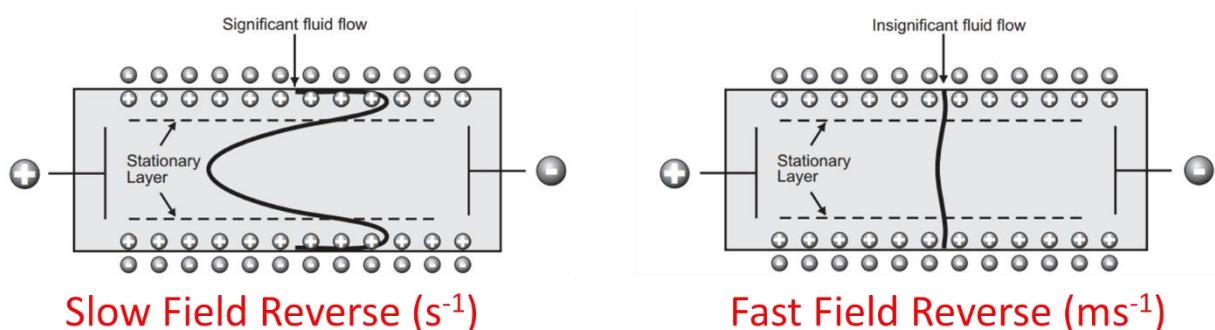


Рисунок 74 – Режим медленной и быстрой смены полярности электродов в методе МЗ

В режиме быстрой смены полярности – **FFR (Fast Field Reverse)** – электроосмотические потоки в центре ячейки почти полностью нивелируются. Измеряемый дзета-потенциал точен, однако распределение дзета-потенциала не надежное, поскольку за столь короткое время (миллисекунды) не удается накопить сигнал рассеяния света от большого количества наночастиц. В режиме медленной смены полярности (изменение происходит каждую секунду) – **SFR (Slow Field Reverse)** – уменьшается поляризация электродов, стабилизируется поток жидкости в ячейке. В этом случае измеряемый дзета-потенциал зависит и от электрофореза, и от электроосмоса, зато распределение дзета-потенциала надежное, за 1 с прибор успевает измерить флюктуации рассеяния света от нескольких миллионов наночастиц.

Распределение SFR- ζ нормируют на разность (SFR – FFR)- ζ , учитывающую электроосмотический эффект и мембранный потенциал стенок кюветы. Так получают истинное и надежное распределение наночастиц по дзета-потенциалу.

Некоторые наночастицы «неудобны» для метода лазерной допплеровской велосиметрии – это наночастицы с высокой проводимостью и низкой электрофоретической подвижностью (требуются большие электродные потенциалы для эффективного электрофореза). Подача высокого напряжения на электроды чревата инициированием электрохимических реакций в кювете (например, электролиз воды), нарушением коллоидной стабильности наночастиц во время эксперимента из-за разрушения двойного электрического слоя, деструкцией электродов. В современных приборах эта проблема решена с помощью технологии **PALS (Phase Analysis Light Scattering)**, которая основана на измерении фазового сдвига рассеянного света. Метод не требует приложения высокого напряжения. В сочетании **МЗ-PALS** сдвиг фазы рассеянного на наночастицах света по сравнению с падающим светом пропорционален электрофоретической скорости наночастиц, при этом чувствительность метода МЗ-PALS выше, чем у традиционного метода лазерной допплеровской велосиметрии. Суммируя фазовые сдвиги, определенные в режиме FFR, определяют распределение наночастиц по электрофоретической подвижности, а затем и по дзета-потенциалу.

Таким образом, метод электрофоретического рассеяния света – удобный экспресс-метод для измерения распределения наночастиц по дзета-потенциалу, незаменимый инструмент для оценки коллоидной стабильности и зарядовых свойств наночастиц. Используя этот метод, нужно понимать, что он является разрушающим, поскольку воздействие электрического поля влияет на структуру лигандной оболочки и двойного электрического слоя наночастиц.

На этом мы завершаем рассмотрение методов исследования вnanoхимии. С дополнительной информацией по этой тематике можно ознакомиться в материалах, размещенных на Образовательном портале химического факультета БГУ. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=534#section-10>.

1.2. Презентации лекций по дисциплине «Нанохимия»

Презентационный материал по лекциям предназначен для самостоятельной подготовки студентов к лекционным, семинарским и практическим занятиям. Презентации содержат интерактивный компонент: ссылки на учебники, статьи, видеоматериалы, задания и вопросы, что позволяет углубить знания студентов по проблематике курса. Все презентации лекций размещены на Образовательном портале химического факультета БГУ и обновляются каждый учебный семестр:

Лекция 1. Нанотехнология как основное стратегическое направление развития человеческой деятельности в XXI веке. Проблемное поле нанохимии. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/mod/resource/view.php?id=25350>

Лекция 2. Особые свойства вещества в наносостоянии. Внутренний размерный эффект. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/mod/resource/view.php?id=25351>

Лекция 3. Особые свойства вещества в наносостоянии. Внешний размерный эффект. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/mod/resource/view.php?id=25352>

Лекция 4. Методы получения вещества в ультрадисперсном состоянии. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/mod/resource/view.php?id=25353>

Лекции 5-6. Созданиеnanoструктур и ансамблей наночастиц. Самоорганизация. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/mod/resource/view.php?id=25354>

Лекции 7-8. Нанохимия углерода. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/mod/resource/view.php?id=25355>

Лекция 9. Нанохимия металлов. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/mod/resource/view.php?id=25503>

Лекции 10-11. Нанохимия полупроводников. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/mod/resource/view.php?id=25938>

Лекция 12. Методы исследования наноматериалов. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/mod/resource/view.php?id=27769>

1.3. Дополнительные текстовые и видеоматериалы по дисциплине «Нанохимия»

На Образовательном портале химического факультета БГУ размещены дополнительные материалы для углубленного изучения дисциплины «Нанохимия»: видеоматериалы, современные научные статьи, авторские материалы для самоподготовки. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=534>. Все материалы сопровождаются пояснениями и распределены по тематическим секциям, соответствующим лекционным материалам, что упрощает самоподготовку студентов.

2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1. Описание инновационных подходов и методов к преподаванию учебной дисциплины

Преподавание учебной дисциплины «Нанохимия» предусматривает проведение лекций и семинарских занятий, учебно-самостоятельной работы. Организация учебного процесса по дисциплине «Нанохимия» предполагает использование ряда инновационных подходов и методов: обучающе-исследовательского, эвристического, практико-ориентированного, развития критического мышления, метода анализа конкретных ситуаций (кейс-метод).

Учебный процесс, организованный на основе обучающе-исследовательского принципа, призван формировать у студентов исследовательские умения, аналитический характер мышления, творческий подход к решению разнообразных задач, умение работать в коллективе в процессе изучения программного материала. При проведении семинарских занятий преподаватель формулирует открытые задания, которые становятся предметом обсуждения, применяя эвристический и практико-ориентированный подходы. Одновременно развиваются навыки критического мышления, связанные с пониманием научной информации и способами ее трансформации. При организации лекционных и семинарских занятий применяется кейс-метод, предполагающий рассмотрение примеров реальных научно-исследовательских задач и анализ конкретных проблемных ситуаций на основе информации преподавателя и литературных источников, собственного опыта.

2.2. Методические рекомендации по организации самостоятельной работы

При организации самостоятельной работы студентов по учебной дисциплине «Нанохимия» наряду с традиционными источниками информации (учебники и учебные пособия, в том числе и подготовленные преподавателями БГУ) используются и современные информационные ресурсы. На Образовательном портале химического факультета БГУ размещены учебно-программные материалы, презентации лекций, учебные материалы для подготовки к лекционным и семинарским занятиям, задания для самостоятельной подготовки к семинарским занятиям, задания УСР, вопросы для подготовки к экзамену, список рекомендуемой литературы. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=534>. При выполнении ряда заданий требуется также осуществлять поиск и критический анализ учебной информации на химических сайтах в сети Интернет.

Задания УСР по учебной дисциплине составляются с учетом индивидуальной подготовки студентов и могут быть представлены на разном уровне: от заданий, формирующих достаточные знания по изученному учебному материалу на уровне узнавания, к заданиям, формирующими компетенции на уровне воспроизведения, и далее к заданиям, формирующими компетенции на уровне применения полученных знаний. При этом сохраняется требование к

освоению необходимого и достаточного объема учебного материала при освоении курса.

2.3. Примерный перечень заданий для управляемой самостоятельной работы

УСР 1. Общие подходы к получению наноматериалов. Физические методы получения наноматериалов. Химические методы синтеза наноматериалов (форма контроля – творческое задание).

Пример творческого задания.

Изучите обзор «Методы синтеза магнитных наночастиц» на Образовательном портале химического факультета БГУ. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/mod/resource/view.php?id=25224>. Распределите упомянутые в обзоре методы синтеза на диспергационные и конденсационные. Студенческая группа делится на две близкие по численности команды: А и Б, каждая команда разбивается на подгруппы по 1-3 человека. Каждая подгруппа из команды А разрабатывает и обосновывает структуру и принцип действия, а подгруппы из команды Б – методику создания одного из предложенных устройств, причем в качестве одного из структурных элементов этих устройств должны быть магнитные наночастицы:

1. Устройство для записи и хранения больших объемов информации
2. Биосенсор для экспресс-диагностики вирусных инфекций
3. Наноробот для фототермической терапии онкологического заболевания
4. Сенсор для экспресс-определения ионов тяжелых металлов в сточных водах

На занятии подгруппы представляют свои решения в виде устных выступлений с презентацией длительностью до 5 мин. После этого подгруппы из команд А и Б должны охарактеризовать решения друг друга, выявить их сильные и слабые стороны. При подготовке рекомендуется использовать современные литературные данные (соответствующие ссылки представлены в обзоре).

УСР 2. Кластеры углерода, фуллерены, углеродные нанотрубки и их производные: синтез, свойства и применения. Графен, углеродные наноточки и наноалмазы: синтез, свойства и применения (форма контроля – эссе).

Написание эссе по тематике, связанной с синтезом, свойствами и применением наноматериалов на основе углерода. Примеры тем эссе:

1. Фуллерены: получение, структура и применения
2. Ковалентная модификация фуллеренов. Использование фуллеренов в биомедицине
3. Оптические свойства и применение углеродных наноточек
4. Получение соединений фуллеренов с металлами. Их свойства и применения
5. Методы синтеза тубуленов с заданной хиральностью. Хиральность тубуленов и их оптоэлектронные свойства

6. Методы химической модификации тубуленов
7. Области применения тубуленов
8. Получение, свойства и применения графена и его производных
9. Получение, свойства и применения наноалмазов
10. Методы синтеза, структура и стабильность кластеров C, Si и B

2.4. Примерная тематика и план проведения семинарских занятий

Семинар 1. Синтез, свойства и применения кластеров и наночастиц металлов

Примерный перечень тем для обсуждения:

Методы получения плазмонных наночастиц металлов анизотропной формы

Особенности получения кластеров металлов

Свойства и применения кластеров металлов

Возможности и ограничения цитратного метода и метода Браста-Шиффрина в синтезе плазмонных наночастиц металлов

Колориметрические биосенсоры на основе плазмонных наночастиц металлов

Плазмонные наночастицы металлов в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

Использование плазмонных наночастиц металлов в фотокатализе

Диспергационные методы получения плазмонных наночастиц металлов: достоинства и недостатки

Использование плазмонных наночастиц металлов в фототермической терапии онкозаболеваний

Применение плазмонных наночастиц металлов в солнечных батареях

Применения плазмон-усиленной фотолюминесценции в сенсорике

Семинар 2. Получение и оптоэлектронные свойства квантово-размерных полупроводниковых нанокристаллов. Применения полупроводниковых квантово-размерных нанокристаллов. Свойства и применения субмикронных полупроводниковых наночастиц

Примерный перечень вопросов для обсуждения:

1. Что такое экситон? Какие типы экситонов бывают? От чего зависит боровский радиус экситона?

2. В чем заключается суть квантово-размерного эффекта для полупроводниковых наночастиц?

3. Чем определяется положение максимума экситонной полосы на спектрах поглощения коллоидных растворов квантовых точек?

4. Дайте определение понятий «квантовая точка», «квантовый наностержень», «квантовая яма»?

5. Что такое квантовый выход люминесценции? Почему квантовый выход люминесценции при комнатной температуре для квантовых точек значительно выше, чем для объемных полупроводников?

6. Как можно определить размер квантовых точек без использования

электронно-микроскопических методов?

7. При облучении ультрафиолетовым светом двух растворов, содержащих коллоидные квантовые точки селенида кадмия, в одном растворе наблюдалась фотолюминесценция зеленого цвета, во втором красного. В каком растворе размер наночастиц больше и почему?

8. Перечислите преимущества и недостатки коллоидно-химического метода синтеза наночастиц полупроводников.

9. Какие основные компоненты можно выделить в металлоорганическом методе синтеза полупроводниковых квантовых точек?

10. С какой целью полупроводниковые наночастицы покрывают оболочкой? Какими критериями руководствуются при выборе материалов оболочки и их прекурсоров?

11. Какие материалы называют фотонными кристаллами? Каковы их области применения?

12. Каким образом можно изменять ширину фотонной запрещенной зоны в фотонных нанокристаллах? Как это сказывается на их оптических свойствах?

Семинар 3. Методы электронной и сканирующей зондовой микроскопии, методы с использованием рентгеновского излучения вnanoхимии. Оптические методы в nanoхимии

Примерный перечень вопросов для обсуждения:

1. Что такое гидродинамический радиус? На каких принципах основано определение гидродинамического радиуса методом динамического рассеяния света?

2. Опишите устройство дзета-сайзера. Какие измерения можно делать на этом приборе?

3. Что такое автокорреляционная функция и для чего она нужна? Опишите алгоритм построения автокорреляционной функции.

4. Какие факторы необходимо учитывать при выборе типа распределения частиц по гидродинамическому размеру?

5. Какие параметры влияют на качество измерений гидродинамического размера? Какие данные используются для оценки качества измерения?

6. Что такое дзета-потенциал? Чем отличается дзета-потенциал от поверхностного заряда?

7. Как оценивают коллоидную стабильность наночастиц по величине дзета-потенциала? Могут ли наночастицы с нулевым дзета-потенциалом быть коллоидно устойчивыми?

8. Какие факторы влияют на величину дзета-потенциала? Оцените правомерность повторных исследований одного и того же образца методом электрофоретического светорассеяния.

9. Опишите устройство спектрофотометра и спектрофлуориметра. Какие типы спектров можно записывать на данных приборах?

10. Какие данные можно извлечь из спектров поглощения (экстинкции) и фотолюминесценции?

11. В чем суть метода темнопольной оптической микроскопии. Какие нанообъекты можно исследовать данным методом?

12. Какую информацию можно получить из кинетических кривых затухания фотолюминесценции? Опишите прибор для записи таких кривых.

13. Какие методы, основанные на взаимодействии рентгеновского или электронного пучка с веществом, применяются для исследования наноматериалов?

14. В чем суть методов просвечивающей электронной микроскопии и электронографии? Какие задачи могут быть решены с помощью данных методов?

15. Опишите методики препарирования образцов для просвечивающей электронной микроскопии.

Семинар 4. Тенденции развития нанонауки и нанотехнологии в мире и в Республике Беларусь. Влияние наноматериалов на окружающую среду и здоровье человека. Подведение итогов

Пример задания:

Подготовить небольшое устное выступление с презентацией по одной из следующих тем:

- достиженияnanoхимии в мире за последние годы
- достижения nanoхимии в Беларуси за последние годы
- современные тенденции в области получения, структурирования и применения наноматериалов
- экологическая проблематика использования наноматериалов.

При проведении занятия важно выделить время на обсуждение выступлений.

3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

3.1. Перечень рекомендуемых средств диагностики и методика формирования итоговой отметки

Объектом диагностики компетенций студентов являются знания, умения, полученные ими в результате изучения учебной дисциплины. Выявление учебных достижений студентов осуществляется с помощью мероприятий текущей и промежуточной аттестации.

Для диагностики компетенций могут использоваться следующие средства текущей аттестации: устный опрос; контрольная работа; творческое задание; эссе; обсуждение; устное выступление с презентацией.

Формой промежуточной аттестации по дисциплине «Нанохимия» учебным планом предусмотрен экзамен, зачёт.

Для формирования итоговой отметки по учебной дисциплине используется модульно-рейтинговая система оценки знаний студента, дающая возможность проследить и оценить динамику процесса достижения целей обучения. Рейтинговая система предусматривает использование весовых коэффициентов для текущей и промежуточной аттестации студентов по учебной дисциплине.

Формирование итоговой отметки в ходе проведения контрольных мероприятий текущей аттестации (примерные весовые коэффициенты, определяющие вклад текущей аттестации в отметку при прохождении промежуточной аттестации):

- творческое задание – 15 %;
- эссе – 20 %;
- устные выступления с презентацией – 25 %;
- письменные контрольные работы по отдельным темам – 40%.

Итоговая отметка по дисциплине рассчитывается на основе итоговой отметки текущей аттестации (модульно-рейтинговой системы оценки знаний) – 40 % и экзаменационной отметки – 60 %.

3.2. Тематический контроль знаний

Тематический контроль знаний осуществляется посредством выполнения контрольных работ по темам:

Созданиеnanoструктур и ансамблей наночастиц. Самоорганизация

Нанохимия металлов

Нанохимия полупроводников

Подведение итогов

Эти работы могут выполняться студентами как очно, так и дистанционно на Образовательном портале химического факультета БГУ. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=534#section-14>.

3.3. Примерный перечень вопросов к экзамену/зачету

1. Проблемное поле нанохимии. Объекты изучения и методы исследования. Критерии классификации нанообъектов.

2. Применение нанотехнологий в материаловедении, медицине, энергетике, аeronавтике, охране окружающей среды.
3. Особые свойства вещества в высокодисперсном состоянии. Условия и причины возникновения размерных эффектов. Внутренний и внешний размерный эффект.
4. Размерные эффекты и механические свойства наносистем.
5. Термодинамические особенности поведения наночастиц. Подходы к описанию термодинамики наносистем.
6. Размерные эффекты в кинетике и катализе.
7. Электронное строение полупроводниковых нанокристаллов. Квантово-размерный эффект. Оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов.
8. Особенности оптических спектров наночастиц золота и серебра. Локализованный поверхностный плазмонный резонанс.
9. Оптические свойства наночастиц с диэлектрическими Мирезонансами. Оптический магнетизм.
10. Размерные эффекты и магнитные свойства наноматериалов. Суперпарамагнетизм. Гигантское магнетосопротивление.
11. Классификация методов синтеза наночастиц. Принципы снизу-вверх и сверху-вниз.
12. Механическое и механохимическое диспергирование. Метод взрыва проводника.
13. Получениеnanoструктур методами PVD и CVD.
14. Ионно-лучевой метод синтеза nanoструктур.
15. Сonoхимический и сольватермический методы синтеза наночастиц.
16. Золь-гель метод синтеза наночастиц и его модификации.
17. Радиационно-химические методы синтеза наночастиц.
18. Химическое восстановление в водном растворе как способ получения наночастиц металлов.
19. Термодинамика и кинетика коллоидно-химического синтеза наночастиц. Модель Ла-Мера.
20. Основные методы и особенности синтеза магнитных наночастиц металлов и оксидов металлов.
21. Методы получения наночастиц «ядро-оболочка» и полых наночастиц.
22. Принципы получения монодисперсных наночастиц и способы их реализации. Стабилизация наночастиц. Функции стабилизаторов.
23. Синтез наночастиц в микроэмulsionных системах и межфазный синтез.
24. Понятие о самосборке и самоорганизации. Самоорганизованные монослои.
25. Простейшие способы создания ансамблей наночастиц. Методы создания 1D nanoструктур.
26. Темплатный синтез. Получение nanoструктур с упорядоченным расположением пустот.

27. «Мягкие» и «жесткие» матрицы. Анодный оксид алюминия и пористый кремний как темплаты в нанохимии.
28. Синтез наночастиц в цеолитах, мицеллах, дендримерах.
29. Получение наностержней по механизму пар – жидкость – кристалл.
30. Физические и химические методы получения 2D- систем.
31. Молекулярно-лучевая эпитаксия как способ создания наноструктур.
32. Методы осаждения из коллоидного раствора и электрофоретического осаждения для создания 2D наноструктур.
33. Получение тонких пленок по методу Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шефера.
34. Химическая сборка: молекулярное и ионное наслаждение, осаждения атомарных слоев.
35. Послойная самосборка противоположно заряженных полиэлектролитов.
36. Методы создания 3D-наноструктур. Получение фотонных кристаллов.
37. Использование биомолекул в синтезе наноструктур. Биомиметика.
38. Литографические способы создания наноструктур.
39. Нанопечатная литография. Мягкая литография.
40. Перьевая нанолитография. Коллоидная литография наносферами.
41. Малые кластеры углерода. Фуллерены – основные представители, строение, методы получения.
42. Химические свойства и применения фуллеренов.
43. Методы получения и выделения углеродных нанотрубок.
44. Модифицирование углеродных нанотрубок.
45. Хиральность и свойства углеродных нанотрубок. Применения углеродных нанотрубок.
46. Графен. Получение, свойства, применение.
47. Методы получения, структура, оптоэлектронные свойства и применения углеродных наноточек.
48. Наноалмазы: методы получения, строение, применение.
Детонационный синтез наноалмазов.
49. Кластеры металлов – определение, методы получения, стабилизация.
Магические и структурные кластеры.
50. Цитратный метод и метод Браста-Шиффрина для синтеза плазмонных наносфер металлов.
51. Особенности коллоидно-химического синтеза плазмонных наночастиц металлов анизотропной формы. Полиольный синтез нанокубов. Фотохимический синтез треугольных нанопластиин.
52. Препартивные методы синтеза наностержней золота и серебра.
53. Применение плазмонных наночастиц металлов в оптоэлектронике, биомедицине и фотокатализе.
54. Высокотемпературный синтез полупроводниковых нанокристаллов.
55. Полупроводниковые нанокристаллы типа «ядро-оболочка»: синтез, свойства и применения.

56. Гидрофилизация поверхности полупроводниковых нанокристаллов $A^{II}B^{VI}$.
57. Люминесцентные свойства квантовых точек $A^{II}B^{VI}$.
58. Квантовые точки $A^{III}B^V$ – получение, области применения.
59. Применения полупроводниковых нанокристаллов: дисплейные технологии и источники света, фотовольтаика, биомедицина и фотокаталит.
60. Оптические свойства и применения фотонных кристаллов.
61. Метод динамического рассеяния света. Метод электрофоретического рассеяния света.
62. Методы оптической спектроскопии вnanoхимии: спектрофотометрия и спектрофлуориметрия.
63. Методы электронной микроскопии в nanoхимии

4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

4.1. Содержание учебного материала

Раздел 1 Нанотехнология как основное стратегическое направление развития человеческой деятельности в XXI веке. Проблемное поле нанохимии

Тема 1.1 Введение. Роль нанотехнологий в современном мире

Особенности нанопроблематики, ее связь с другими областями науки. Перспективы применения достижений нанотехнологии в материаловедении и производстве материалов, электронике и вычислительной технике, биологии и медицине, аeronавтике и космических исследованиях, энергетике и химической промышленности, охране окружающей среды и др. Естественные и искусственные нанотехнологии. Возможные экологические и социальные последствия применения нанотехнологий.

Тема 1.2 Нанохимия как наука

Этапы становления нанохимии как науки. Проблемное поле нанохимии. Объекты изучения нанохимии: кластеры, наночастицы, наноструктуры, структуры с квантово-размерным эффектом. Критерии классификации нанообъектов. Подходы к созданию наноматериалов. Особенности структурной организации нанообъектов. Уникальные свойства наноматериалов и причины их возникновения.

Раздел 2 Особые свойства вещества в наносостоянии

Тема 2.1 Внутренний размерный эффект и свойства наноматериалов

Причины возникновения размерных эффектов. Внутренний и внешний размерный эффект. Проявление внутреннего размерного эффекта в свойствах наноматериалов. Особенности структуры и механические свойства наноматериалов. Зависимость твердости наноматериалов от размера частиц. Закон Холла-Петча. Ротационное разупрочнение и сверхпластичность. Термодинамические особенности поведения наночастиц. Проблемы термодинамического описания наносистем. Термодинамика химических реакций с участием нанофаз. Фазовый размерный эффект. Классическая термодинамика с учетом вклада поверхностной энергии. Нанотермодинамика Хилла. Статистическая термодинамика наносистем. Химическая термодинамика супрамолекул (наттермодинамика Русанова). Квантово-механические методы описания наносистем. Теоретические модели плавления наночастиц. Влияние формы наночастиц на температуру плавления. Размерные эффекты в кинетике. Зависимость химической активности и реакционной способности вещества от размера и формы образующих его частиц. Размерный эффект и химические свойства кластеров и наночастиц. Роль состояния поверхности и поверхностных реакций в нанохимии. Наноразмерный катализ. Зависимость каталитических свойств кластеров от их строения и размера. Возможности молекулярного дизайна активных центров. Каталитические свойства наночастиц металлов и полупроводников.

Тема 2.2 Внешний размерный эффект и свойства наноматериалов

Условия возникновения внутреннего размерного эффекта. Особенности электронной структуры полупроводниковых нанокристаллов. Квантово-размерный эффект в полупроводниковых нанокристаллах. История открытия квантово-размерного эффекта. Размернозависимые оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов. Условия возникновения локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Размерный эффект и оптические свойства плазмонных наночастиц (наноплазмоника). Факторы, влияющие на спектральные характеристики плазмонных наночастиц. Размерный эффект и оптические свойства наночастиц с диэлектрическими Ми-резонансами. Оптический магнетизм. Изменение магнитных свойств наночастиц в зависимости от размера. Суперпарамагнетизм. Гигантское магнетосопротивление. Размерный эффект и электрические свойства наночастиц.

Раздел 3 Методы получения вещества в ультрадисперсном состоянии

Тема 3.1 Общие подходы к получению наноматериалов. Физические методы получения наноматериалов

Общее представление о термодинамике и кинетике процессов зародышеобразования и роста зародышей твердой фазы. Возможности управления структурой твердых тел при выращивании монокристаллов, пленок, порошков путем регулирования пересыщения (переохлаждения) в системе. Общие принципы выращивания монокристаллов, поликристаллических и эпитаксиальных пленок. Классификация методов синтеза наночастиц. Принципы снизу-вверх и сверху-вниз. Механические способы диспергирования. Физические методы, основанные на испарении и конденсации. Метод электрического взрыва проводников. Метод сушки вымораживанием и др.

Тема 3.2 Химические методы синтеза наноматериалов

Обзор наиболее распространенных химических методов синтеза твердофазных материалов. Возможности модификации этих методов для получения наночастиц. Механохимический синтез. Детонационный синтез. Криохимический синтез. Гидротермальный и сольваттермический синтез. Твердофазное восстановление, термическое разложение, химическое восстановление в жидкой фазе. Электрохимический синтез. Синтез в гетерофазных системах (в микроэмulsionях, обратных мицеллах, межфазный синтез). Синтез в полимерах и дендримерах. Радиационно-химические методы (радиолиз, импульсный радиолиз, фотолиз). Использование других видов излучения (СВЧ, ультразвук) в синтезе наночастиц. Золь-гель-метод и его модификации. Формирование наночастиц в ходе коллоидно-химического синтеза. Модель Ла-Мера. Принципы получения монодисперсных частиц. Методы обеспечения коллоидной устойчивости наночастиц. Возможности управления размером и формой наночастиц при использовании различных методов синтеза. Получение наногетерочастиц типа ядро-оболочка и полых наночастиц.

Раздел 4 Созданиеnanoструктур и ансамблей наночастиц. Самоорганизация

Тема 4.1 Методы создания одномерных и двумерных ансамблей наночастиц

Понятие о самосборке и самоорганизации. Простейшие способы создания ансамблей наночастиц (испарение капли, медленная дестабилизации коллоидных дисперсий и др.). Особенности формированияnanoструктур различной размерности (одно-, дву-, трехмерных). Создание одномерных nanoструктур (нанопроволоки, nanoстержни, нанотрубки). Темплатный синтез. Роль модификаторов роста при создании nanoструктур анизотропной формы. Механизм роста nanoструктур «пар-жидкость-кристалл». Создание двумерных nanoструктур. Молекулярно-лучевая эпитаксия. Особенности формирования эпитаксиальных nanoструктур. Метод осаждения наночастиц из коллоидного раствора. Самоорганизованные монослои. Методы Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шефера. Молекулярная самоорганизация и самосборка материалов. Понятие об иерархических структурах. Молекулярное и ионное наслаждение. Метод осаждения атомарных слоев на подложках и коллоидных наночастицах. Полиэлектролитные самоорганизованные монослои. Электрофоретическое осаждение наночастиц.

Тема 4.2 Трехмерные nanoструктуры. Использование биомолекул и литографических методов для создания nanoструктур

Самоорганизация в трехмерные структуры. Коллоидные кристаллы. Искусственные опалы. Использование биомолекул в синтезе nanoструктур. Биомиметика. Литографические методы создания nanoструктур. Электронно- и ионно-лучевая нанолитография. Применение методов фотолитографии для создания nanoструктур. Коллоидная литография наносферами. Нанопечатная литография. Мягкая литография. Перьевая нанолитография. Оптическая нанопечать.

Раздел 5 Нанохимия углерода

Тема 5.1 Кластеры углерода, фуллерены, углеродные нанотрубки и их производные: синтез, свойства и применения

Малые кластеры углерода, кремния и бора. Фуллерены, история открытия, способы получения и разделения. Физические и химические свойства фуллеренов, проблема стабильности малых фуллеренов. Фуллероиды. Фуллериды. Экзо- и эндоэдральные фуллерены. Нековалентная модификация фуллеренов. Получение и основные перспективы использования производных фуллеренов. Углеродные нанотрубки, особенности строения, однослойные и многослойные нанотрубки. Взаимосвязь хиральности углеродных нанотрубок и их физических свойств. Основные способы получения и очистки углеродных нанотрубок. Химические свойства углеродных нанотрубок. Модификация углеродных нанотрубок (заполнение внутренних полостей, внедрение атомов и молекул в многослойные трубы, прививка функциональных групп к поверхности трубок). Углеродные нанотрубки как матрицы. Создание ансамблей из углеродных нанотрубок.

Тема 5.2 Графен, углеродные наноточки и наноалмазы: синтез, свойства и применения

Графен и его связь с другими углеродными наноматериалами. Основные методы получения, свойства и применения графена и его производных. Классификация углеродных наноточек по составу, структуре и природе люминесцентных свойств. Методы получения углеродных наноточек. Квантово-размерный эффект в графеновых наноточках и его проявление в оптических свойствах. Оптические свойства аморфных углеродных наноточек. Влияние поверхностных состояний на оптические свойства углеродных наноточек. Применения углеродных наноточек. Адамантоиды. Ультрадисперсные алмазы. Основные методы получения, свойства и применения наноалмазов.

Раздел 6 Нанохимия металлов

Тема 6.1 Синтез, свойства и применения кластеров и наночастиц металлов

Особенности криосинтеза кластеров металлов. Свойства и применения кластеров металлов. Роль низкотемпературных реакций в стабилизации атомов и малых кластеров металлов в изучении необычных химических реакций с их участием. Свойства кластеров и наночастиц металлов различных групп Периодической системы. Методы направленного синтеза и стабилизации наночастиц металлов с заданными морфологией и размером. Способы регулирования размера и формы плазмонных наночастиц металлов при использовании различных методов синтеза. Получение наночастиц металлов анизотропной формы, частиц ядро-оболочка. Ансамбли наночастиц металлов. Колориметрические биосенсоры на основе плазмонных наночастиц металлов. Усиление сигнала в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния с помощью плазмонных наноматериалов. Использование плазмонных наночастиц в фотокатализе и фотоэлектрокатализе. Применение плазмонных наночастиц в биомедицине иnanoфотонике.

Раздел 7 Нанохимия полупроводников

Тема 7.1 Получение и оптоэлектронные свойства квантово-размерных полупроводниковых нанокристаллов

Способы получения и особые свойства квантово-размерных полупроводниковых наночастиц. Ключевые направления развития методов синтеза квантово-размерных полупроводниковых наночастиц (синтез с использованием в качестве стабилизаторов тиолов, TOP – ТОРО синтез, получение наногетерочастиц ядро-оболочка; слоистых сферических частиц – систем “Quantum Dot Quantum Wells”). Особенности применения этих подходов при синтезе наночастиц полупроводников различных классов. Элементарные полупроводники (кремний и германий). Оксидные и халькогенидные системы. Управление структурными и оптическими свойствами полупроводниковых нанокристаллов методами коллоидно-химического синтеза. Методы получения и оптоэлектронные свойства квантово-размерных нанокристаллов анизотропной формы. Квантово-размерные полупроводниковые гетеронанокристаллы. Полупроводниковые нанокристаллы ядро-оболочка: синтез и оптоэлектронные свойства.

Тема 7.2 Применения полупроводниковых квантово-размерных нанокристаллов. Свойства и применения субмикронных полупроводниковых наночастиц

Применение полупроводниковых нанокристаллов в дисплейных технологиях и источниках света. Фотовольтаические устройства и солнечные батареи на основе квантовых полупроводниковых нанокристаллов. Квантовые полупроводниковые нанокристаллы в качестве флуоресцентных меток для высокочувствительного иммуноанализа. Фотокатализ и фотокаталитические системы на основе полупроводниковых наночастиц. Методы создания и применения ансамблей квантовых полупроводниковых нанокристаллов и гибридныхnanoструктур на их основе. Фотонные кристаллы: оптические свойства и применения. Фотонные чернила. Наноструктуры с оптическими диэлектрическими Ми-резонансами. Перспективы применения наночастиц полупроводников и nanoструктур на их основе.

Раздел 8 Методы исследования наноматериалов

Тема 8.1 Методы электронной и сканирующей зондовой микроскопии, методы с использованием рентгеновского излучения в нанохимии

Просвечивающая электронная микроскопия. Сканирующая электронная микроскопия. Сканирующая туннельная микроскопия. Атомно-силовая микроскопия. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Метод рентгеновской дифракции.

Тема 8.2 Оптические методы исследования в нанохимии

Спектрофотометрия в ультрафиолетовом-видимом диапазоне. Спектрофлуориметрия в режиме фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции. Время-разрешенная фотолюминесцентная спектроскопия. Методы оптической микроскопии. Метод динамического рассеяния света. Метод электрофоретического рассеяния света.

Раздел 9 Исследования по нанохимической проблематике, проводимые в Республике Беларусь и за рубежом. Экологический аспект нанотехнологии. Подведение итогов

Тема 9.1 Тенденции развития нанонауки и нанотехнологии в мире и в Республике Беларусь. Влияние наноматериалов на окружающую среду и здоровье человека

Современное состояние исследований по нанопроблематике. Мировые научные группы. Перспективы научных разработок в области нанотехнологий. Актуальные проблемы нанохимии. Основные направления исследований по нанопроблематике в Республике Беларусь. Научные организации и программы. Окислительно-восстановительные процессы в светочувствительных слоях на основе галогенидов серебра. Получение наноразмерных частиц металлов и материалов на их основе для различных применений. Наноструктурированные оксидные и гидроксидные системы. Катализаторы и газовые сенсоры, пленочные структуры, формируемые различными способами. Структуры с квантово-

размерными эффектами на основе халькогенидов металлов и др. Постановка проблемы и оценка рисков при использовании наночастиц и наносистем в различных областях человеческой деятельности, охрана труда в отраслях, использующих нанотехнологии. Воздействие наночастиц на окружающую среду и живые организмы. Нанотоксикология.

Тема 9.2 Подведение итогов

Основные термины, понятия и концепции нанохимии как науки. Размерные эффекты в нанохимии. Методы получения наноматериалов. Созданиеnanoструктур и ансамблей наночастиц. Нанохимия углерода. Нанохимия металлов. Нанохимия полупроводников. Методы исследования наноматериалов.

4.2. Рекомендуемая литература

Основная

1. Введение в нанохимию: учебное пособие для вузов / Л.Н. Блинов, И.Л. Перфилова, В.В. Полякова, А.В. Семенча, Н.И. Крылов – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2024. – 80 с.
2. Поленов Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: учебник для вузов / Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2023. – 180 с.

Дополнительная

1. Тарасевич, Ю.Г. Термодинамика наноразмерных систем: пособие / Ю. Г. Тарасевич. – Гродно : ГрГУ, 2022. – 49 с.
2. Сергеева, О.В. Введение в нанохимию: пособие для студ. хим. фак. / О.В. Сергеева, С.К. Рахманов. – Минск: БГУ, 2009. – 177 с.
3. Раков, Э.Г. Неорганические наноматериалы: учебное пособие / Э.Г. Раков. – 3-е изд. – Москва: Лаборатория знаний, 2020. – 480 с.
4. Лисичкин, Г.В. Химия поверхности неорганических наночастиц / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Оленин, И.И. Кулакова. – М.: Техносфера, 2020. – 380 с.
5. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Изд-во Московского ун-та, 2007. – 336 с.
6. Воробьева, Т.Н. Химия твердого тела: учебник / Т.Н. Воробьёва, А.И. Кулак, Т.В. Свиридова. – Минск: БГУ, 2011. – 320 с.
7. Старостин, В.В. Материалы и методы нанотехнологий: учеб. пособие / В.В. Старостин; под общ. ред. Л.Н. Патрикеева. – 2-е изд. - Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. – 431 с.
8. Дьячков, П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2020. – 488 с.
9. Наноструктуры в биомедицине / под ред. К. Гонсалес, К. Хальберштадт, К. Лоренсин, Л. Наир; пер. с англ. – 4-е изд., электрон. – М.: Лаборатория знаний, 2020. – 538 с.
10. Хартманн, У. Очарование нанотехнологии / У. Хартманн; пер. с нем. – 5-е изд. – Москва: Лаборатория знаний, 2021. – 176 с.
11. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы: учеб. пособие / А.А.

Елисеев, А.В. Лукашин; под ред. Ю.Д. Третьякова. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 452 с.

12. Витязь, П.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов: учеб. пособие для студ. технических ун-тов / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович. – Минск: Вышэйшая школа, 2010. – 302 с.

15. Артемьев, М.В. Новые неорганические соединения и материалы на основе микро- и наноразмерных частиц: получение, свойства, применение / М.В. Артемьев, А.И. Лесникович, О.А. Ивашкевич; БГУ. – Минск: БГУ, 2015. – 151 с.

16. Материалы и методы нанотехнологий: учеб. пособие / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 136 с.

17. Современные методы исследования конденсированных материалов: Курс лекций для студ. физич. и хим. фак. / В.Б. Оджаев, Д.В. Свиридов, И.А. Карпович, В.В. Понарядов; В авт.ред. – Мин.: БГУ, 2003. – 82 с.

18. Суздалев, И. П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – Изд. стер. – Москва: URSS: Либроком, 2019. – 589 с.

19. Власов, А.И. Электронная микроскопия : учеб. пособие / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 168 с.

20. Андреева, В.Д. Электронная микроскопия материалов: учеб. пособие / В.Д. Андреева, И.И. Горшков. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. – 139 с.

21. Морозова К. Н. Основы электронной микроскопии: учебное пособие для вузов. – 2-е изд. – М.: Юрайт, 2022. – 84 с.

22. Галлямов М.О. Методы оптической и электронной микроскопии: классический университетский учебник. – М.: МГУ, 2024. – 224 с.

23. Ozin, G.A. Nanochemistry. A chemical approach to nanomaterials / G.A. Ozin, A.C. Arsenault, L. Cademartiri. – RCS Publishing, 2023. – 874 p.

24. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications // D. Talapin [et al.] / Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110. – P. 389–458.

25. Present and future of surface-enhanced Raman scattering / J. Langer [et al.] // ACS Nano. 2020 – Vol. 14, № 1. – P. 28–117.

26. Amirjani, A. Plasmon-enhanced photocatalysis based on plasmonic nanoparticles for energy and environmental solutions: a review / A. Amirjani, N. B. Amlashi, Z. S. Ahmadiani // ACS Appl. Nano Mater. – 2023. – Vol. 6, № 11. – P. 9085–9123.

4.3. Электронные ресурсы

1. Образовательный портал химического факультета БГУ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=534#section-2>. – Дата доступа: 28.12.2025.

2. Электронная библиотека БГУ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://elib.bsu.by>. – Дата доступа: 28.12.2025.