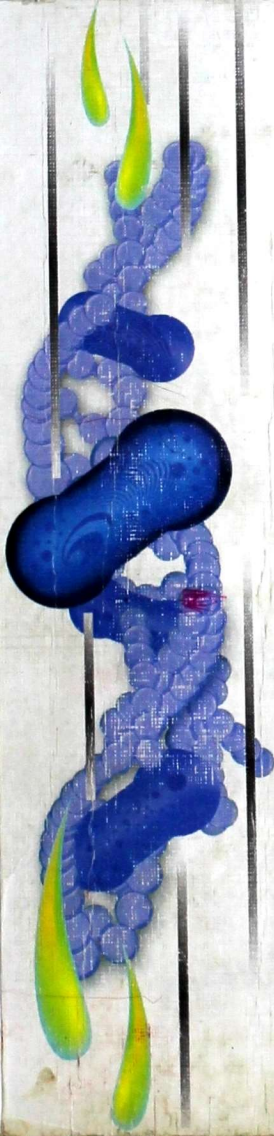


**Г. Б. Сергеев**

# **НАНОХИМИЯ**



**учебное пособие**



УДК 544.14(075.8)  
ББК 24.5я73-1  
С32

**Рецензенты:**

зав. кафедрой электрохимии, доктор химических наук,  
профессор *О. А. Петрий*;  
член-корр. РАН, доктор химических наук,  
профессор *И. В. Мелихов*.

**Сергеев Г. Б.**

С32 Нанохимия : учебное пособие / Г. Б. Сергеев. — 2-е изд. —  
М. : КДУ, 2007. — 336 с.: ил.

ISBN 978-5-98227-288-1

Нанохимия — область науки, связанная с получением и изучением физико-химических свойств частиц, имеющих размеры в несколько нанометров. Подобные частицы могут обладать высокой реакционной способностью в широком интервале температур. В книге на примере различных элементов показано, что исследования в области нанохимии открывают новые возможности синтеза веществ и наноматериалов с неизвестными свойствами. Основное внимание уделено специфике получения и химическим превращениям атомов, кластеров и наночастиц металлов. Специальные разделы посвящены углероду и работам по криохимии атомов и наночастиц металлов. В отдельных главах рассмотрены размерные эффекты в химии и перспективы развития нанохимии.

Книга предназначена для научных работников и преподавателей, развивающих конкретные области нанонауки, студентов и аспирантов, которые решили посвятить себя новой и перспективной науке XXI века.

УДК 544.14(075.8)  
ББК 24.5я73-1

© Сергеев Г. Б., 2007  
© Издательство КДУ, 2007

ISBN 978-5-98227-288-1

# Оглавление

|   |           |
|---|-----------|
| Предисловие .....   | 6         |
| Введение .....  | 8         |
| <b>Глава 1. Общая характеристика проблемы<br/>и некоторые определения .....</b> | <b>11</b> |
| <b>Глава 2. Получение и стабилизация наночастиц .....</b>                       | <b>21</b> |
| 2.1. Химическое восстановление .....  | 23        |
| 2.2. Реакции в мицеллах, эмульсиях и дендримерах.....                           | 28        |
| 2.3. Фото- и радиационно-химическое<br>восстановление .....                     | 34        |
| 2.4. Криохимический синтез .....  | 40        |
| 2.5. Физические методы.....   | 53        |
| 2.6. Частицы разной формы и пленки .....  | 56        |
| <b>Глава 3. Методы исследования .....</b>                                       | <b>62</b> |
| 3.1. Электронная микроскопия .....  | 63        |
| Просвечивающая электронная микроскопия.....                                     | 63        |
| Сканирующая электронная микроскопия.....  | 64        |
| 3.2. Зондовая микроскопия.....  | 65        |
| 3.3. Дифракционные методы .....   | 69        |
| Рентгенография.....   | 69        |
| Дифракция нейтронов .....   | 70        |
| 3.4. Другие методы.....   | 71        |
| Расширенная адсорбция рентгеновских лучей ...                                   | 71        |
| Рентгенофлуоресцентная спектроскопия.....                                       | 71        |
| Масс-спектрометрия .....  | 71        |
| Фотоэлектронная спектроскопия.....  | 72        |
| 3.5. Сравнительные возможности методов<br>анализа элементов.....                | 72        |
| <b>Глава 4. Криохимия атомов и наночастиц металлов.....</b>                     | <b>76</b> |
| 4.1. Реакции частиц магния .....  | 76        |
| Реакции Гриньяра.....   | 77        |
| Активация малых молекул .....   | 81        |
| Взрывные реакции .....  | 84        |

|  |            |
|--|------------|
| 4.2. Серебро и другие металлы .....  | 89         |
| Стабилизация полимерами.....   | 90         |
| Стабилизация мезогенами .....  | 101        |
| 4.3. Реакции редкоземельных элементов.....                                     | 107        |
| 4.4. Активность, селективность и размерные<br>эффекты .....                    | 115        |
| Реакции при сверхнизких температурах .....                                     | 115        |
| Реакции частиц серебра разного размера<br>и формы.....                         | 128        |
| 4.5. Теоретические методы исследования.....                                    | 133        |
| Общие замечания .....  | 133        |
| Моделирование структуры смешанных<br>частиц металлов .....                     | 136        |
| Моделирование свойств соединений<br>внедрения .....                            | 140        |
| Моделирование структурных элементов<br>металлоорганических соконденсатов ..... | 144        |
| <b>Глава 5. Химические нанореакторы.....</b>                                   | <b>151</b> |
| 5.1. Общие замечания .....   | 151        |
| 5.2. Щелочные и щелочно-земельные элементы .....                               | 157        |
| 5.3. Переходные металлы III–VII групп<br>периодической системы .....           | 168        |
| 5.4. Элементы VIII группы периодической системы .....                          | 182        |
| 5.5. Подгруппы меди и цинка .....  | 196        |
| 5.6. Подгруппа бора и мышьяка.....   | 204        |
| 5.7. Ансамбли с участием наночастиц.....                                       | 208        |
| <b>Глава 6. Группа углерода.....</b>   | <b>216</b> |
| 6.1. Маленькие частицы углерода и кремния .....                                | 216        |
| 6.2. Фуллерены.....  | 217        |
| 6.3. Углеродные нанотрубки.....  | 220        |
| Заполнение внутренних полостей.....  | 222        |
| Прививка функциональных групп.   |            |
| Трубки как матрицы .....   | 223        |
| Внедрение атомов и молекул в многослойные<br>трубки .....                      | 225        |
| <b>Глава 7. Размерные эффекты в нанохимии.....</b>                             | <b>227</b> |
| 7.1. Модели реакций атомов металлов в матрицах.....                            | 227        |

|  |            |
|--|------------|
| 7.2. Температура плавления.....  | 230        |
| 7.3. Оптические спектры.....   | 234        |
| 7.4. Кинетические особенности химических<br>процессов на поверхности наночастиц..... | 243        |
| 7.5. О некоторых термодинамических<br>особенностях наночастиц .....                  | 246        |
| <b>Глава 8. Наночастицы в науке и технике.....</b>                                   | <b>251</b> |
| 8.1. Катализ на наночастицах.....  | 251        |
| 8.2. Реакции оксидов .....   | 264        |
| 8.3. Полупроводники и сенсоры .....  | 268        |
| 8.4. Фотохимия и нанопотоника .....  | 281        |
| 8.5. Углеродные нанотрубки.....  | 284        |
| 8.6. Наночастицы в биологии и медицине .....   | 289        |
| Заключение .....   | 298        |
| Список литературы .....  | 307        |

## *Предисловие*

Мировым сообществом ученых развитие нанотехнологий признано самым перспективным направлением XXI в. Сформировалась новая междисциплинарная область — нанонаука, рассматриваемая как совокупность знаний о фундаментальных свойствах вещества в нанометровом масштабе. Ее результаты реализуются в нанотехнологии путем создания новых материалов, функциональных структур и устройств, использующих атомный, молекулярный и нанометровый уровни. В настоящее время одним из основных направлений нанонауки становится нанохимия.

В области нанохимии опубликовано большое количество оригинальных научных статей, особенно в зарубежных журналах. Однако обобщающая научная и особенно учебная литература практически отсутствует. В значительной степени это объясняется тем, что нанохимия — новая область, где пока еще четко не сформулированы решаемые проблемы, не определены объекты и методы исследования. Другая причина — быстрое, практически экспоненциальное развитие нанохимии, которое приводит к обнаружению необычных явлений, не укладывающихся в традиционные представления. Новые факты требуют времени для их осознания и понимания.

Отмеченные особенности развития нанохимии нашли отражение и в предлагаемой книге. Обычно в учебных пособиях каждая глава завершается кратким перечнем известных монографий и учебных пособий. В данной работе ограничиться небольшим списком достаточно сложно, а скорее и не нужно. Литература, приведенная к каждой главе, предоставляет читателю возможность самому выделить наиболее интересный материал.

Основное содержание пособия составляет материал монографии «Нанохимия», которая в первом издании содержит 606 ссылок на оригинальные работы. Подготовлено к печати второе, дополненное издание, где уже 926 ссылок и использованы работы, опубликованные в последние 3–4 года. Читатели, интересующиеся источниками

по отдельным приведенным в пособии результатам, смогут найти их в монографии «Нанохимия». При написании пособия наряду с оригинальной литературой нашли отражение и материалы лекций, прочитанных автором студентам химического факультета и факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Книга представляет интерес для тех, кто хочет ознакомиться с основами нового направления, в котором тесно переплелись элементы физики, химии, материаловедения. Она будет полезна научным сотрудникам и преподавателям, развивающим различные аспекты нанонауки в конкретных областях, а также студентам и аспирантам, которые захотят посвятить себя этой новой и перспективной области.

Автор признателен рецензентам — профессору О. А. Петрию и член-корреспонденту РАН, профессору И. В. Мелихову, а также своим ученикам и коллегам по лаборатории химии низких температур, с которыми выполнены вошедшие в пособие исследования. Особая благодарность В. Е. Боченкову и А. В. Власову за большую помощь при подготовке рукописи к печати.

## Введение

В последнее время в химии формируются тенденции перехода от исследований в «обычных» условиях (температуры, близкие к 300 К, нормальные концентрации и атмосферное давление) к синтезам в условиях с приставкой «сверх». Это химические превращения при сверхвысоких энергиях и сверхнизких температурах, сверхвысоких давлениях и сверхвысоком вакууме, при сверхнизких концентрациях и с участием сверхмалых или маломасштабных частиц.

Частицы нанометровых размеров начали привлекать внимание исследователей разных областей науки в последние 15–20 лет. Более активно это направление стало развиваться с 90-х гг. XX в., когда состоялись первые международные конференции по наноматериалам и появились первые специализированные научные журналы. В настоящее время разделы «наночастицы», «нанокластеры», «нанокompозиты», «нанотехнологии» входят как самостоятельные или составные части в программы учебных курсов, отечественных и международных конгрессов, конференций и симпозиумов.

Предлагаемое читателю пособие является одной из первых попыток рассмотреть и систематизировать работы в новой быстро развивающейся области — нанохимии. Термин «нанохимия» в реферируемой литературе появился лишь в конце 90-х гг. XX в. Как и любое научное направление, нанохимия имеет свой предмет, объекты и методы исследования, анализ которых составляет основное содержание данной книги.

Современные тенденции изучения наноразмерных частиц в физике, химии и биологии позволяют утверждать, что и наука, и технологии XXI в. будут иметь наноразмерный, ангстремный характер ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ). Интерес химиков к наночастицам обусловлен целым рядом причин. Главная состоит в том, что исследования наночастиц различных элементов периодической системы открывают новые явления в химии, которые невозможно описать на основе известных закономерностей. Особого внимания заслуживают



частицы размером меньше одного нанометра. Это связано с тем, что подобные образования, например металлов, содержат около 10 атомов, которые формируют поверхностную частицу, не имеющую объема и обладающую высокой химической активностью. В то же время известно, что химические свойства и активность частицы можно изменить добавлением одного атома или молекулы. Выявление особенностей влияния размера или количества атомов в частице на физико-химические свойства и реакционную способность представляет собой одну из фундаментальных проблем современной химии.

Физико-химические свойства и реакции небольших частиц в газовой фазе, а в последнее время также в твердой и жидкой фазах начинают описывать количеством атомов или молекул, а не размером в нанометрах. Определенное значение может иметь и шкала атомно-молекулярных диаметров, в которой наибольший интерес представляют частицы размером 1–100 атомно-молекулярных диаметров. В области подобных размеров особенно часто наблюдаются различные эффекты, когда химические свойства зависят от числа атомов в частице.

Полученный экспериментальный материал позволяет определить нанохимию как область, исследующую получение, свойства и реакционную способность частиц и сформированных из них ансамблей, которые по крайней мере в одном измерении имеют размер менее 10 нм. Величина в 10 нм, естественно, имеет условное значение, но ее введение подчеркивает проблемную ориентацию нанохимии. Кроме того, размер в 10 нм и предложенное определение позволяют рассматривать в нанохимии одно-, двух- и трехмерные объекты типа пленок, проводов и трубок. При этом ограничивается возможность относить к нанохимии частицы размером более 10 нм. Частицы с размерами, близкими к 100 нм, следует рассматривать как ультрадисперсные, а получаемые на их основе материалы — как микроскопические.

В настоящее время в нанохимии идет накопление экспериментального материала, развивается его теоретическая интерпретация. Необычные химические свойства частиц, состоящих из нескольких единиц или десятков атомов, требуют серьезной модификации представлений, развитых для систем, включающих тысячи и миллионы атомов. Исследования в области нанохимии открывают перспективы

формирования новых парадигм синтеза веществ с необычными, ранее неизвестными свойствами.

Пособие может рассматриваться, с одной стороны, как введение в новую область химии, с другой — как своеобразный путеводитель по обширному материалу в области химии наночастиц.

Главное внимание в книге уделено специфике получения и химическим превращениям атомов, кластеров и наночастиц металлов различных групп периодической системы. В отдельной главе рассматриваются наночастицы на основе углерода. Формирование металлического ядра, кластеров и наночастиц металлов, как правило, начинается с атомов. Для понимания подобных процессов необходимо иметь информацию о химических свойствах атомов, поэтому некоторые реакции с их участием также нашли отражение в книге. Методы получения, стабилизации и исследования наночастиц излагаются относительно кратко. Проанализированы многокомпонентные системы, гибридные и пленочные материалы с разными химическими свойствами. Много внимания уделено размерным эффектам в химии, связанным с качественными изменениями физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице и происходящим в интервале меньше 10 нм. Кратко охарактеризованы полуэмпирические и неэмпирические квантово-химические подходы к теоретическому описанию свойств наночастиц. Отдельная глава посвящена работам по криохимии атомов и наночастиц металлов. Эта область нанохимии развивается автором, его учениками и коллегами в содружестве с отечественными и зарубежными учеными. В специальную главу выделен материал, посвященный применению наночастиц в науке и технике, а также созданных на их основе материалов. Обсуждены проблемы и перспективы развития нанохимии и нанотехнологии, использования наночастиц в биологии и медицине.

# Глава 1

## Общая характеристика проблемы и некоторые определения

В настоящее время мы являемся свидетелями формирования и развития новой междисциплинарной области знаний — нанонауки, развитие которой нельзя связывать только с уменьшением размеров исследуемых объектов. Фактически нанонаука находится на пересечении физики, химии и биологии и сочетает в себе представления, направленные на создание новых фундаментальных знаний. На многих объектах в физике, химии и биологии показано, что переход от макрообъектов к частицам размером 1–10 нм приводит к качественным изменениям физико-химических свойств отдельных соединений и получаемых на их основе систем.

Историческое становление и развитие отдельных фундаментальных направлений нанонауки и перспективы их применения в различных областях нанотехнологии рассмотрены в работах [1–4]. В работе [4] приведено большое количество ссылок на монографии и статьи отечественных ученых, которые оказали влияние на формирование исследований маломасштабных частиц и материалов. Определенным признанием этого вклада явилось присуждение Ж. И. Алферову в 2000 г. Нобелевской премии за работы по полупроводниковым гетероструктурам.

Развитие нанонауки в последние 10–15 лет связано прежде всего с разработкой новых способов получения, изучения и модификации наночастиц и наноструктур. Перспективное и углубленное рассмотрение таких проблем определяется нанохимией. В свою очередь, сама нанохимия имеет два важных аспекта. Один из них связан с пониманием особенностей химических свойств и реакционной способности частиц, состоящих из небольшого числа атомов, изучение которых закладывает ее новые фундаментальные основы. Другой аспект состоит в применении нанохимии для получения, модификации, стабилизации изолированных наночастиц и направленной самосборки их в более сложные наноструктуры. Основное внимание при этом должно обращаться на изменение свойств получаемых

структур в результате регулирования размера и формы исходных наночастиц. )

Некоторые результаты последних лет в указанных направлениях отражены в обзорах и монографиях [5–13]. Проблемам нанохимии посвящен специальный выпуск «Вестника Московского университета» [14]. Зависимость физико-химических свойств от размера частицы рассматривалась на примере оптических спектров, магнитных свойств, термодинамики, электрохимии, электропроводности и транспорта электронов. Различные формы уравнений, описывающих на основе модели капли зависимость физических свойств от размера частицы, приведены в работе [15].

Нанохимия находится в стадии быстрого развития, поэтому при ее изучении постоянно возникают вопросы, связанные с понятиями и терминами. Четкие различия между терминами «кластер», «наночастица» и «квантовая точка» пока не сформулированы. Термин «кластер» чаще используется для частиц, содержащих небольшое число атомов, термин «наночастицы» — для более крупных агрегатов атомов и распространен для описания свойств металлов и углерода. Под понятием «квантовая точка» обычно подразумеваются частицы полупроводников и островков, где квантовые ограничения носителей зарядов или экситонов влияют на их свойства. Мы не будем акцентировать внимание на дефинициях и используем термины «кластер» и «наночастица» как равноправные.

В табл. 1 приведены определения наночастиц разных авторов. Классификация основана на размере частицы, количестве атомов в ней, а также на отношении поверхностных атомов к объемным. Определение, предложенное в работе [16] (табл. 1а), близко к рассматриваемому в монографии [17]. Важно отметить, что выделяемая область химии (табл. 1б) фактически относится к частицам размером менее 1 нм. Классификация в табл. 1, обозначенная буквой в, предложена в работе [18], а буквой з в работе [25].

Наночастицы и кластеры металлов — важное состояние конденсированной фазы. Подобные системы имеют много особенностей и не наблюдаемых ранее новых химических и физических свойств. Наночастицы можно рассматривать как промежуточные образования между атомами, с одной стороны, и твердым состоянием — с другой. Данные частицы обладают изменяемым набором свойств, зависящих от размера. Таким образом, наночастицы можно определить

Таблица 1

## Классификация частиц по размерам

| а                                      |   |   |   |
|--|---|---|---|
| Область I<br>Молекулярные<br>кластеры  | Область II<br>Кластеры<br>твердого тела             | Область III<br>Микро-<br>кристаллы            | Область IV<br>Частицы компактного<br>вещества |
| $N \leq 10$                            | $10^2 \leq N \leq 10^3$                             | $10^3 \leq N \leq 10^4$                       | $N > 10^5$                                    |
| Поверхность<br>и объемы<br>неразличимы | Соотношение<br>поверхность/<br>объем<br>$\approx 1$ | Соотношение<br>поверхность/<br>объем<br>$< 1$ | Соотношение поверх-<br>ность/объем $\ll 1$    |

| б     |             |            |            |            |                      |                         |
|-------|-------------|------------|------------|------------|----------------------|-------------------------|
| Химия | Наночастицы |            |            |            | Физика твердого тела |                         |
| Атом  | $N = 10$    | $N = 10^2$ | $N = 10^3$ | $N = 10^4$ | $N = 10^6$           | Комплексное<br>вещество |

| в   |                                |                             |
|---|--------------------------------|-----------------------------|
| Сверхмалые кластеры                                 | Малые кластеры                 | Большие кластеры            |
| $2 < N \leq 20$                                     | $20 < N \leq 500$              | $500 < N \leq 10^7$         |
| $2R \leq 1,1$ нм                                    | $1,1$ нм $\leq 2R \leq 3,3$ нм | $3,3$ нм $\leq 2R \leq 100$ |
| Поверхностный<br>и внутренний объемы<br>неразделимы | $0,9 \geq N_s/N_v \geq 0,5$    | $0,5 \geq N_s/N_v$          |

| г                   |                        |        |        |        |        |                        |         |
|---------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|------------------------|---------|
| Химия атомов        | Нанохимия              |        |        |        |        | Химия твердого<br>тела |         |
|                     | Число атомов в частице |        |        |        |        |                        |         |
| Единичные<br>атомы  | 10                     | $10^2$ | $10^3$ | $10^4$ | $10^6$ | Компактное<br>вещество |         |
| диаметр частицы, нм | 1                      | 2      | 3      | 5      | 7      | 10                     | $> 100$ |

как объекты размером от 1 до 10 нм, состоящие из атомов одного или нескольких элементов. Можно предполагать, что это плотно упакованные частицы с произвольными формой и структурой. Изучение различных свойств обособленных наночастиц составляет одно из направлений нанонауки. Другое направление связано с изучением расположения атомов внутри структуры, формируемой из наночастиц. Относительная стабильность отдельных частей наноструктуры находится в зависимости от кинетических и термодинамических факторов. Следовательно, для наносистем характерно наличие различных флуктуаций.

Нанообъекты — как правило, многочастичные системы, и здесь также приходится сталкиваться с обилием терминов: «нанокристалл», «нанофаза», «наносистема», «наноструктура», «нанокомпозиты» и т. д. Основу всех названных объектов составляют индивидуальные, изолированные наночастицы. Например, наноструктуру можно определить как совокупность наночастиц определенного размера с наличием функциональных связей. Подобные системы, обладающие ограниченным объемом, в процессе их взаимодействия с другими химическими веществами можно классифицировать как своего рода нанореакторы. Нанокомпозиты — это объекты, где наночастицы упакованы вместе в макроскопический образец, в котором межчастичные взаимодействия становятся сильными и маскируют свойства изолированных частиц. Для каждого вида взаимодействий необходимо знать, как изменяются свойства материала в зависимости от размеров объекта. Следует отметить, что с уменьшением размера частицы понятие фазы выражено менее четко: границы между гомогенной и гетерогенной фазами, между аморфным и кристаллическим состояниями вещества определить трудно. Обычные химические представления, включающие понятия «состав — свойства», «структура — функция», дополняются в настоящее время терминами «размер» и «самоорганизация», что вызвано обнаружением новых фактов и закономерностей. Тем не менее, несмотря на успехи в развитии нанохимии, пока невозможно ответить на вопрос о зависимости свойств, например, металла от размера частиц.

Наночастицы металлов размером менее 10 нм являются системами, обладающими избыточной энергией и высокой химической активностью. Частицы размером около 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, приводящие к образованию

наночастиц металлов, и в реакции с другими химическими соединениями, обуславливающие получение веществ с новыми свойствами. Запасенная энергия таких объектов определяется в первую очередь нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов, что может стать причиной возникновения необычных поверхностных явлений и реакций.

Образование наночастиц из атомов сопровождается двумя процессами: формированием металлических ядер разного размера и взаимодействием между частицами, которое способствует созданию из них ансамблей, представляющих наноструктуру.

Практически все методы синтеза наночастиц приводят к их получению в неравновесном метастабильном состоянии. С одной стороны, это осложняет их изучение и использование в нанотехнологии для создания стабильных устройств. С другой — неравновесность системы позволяет осуществлять необычные и трудно прогнозируемые новые химические превращения.

Установление связи между размером частицы и ее реакционной способностью — одна из наиболее важных проблем нанохимии. Для наночастиц металлов принято различать два типа размерных эффектов [19]. Один — собственный, или внутренний, обусловленный специфическими изменениями в поверхностных, объемных и химических свойствах частицы. Другой — так называемый внешний, являющийся размерно-зависимым ответом на внешнее действие сил, которое не связано с внутренним эффектом.

Специфические размерные эффекты наиболее ярко проявляются в малых частицах и особенно характерны для нанохимии, где преобладают нерегулярные зависимости свойств от размера. Зависимость активности от размера частиц, участвующих в реакции, может быть обусловлена изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбируемым реагентом, корреляцией между геометрической структурой и структурой электронной оболочки, симметрией граничных орбиталей металлической частицы относительно орбиталей адсорбируемой молекулы.

Нанохимия, как уже отмечалось, исследует получение и химические свойства частиц и объектов, в которых размер хотя бы в одном направлении менее 10 нм. Наиболее интересные превращения связаны с областью 1 нм. Выявление закономерностей, управляющих активностью частиц размером 1 нм и меньше, — одна из основных

проблем современной нанохимии. Число частиц — более фундаментальная величина, чем их радиус.

Зависимость химической активности от размера реагирующих частиц объясняется тем, что свойства индивидуальных атомов элементов и формируемых из атомов кластеров и наночастиц отличаются от свойств аналогичных макрочастиц. В первом приближении для понимания и анализа химических размерно-зависимых свойств можно сравнивать реакционную способность компактных веществ, наночастиц и атомно-молекулярных кластеров. Границы между размерами подобных образований изменяются для каждого элемента и должны рассматриваться по отдельности.

В нанохимии взаимодействие каждой частицы с окружающей средой имеет свою специфику. В исследовании фундаментальных свойств таких частиц особое внимание необходимо уделять качественному изменению свойств частицы в зависимости от ее размера. Кроме того, свойства изолированных наночастиц обладают значительным статистическим разбросом, который изменяется во времени и нуждается в специальном изучении.

Внутренний размерный эффект в химии может возникать при изменении структуры частицы и увеличении локализации электронов под влиянием поверхности. Свойства поверхности воздействуют на стабилизацию частиц и их реакционную способность. Для небольшого числа атомов реагентов, адсорбированных на поверхности, химическая реакция не может рассматриваться в бесконечном объеме из-за сопоставимости размеров поверхности наночастиц и реагентов.

Кинетика реакций в маломасштабных системах с ограниченной геометрией отличается от классической, которая не учитывает флуктуаций концентрации реагирующих частиц. Образованиям с небольшим числом взаимодействующих молекул свойственны относительно большие колебания количества реагентов, что приводит к несовпадению во времени изменений концентрации реагентов на поверхности различных по размерам наночастиц и, как следствие, к их разной реакционной способности. Описание кинетики в подобных системах основано на стохастическом подходе [20], который учитывает статистические флуктуации в количестве реагирующих частиц. Для описания кинетики процессов на поверхности наночастиц используется также метод Монте-Карло [21].



В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и их доля увеличивается с уменьшением размера частиц. Соответственно, возрастает и вклад поверхностных атомов в энергию системы. Отсюда возникает ряд термодинамических следствий, например зависимость от размера температуры плавления  $T_{пл}$  наночастиц. С размером, влияющим на реакционную способность, связаны и такие свойства частиц, как изменение температуры полиморфных превращений, повышение растворимости, сдвиг химического равновесия.

Эксперименты и теоретические исследования термодинамики малых частиц позволяют утверждать, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Размер частицы можно рассматривать как своеобразный эквивалент температуры, и для наномасштабных частиц возможны реакции, в которые не вступают вещества, находящиеся в компактном состоянии. Установлено также, что изменение размера нанокристалла металла управляет переходом металл – неметалл. Это явление имеет место при размере частиц диаметром не более 1–2 нм и тоже может отражаться на реакционной способности системы. На активность частиц влияют и межатомные расстояния. Теоретические оценки на примере частиц золота показывают, что среднее межатомное расстояние увеличивается с нуклеарностью частицы.

Как правило, высокая активность наночастиц металлов приводит к тому, что их существование в свободном виде, без взаимодействия с окружающей средой, возможно только в вакууме. На примере частиц серебра разного размера, однако, была установлена идентичность их оптических свойств в вакууме и после конденсации в среде аргона при низких температурах. Частицы серебра мягко осаждались в твердом аргоне. Спектры кластеров, содержащих от 10 до 20 атомов серебра, были аналогичны по своей структуре спектрам частиц, изолированных масс-спектрально в газовой фазе. На основании этих результатов сделан вывод, что процессы осаждения не оказывают влияния на форму и геометрию кластеров. Таким образом, оптические свойства и реакционную способность наночастиц металлов в газовой фазе и инертных матрицах можно сопоставлять.

Иная картина будет наблюдаться при получении наночастиц в жидкой фазе или на поверхности твердых тел. В жидкой фазе процесс формирования из атомов металлического ядра частиц разного

размера будет сопровождаться их взаимодействием с окружающей средой. Конкуренция этих двух процессов зависит от многих факторов. Кроме физико-химических свойств атомов металла, реакционной способности и стабилизирующих свойств лигандов среды имеют значение температура и соотношение реагентов. Взаимодействие с твердой поверхностью атомов и кластеров металла — достаточно сложное явление. Процесс зависит от свойств поверхности (гладкая у монокристаллов и шероховатая и развитая у различных адсорбентов) и энергии осаждаемых частиц.

Как уже отмечалось, ключевая проблема нанохимии — установление влияния размера частиц на их химическую активность. На основании известного экспериментального материала можно сформулировать определение: 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 [22].

Размер получаемых наночастиц металлов трудно регулировать и воспроизводить, зачастую он определяется способом синтеза. Эти сложности ограничивают возможности анализа влияния размера частицы на ее реакционную способность. В последнее время такие реакции наиболее активно исследуются в газовой фазе, где эксперименты обычно сочетаются с теоретическим анализом результатов.

Изменение химических и физических свойств наночастиц металлов, образуемых из атомов, свидетельствует об их определенной периодичности в зависимости от числа атомов в частице, формы и способа организации. В этой связи, по аналогии с периодической таблицей Д. И. Менделеева, предпринимаются попытки создать электронные и геометрические таблицы кластеров и наночастиц металлов. На примере атомов натрия показано, что частицы  $\text{Na}_3$ ,  $\text{Na}_9$  и  $\text{Na}_{19}$  являются одновалентными, а галогеноподобные кластеры  $\text{Na}_7$  и  $\text{Na}_{17}$  обладают повышенной активностью. Наименьшую активность имеют частицы с закрытыми электронными оболочками  $\text{Na}_2$ ,  $\text{Na}_8$ ,  $\text{Na}_{18}$ ,  $\text{Na}_{20}$  [23]. Приведенная аналогия для небольших кластеров, когда изменение свойств определяется электронной структурой, позволяет ожидать в реакциях с подобными частицами возникновение новых химических явлений.

Для кластеров натрия, содержащих несколько тысяч атомов, также обнаружено явление периодичности в стабильности частиц. При

наличии в частице более 1500 атомов Na преобладает геометрическая упаковка в закрытые оболочки, подобные инертным газам.

В работе [23] отмечено, что размер частиц, содержащих десятки тысяч атомов, может по-разному влиять на их активность. В первом случае определяющее значение имеет электронная структура каждого кластера, во втором — строение геометрической оболочки частицы. В реальных частицах электронная и геометрическая структуры связаны, и рассмотрение их влияния по отдельности не всегда возможно.

С проблемой установления зависимости химических свойств от размера участвующих в реакции частиц тесно связано выявление закономерностей образования наномасштабных твердых фаз в процессах кристаллизации. При взаимодействии атомов в газовой, жидкой фазе или при соударении с поверхностью вначале образуются небольшие кластеры, которые могут укрупняться и превращаться в нанокристалл. В жидкой фазе такие образования сопровождаются кристаллизацией и приводят к формированию твердой фазы. Проведено качественное и количественное исследование особенностей образования наноразмерных фаз в процессах быстрой кристаллизации [24]. В нанохимии частиц металлов, состоящих из небольшого числа атомов, отсутствует четкая граница между фазами и недостаточно развиты представления о том, сколько атомов того или иного элемента необходимо для самопроизвольного возникновения кристаллического зародыша, инициирующего образование наноструктуры.

В нанохимии при исследовании влияния частицы элемента на его свойства большое значение имеют поверхность, на которой находится частица, и природа стабилизирующего лиганда. Один подход к решению проблемы связан с определением энергии симметрии высшей занятой молекулярной орбитали и/или низшей незанятой молекулярной орбитали в зависимости от размера частицы. Другой подход основан на изучении морфологии наночастицы, при которой достигаются оптимальные условия реакции.

В настоящее время нанохимия одних элементов периодической системы изучена достаточно детально, других — лишь фрагментарно.

По нашему мнению, в ближайшие 5–10 лет значение нанохимии в развитии нанотехнологий будет возрастать, поэтому в последующих главах будут подробно рассмотрены получение, химические свойства и реакционная способность атомов, кластеров и наночастиц различных элементов периодической системы.

### *Контрольные задания*

1. Приведите определение нанохимии и сформулируйте ее ключевые особенности.
2. Назовите сходство и различия классификации наночастиц разных авторов.
3. Перечислите основные направления нанохимии.
4. Назовите физико-химические особенности, связанные с уменьшением размера частицы.
5. Как проявляются внутренний и внешний размерные эффекты?
6. Сформулируйте особенности описания кинетики и термодинамики реакций с участием наночастиц.
7. Какие проблемы возникают при исследовании наночастиц?
8. Перечислите основные нанообъекты и приведите их определения.

## Глава 2

### *Получение и стабилизация наночастиц*

Атомы металлов обладают высокой химической активностью, которая сохраняется в образующихся из них димерах, тримерах, кластерах и наночастицах с большим числом атомов. Исследование таких частиц возможно с помощью различных стабилизаторов, поэтому вопросы получения наночастиц и процессы их стабилизации следует рассматривать в комплексе. Большинство элементов периодической системы составляют металлы, поэтому будут приводиться примеры на их основе.

Все методы синтеза наночастиц можно разделить на две большие группы. Первая объединяет способы, позволяющие получать и изучать наночастицы, но на основе этих методов трудно создавать новые материалы. Сюда можно отнести конденсацию при сверхнизких температурах, некоторые варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение.

Вторая группа включает методы, позволяющие на основе наночастиц получать наноматериалы и нанокомпозиты. Это в первую очередь различные варианты механохимического дробления, конденсация из газовой фазы, плазмохимические методы и др.

Такое разделение методов является относительно условным, но отражает еще одну их особенность: получение частиц путем укрупнения отдельных атомов, или подход «снизу», и различные варианты диспергирования и агрегации, или подход «сверху». Первый подход характерен в основном для химических методов получения наноразмерных частиц, второй — для физических методов. Наглядно оба подхода иллюстрирует рис. 1 [1]. Получение наночастиц путем укрупнения атомов позволяет рассматривать единичные атомы как нижнюю границу нанохимии. Верхняя граница определяется количеством атомов в кластере, при котором дальнейшее увеличение размера частицы не ведет к качественным изменениям химических свойств, и они аналогичны свойствам, например, компактного металла. Количество атомов, определяющих верхнюю границу, индивидуально для каждого элемента периодической системы. Принципиально важно, что структура наночастиц одних и тех же размеров, получаемых путем диспергирования и построения из атомов, может

различаться. При диспергировании компактных материалов до наноразмеров в получаемых частицах, как правило, сохраняется структура исходного образца. Частицы, образованные путем агрегации атомов, могут иметь другое пространственное расположение атомов, которое влияет на их электронную структуру. Например, у частиц размером в 2–4 нм можно наблюдать уменьшение постоянной решетки. Отмеченное обстоятельство поднимает вопрос об анализе на наноуровне закона постоянства химического состава.

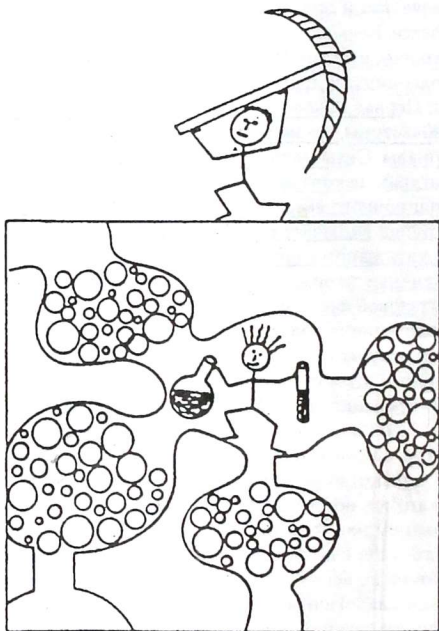


Рис. 1. Два подхода к получению наночастиц.  
Сравнение нанопизики и нанохимии

## 2.1. Химическое восстановление

В настоящее время интересы многих исследователей сосредоточены на разработке новых методов получения и стабилизации наночастиц металлов, прежде всего монодисперсных. Химическое восстановление широко распространено в жидкой фазе, водных и неводных средах. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, а восстановителей — алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот. Популярность данного метода объясняется его простотой и доступностью.

Для примера рассмотрим процесс получения частиц золота. Готовятся три раствора: а) золотохлористо-водородной кислоты в воде; б) карбоната натрия в воде; в) гипофосфита в диэтиловом эфире. Затем смесь трех растворов нагревается в течение часа до температуры 70 °С. В результате получаем частицы золота диаметром 2–5 нм. Недостаток метода — большое количество примесей в получаемой коллоидной системе наночастиц золота, которое можно уменьшить использованием в качестве восстановителя водорода.

Поведение металлической частицы в растворе в общем случае определяется разностью  $\Delta E = E - E_{\text{редокс}}$ , где  $E$  — равновесный окислительно-восстановительный потенциал частицы,  $E_{\text{редокс}}$  — 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. С этой точки зрения химическое восстановление осуществляется в термодинамически и кинетически нестабильных системах. Химическое восстановление является многофакторным процессом и зависит от подбора пары окислитель — восстановитель и их концентраций. Существенное влияние на процесс оказывают также температура, рН среды, диффузионные и сорбционные характеристики.

В последнее время широкое распространение получили процессы, в которых восстановитель одновременно выполняет и функции стабилизатора. К подобным соединениям относятся многие N—S-содержащие поверхностно-активные вещества, тиолы, соли нитратов и полимеры с функциональными группами.

Наиболее часто для восстановления ионов металла используют тетрагидробораты щелочных металлов ( $\text{MBH}_4$ ), которые осуществляют

восстановление в кислой, нейтральной и щелочной водной средах. Тетрагидроборатами щелочных металлов восстанавливается большинство катионов переходных и тяжелых металлов. Это связано с высоким редокс-потенциалом  $\text{MBH}_4$  (в щелочной среде это 1,24 В), в то время как стандартные редокс-потенциалы многих ионов металлов находятся в интервале  $-0,5 \text{ В} \leq -E \leq -1,0 \text{ В}$ . [2]. Установлено, что восстановление ионов металлов происходит с участием комплексов с мостиковыми связями  $\text{M} \dots \text{H} \dots \text{B}$ , образование которых способствует последующему переносу атома водорода и разрыву мостиковой связи, окислительно-восстановительному процессу и разрыву связи  $\text{B}-\text{H}$  с образованием  $\text{BH}_3$ . Полученный боран гидролизуеться или каталитически разлагается на поверхности частиц металлов.

Для получения наночастиц металлов в жидких средах в качестве восстановителей применяют гипофосфит гидразина и его производные [3]. Некоторые проблемы кинетики и механизма образования наночастиц металлов в жидкофазных окислительно-восстановительных реакциях проанализированы в книге [4]. В основу анализа положена аналогия с процессами кристаллизации и топохимическими реакциями термического разложения твердых веществ и реакций типа газ — твердое тело. При этом справедливо замечено, что к подобным аналогиям и результатам, получаемым при формальном описании кинетических зависимостей химического восстановления, необходимо относиться осторожно. Особенности кинетики и механизма сложных и многофакторных процессов, таких, как 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 механизм, тоже связанный с переносом электрона, но имеющий место при непосредственном участии поверхностного слоя растущей частицы металла. Подобный механизм назван электрохимическим [4].

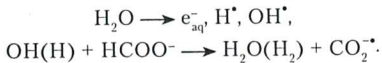
Сферические наночастицы серебра размером 3,3–4,8 нм можно синтезировать восстановлением азотнокислого серебра борогидридом натрия в присутствии четвертичных солей дисульфида аммония. В качестве стабилизатора используют дибромид бис-[(триметиламмонийдеканоиламино)этил] дисульфид. Полученные частицы характеризуются



интенсивным оптическим поглощением в области длин волн 400 нм, отвечающим плазмонному пику серебра, что свидетельствует о металлической природе частиц. Устойчивость частиц серебра зависит и от рН среды; при рН 5–9 в водной среде частицы стабильны в течение недели. Увеличение или уменьшение рН приводит к быстрой агрегации и осаждению частиц серебра. Влияние рН среды на устойчивость частицы золота выражено менее сильно, чем на частицы серебра.

Гибридные матрицы на основе полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами (ПАВ) использованы как наноструктурированные среды для восстановления различных солей платины борогидридом натрия и гидразином. При восстановлении  $\text{NaBH}_4$  в основном образуются небольшие частицы платины радиусом примерно 2–3 нм, а при восстановлении гидразином — размером около 40 нм.

При радиационно-химическом восстановлении ионов кобальта из водных растворов  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{HCOONa}$  получены сферические частицы кобальта диаметром 2–4 нм. В качестве стабилизатора применяют полиакрилат натрия с молекулярной массой 2100. При радиоллизе образуются сольватированные электроны  $e_{\text{aq}}^-$ , гидроксильный радикал, атом водорода и ион-радикалы  $\text{CO}_2^-$ :



Гидратированные электроны и ион-радикалы  $\text{CO}_2^-$  восстанавливают ионы  $\text{Co}^{2+}$ , при этом формируются наночастицы кобальта, имеющие максимум поглощения в области длин волн 200 нм. Указанные процессы происходят по автокаталитическому механизму.

При радиационно-химическом восстановлении ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в водных растворах  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ , содержащих изопропиловый спирт, в присутствии полиэтилена, полиакрилата и поливинилсульфата получены золи металла, содержащие сферические частицы диаметром 2–4 нм. Наночастицы никеля, легко окисляющиеся  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при взаимодействии с ионами серебра образуют довольно устойчивые наносистемы никель — серебро [5].

Синтез устойчивых наночастиц (средний размер 1–2 нм) платины, родия и рутения в органических средах осуществляется в результате нагревания соответствующих коллоидных гидроксидов металлов в этиленгликоле.

Описано получение монодисперсных частиц с использованием аморфного селена. Синтез проводили в этиленгликоле, восстанавливая гидразином селеновую кислоту. Получение частиц с регулируемой поверхностью основано на использовании переменной температуры от  $-10$  до  $+60$  °С. В этом интервале находится температура перехода аморфное — твердое состояние селена, регулирующего скорость внедрения в частицы селена частиц оксида железа [6].

Частицы серебра размером от 2 до 7 нм можно получить электрохимическим растворением металлического анода (пластина серебра) в апротонном растворе тетрабутиламмония бромида в ацетонитриле [7]. На этот процесс влияют такие характеристики, как плотность тока и природа катода. В неравновесных условиях при высоких плотностях тока могут образовываться частицы неправильной формы. С изменением плотности тока от  $-1,35$  до  $-6,90$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  диаметр частиц колеблется от  $6 \pm 0,7$  до  $1,7 \pm 0,4$  нм. При восстановлении ионов серебра, стабилизированных солью тетрабутиламмонийбромида, наблюдается образование наночастиц металла и их осаждение на катодах, в качестве которых используются платина и алюминий (рис. 2). При применении платиновых катодов образуются сферические наночастицы серебра. На катоде из алюминия формируются и осаждаются только пленки. Анализ оптических спектров наночастиц при их синтезе позволил сделать вывод о существовании автокаталитической стадии в этом процессе. Обнаружены также линейная зависимость полуширины пика поверхностного плазмона частицы от величины  $1/R$  ( $R$  — радиус частицы) и сдвиг полосы плазмона в сторону низких частот с уменьшением размера частицы. Современные проблемы наноэлектрохимии рассмотрены в обзоре [8].

Для получения наночастиц широко применяются органические растворители, выполняющие функции стабилизаторов. Такие растворители, или сурфактанты, имеют ключевое значение в синтезе наночастиц. Они связывают поверхность растущих кристаллов, образуют комплексы с атомными частицами в растворе, контролируют их реакционную способность и диффузию к поверхности формируемой частицы. Все указанные процессы зависят от температуры и таких величин, как поверхностная энергия нанокристалла, концентрация свободных частиц в растворе и их размеры, соотношение поверхности и объема частицы.

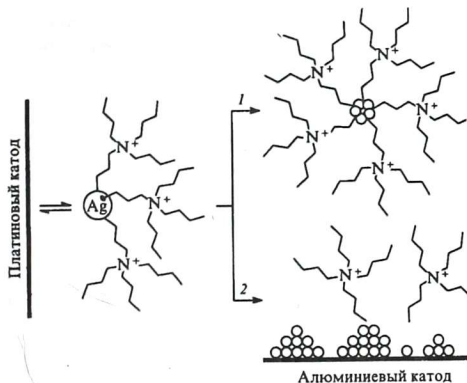


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая конкуренцию двух процессов:  
 1 — образование частиц серебра; 2 — осаждение частиц  
 и формирование пленки

Процессы формирования наночастиц различных размеров можно контролировать, регулируя перечисленные зависимости. На основе названных принципов получены различные наночастицы с относительно узким распределением — оксиды типа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; сплавы металлов —  $\text{CoPt}_3$ , а также полупроводниковые наночастицы, например  $\text{CdS}$  и  $\text{CdTe}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{InP}$  и германий.

Значительное внимание уделяется анизотропным свойствам и реакционной способности различных граней нанокристаллов, имеющих различную плотность атомов, полярность и число нескомпенсированных связей. Усилия исследователей направлены и на получение частиц различной формы. Наночастицы с контролируемой формой получены для диоксида титана, кобальта и никеля,  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$ .

Успешно развивается синтез структур типа ядро — оболочка, в частности для систем  $\text{CdSe/CdS}$ ,  $\text{CdTe/CdSe}$  и  $\text{CdSe/ZnTe}$ ,  $\text{FePt/Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pt/Co}$ .

Структуры типа ядро — оболочка во многих случаях формируются как симметричные системы. Возможно, однако, и образование

асимметричных гетерогенных структур. Подобные структуры получены на примере системы CdSe–CdS, где сферическое ядро CdSe сочетается со стержнеподобной оболочкой CdS. Перспективные приложения имеют гетеродимеры, комбинирующие в одном материале несколько свойств, например флюоресценцию и магнитное поведение. К таким системам относятся частицы CdS–FePt, имеющие размер около 7 нм. Удалось осуществить рост золота на концах четырехстручковых частиц CdSe [9].

Получение различных наночастиц сопровождается процессами стабилизации. Для предотвращения агрегации одна активная частица не должна касаться другой. Это достигается либо наличием одноименных зарядов, либо стерическим отталкиванием гидрофобных цепей стабилизатора. Найдено, что минимум между двумя частицами должен быть не меньше удвоенной длины молекул стабилизаторов.

## *2.2. Реакции в мицеллах, эмульсиях и дендримерах*

Для получения наночастиц металлов и их соединений используют мицеллы, эмульсии и дендримеры, которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать частицы определенных размеров. Наночастицы кристаллического висмута размером менее 10 нм получают восстановлением растворенных в воде солей висмута внутри обращенных мицелл на основе ди-зоокилсульфосукцината натрия (принятое обозначение — АОТ). Смешивание растворенного в изооктане АОТ с определенным количеством водного раствора  $\text{BiOClO}_4$  приводило к образованию обращенных мицелл. Мицеллярный раствор  $\text{NaBH}_4$  готовили аналогичным образом при таком же соотношении  $w = [\text{H}_2\text{O}] : [\text{АОТ}]$ . Оба раствора смешивали в атмосфере аргона. После перемешивания и выдерживания смеси в течение нескольких часов при комнатной температуре осаждались частицы висмута. Жидкую фазу удаляли в вакууме, а сухой остаток диспергировали в толуоле. Полученный описанным методом раствор темного цвета содержал, по данным методов порошковой рентгенографии и электронной микроскопии, частицы висмута размером  $3,2 \pm 0,35$  нм при  $w = 2$  и  $6,9 \pm 2,2$  нм при  $w = 3$ . Если для защиты от окисления кристаллических частиц висмута использовали полимеры, то размер частиц увеличивался до 20 нм.

В настоящее время ведутся активные поиски способов получения макромолекул, которые можно применять в качестве матриц для синтеза наночастиц. В подобных методах молекулы стабилизатора взаимодействуют с поверхностью металлической частицы и влияют на ее рост. Например, при восстановлении ионов двухвалентной меди в присутствии поли-N-винилпирролидона при температуре 11 °С образуются частицы диаметром  $7 \pm 1,5$  нм, а при температуре 30 °С размер частиц увеличивается до  $10 \pm 2$  нм [10]. Интересные результаты получены при изучении влияния температуры на устойчивость уже сформировавшихся наночастиц. Если частицы меди, образовавшиеся при 11 °С, нагреть до 30 °С, то защитная функция полимерной оболочки теряется; при этом увеличивается агрегация и ускоряется окисление частиц металла. К противоположному результату приводит понижение температуры системы, полученной при 30 °С, до 11 °С: агрегации частиц не происходит, их размер сохраняется неизменным, а устойчивость к окислению повышается. Конкуренция различных процессов, связанная с изменением температуры, отражается не только на устойчивости полученных частиц, но и на их распределении по размерам.

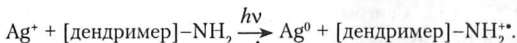
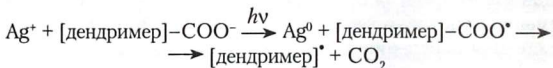
Предложен оригинальный метод использования полиэтилена высокого давления для стабилизации наночастиц металлов [11]. Полиэтилен имеет пустоты, в которых могут стабилизироваться наночастицы. Увеличения доступности пустот достигали диспергированием полимера в нагретом углеводородном масле. Молекулы масла проникают в глубь полимерных глобул и делают их более доступными для металлосодержащих соединений, при термодеструкции которых и образуются наночастицы металлов. Метод позволяет получать порошкообразные металлосодержащие полимеры. Концентрацию металла и состав наночастиц можно изменять в широких пределах.

В последнее время уделяется много внимания монодисперсным коллоидным частицам из полимерных материалов. Это связано с возможностями их применения в биосенсорах [12], нанофотонике, коллоидной литографии, в качестве пористых мембран и исходных материалов для структур полых и типа ядро — оболочка. Предложено также получение коллоидных организованных пористых структур на основе полистирола [13].

Большой интерес для узнавания биомолекул представляют и полимеры, нанесенные на поверхность. Разработан метод получения

монодисперсных полипиррольных нанопроволок диаметром 100 нм на основе использования нанопористых алюминиевых мембран и кремниевых нанотрубок в качестве темплатов. На стенках пор полимеризацией пиррола получали проволоки пиррола. Алюминиевую мембрану удаляли растворением в фосфорной кислоте, а кремниевые нанотрубки — раствором фтористого водорода [14].

Фотохимическим восстановлением ионов  $\text{Ag}^+$  в присутствии дендримеров с концевыми амино- и карбоксилатными группами синтезированы частицы серебра со средним размером  $\sim 7$  нм. Возможный механизм образования частиц приведен ниже:



Размер частиц можно контролировать, меняя природу дендримеров. В последнее время для стабилизации наночастиц металлов активно используются дендримеры на основе полиамидаминов и их различных модификаций. Дендримеры представляют собой сильно разветвленные макромолекулы, включающие центральное ядро, промежуточные повторяющиеся единицы и концевые функциональные группы. Это новый тип макромолекул, сочетающий высокие молекулярные массы и низкую вязкость растворов с наличием объемной формы и пространственной структуры. Дендримеры являются естественными нанореакторами, их размеры изменяются в пределах от 2 до 15 нм. Дендримеры с малым числом промежуточных звеньев существуют в «открытой» форме, а с большим количеством звеньев образуют сферические трехмерные структуры. Концевые группы дендримеров можно модифицировать гидроксильными, карбоксильными или углеводородными группами.

Пример использования дендримеров в качестве микрореакторов для синтеза наночастиц металлов приведен в работе [12]. Монодисперсные сферические полиамидаминные дендримеры проницаемы для низкомолекулярных реагентов. Добавление, например,  $\text{HAuCl}_4$  к водному раствору дендримера, содержащего первичные и третичные аминогруппы, приводит к появлению протонированного дендримера с  $\text{AuCl}_4^-$  в качестве противоиона. При восстановлении анионов

$\text{AuCl}_4^-$  борогидридом натрия образуются частицы золота размером 1–5 нм. Изменением соотношения концентраций противоионов  $\text{AuCl}_4^-$  и концевых аминогрупп  $D$  или диаметра (поколения) дендримера можно контролировать размер частиц. Восстановление ионов золота в дендримере девятого поколения (G.9) при значениях  $D = 1 : 4; 1 : 2$  и  $1 : 1$  приводило к появлению сферических частиц золота размером 2,5; 3,3 и 4 нм. При значении  $D = 1 : 1$  в дендримерах поколений G.6, G.7, G.8 и G.9 формировались частицы золота размером 2; 2,5; 3,2 и 4 нм. Восстановлением солей золота и серебра в присутствии модифицированных дендримеров получены частицы со средним диаметром 2–6 нм. Спектральным методом установлен автокаталитический характер реакции.

Взаимодействие дендримера четвертой генерации  $\text{N}_3\text{P}_3\text{-}(((\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}))_2)_2)_2)_6$  с  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  в дихлорметане приводит к свободному от лигандов кластеру  $\text{Au}_{55}$  диаметром 1,4 нм, организующегося в микрокристаллы  $(\text{Au}_{55})_x$  [15]. Стабильность безлигандного кластера  $\text{Au}_{55}$  может быть связана с совершенной упаковкой и геометрией заполненной оболочки частицы, как это было установлено для безлигандного кластера  $\text{Au}_{55}$  в плазме кислорода.

Дендримеры различной генерации и с разными концевыми функциональными группами оказались удобными темплатами для синтеза моно- и биметаллических частиц металлов малых размеров. В качестве дендримеров широко используются различные поли(амидоамины), с их помощью получены частицы золота и серебра размером 1–2 нм. Много работ посвящено получению наночастиц палладия и их использованию в различных каталитических реакциях. Получение, свойства и поверхностная иммобилизация наночастиц палладия и платины, со средним размером 1,5 нм и 1,4 нм, включенных в дендример поли(амидоамина)  $(G_4\text{-NH}_2)$  с концевыми аминогруппами, проанализированы в работе [16].

В последнее время дендримеры активно применяются для получения различных биметаллических наночастиц размером в несколько нанометров. Если в дендример перед процессом восстановления, обычно борогидридом натрия, вводятся две соли металлов одновременно, то синтезируется сплав металлов. При последовательном введении солей металлов можно получить различного рода наночастицы типа ядро – оболочка. На примере биметаллических

частиц Pd–Pt показано, что размер и состав включенной в дендример частицы зависят от отношения металл — дендример и соотношения между металлами. Биметаллические частицы Pd–Pt, включенные в дендример четвертой генерации, использованы для неполного гидрирования 1,3-циклооктадиена.

Наиболее подробно изучены биметаллические частицы на основе серебра и золота. Эти материалы проявляют различные оптические свойства, которые зависят от процентного содержания элементов в композиции и их геометрической организации. Важен тот факт, что образуется сплав случайного состава или структура типа ядро — оболочка.

Биметаллические частицы Pd–Au типа ядро — оболочка могут быть образованы селективным восстановлением металла оболочки на ядре первого металла при использовании слабых восстановителей типа аскорбиновой кислоты [17]. Аналогичным образом ранее были получены частицы Pd–Pt размером  $1,9 \pm 0,4$  нм. Оба типа биметаллических частиц показали высокую каталитическую активность по сравнению со смесью аналогичных монометаллических частиц в реакции гидрирования аллилового спирта.

Для более четкого химического определения свойств монометаллических и биметаллических частиц размером около 2 нм развит метод экстракции частиц из дендримера *n*-алкантиолами в органическую фазу [18].

Дендримеры активно используют для образования различных биметаллических частиц типа ядро — оболочка с размером 1–3 нм. На основе дендримеров в качестве темплатов получены частицы Pd–Pt размером  $1,9 \pm 0,4$  нм и Pd–Au типа ядро — оболочка размером 1–3 нм [17]. Получены и использованы в каталитическом гидрировании 1,3-циклооктадиена частицы PdRh. На частицах Pt–Pd и Pd–Au осуществлено гидрирование аллилового спирта и установлена более высокая каталитическая активность биметаллических частиц по сравнению с индивидуальными частицами металлов. Синтезированы различного типа частицы Au–Ag размером 1–3 нм [19].

Дендримеры с включенными наночастицами могут в качестве предшественников применяться для создания биметаллических гетерогенных катализаторов Pt–Au размером  $< 3$  нм [20]. Получены дендримеры четвертого поколения с концевыми аминогруппами с включенными наночастицами палладия и золота  $G_4-NH_2(Pd_{27,5}Au_{27,5})$



со средним размером частиц  $1,8 \pm 0,4$  нм. Синтез проводили в растворе метанола, используя в качестве источников металлов соли  $K_2PtCl_4$  и  $HAuCl_4$ , растворы которых восстанавливали  $NaBH_4$ . Дендример с включенными биметаллическими наночастицами применяли для нанесения на порошок оксида титана, который затем прокачивали при температуре  $500^\circ C$  для удаления дендримера в потоке сначала кислорода, а затем водорода. Нанесенные на диоксид титана частицы имели средний размер  $1,8-3,2$  нм и состав  $48 \pm 3\%$  Pd и  $52 \pm 3\%$  Au, что соответствовало молярному соотношению солей, используемых в исходной смеси. Оксид титана с нанесенными биметаллическими частицами использовали для каталитического окисления оксида углерода. Обнаружены явление каталитического синергизма и более высокая активность биметаллической системы по сравнению с индивидуальными палладием и золотом.

С рассматриваемыми в данном разделе методами получения наночастиц металлов с участием мицелл и дендримеров тесно связаны синтезы в пористых структурах.

В настоящее время для формирования наночастиц металлов активно применяются пористые неорганические материалы типа цеолитов. Твердые цеолиты, имеющие поры и каналы строго определенных размеров, являются удобными матрицами для стабилизации наночастиц с заданными свойствами. При получении наночастиц в порах цеолитов используют два основных метода. Один из них связан с прямой адсорбцией паров металлов в тщательно обезвоженных порах цеолитов [1]. Другой, более распространенный метод основан на химических превращениях введенных в поры предшественников в виде соли металла металлокомплексных и металлорганических соединений. Подобным путем, например, в каналах молекулярных сит были получены нанопроволоки диаметром 3 нм и длиной в сотни раз больше [21].

Высокая термическая и химическая устойчивость цеолитов с введенными наночастицами позволяет рассматривать их как наиболее перспективные катализаторы.

Широкое применение в качестве гетерогенных катализаторов могут найти и нанопористые оксиды металлов. Недавно, например, предложен синтез мезопористого оксида магния с периодически упорядоченными порами и узким распределением. Система сохраняла свою структуру при повторных нагреваниях до  $800^\circ C$  [22].

Предложено использовать мезопористый кремний для получения функциональных полимеркремниевых композиционных гибридных материалов [23]. Различные мономеры винилового ряда (стирол, метакриловая кислота и др.), связующие агенты типа дивинилбензола и инициаторы радикальной полимеризации адсорбировали на стенках пор кремния с диаметром 7,7 нм и полимеризовали. Полимеризация проходила на стенках и уменьшала размер пор до 6,9 нм. Синтезированный на основе стирола материал был сульфонирован концентрированной серной кислотой и использован как кислотный катализатор в реакции этерификации. На примере взаимодействия бензилового спирта с гексановой кислотой установлена высокая селективность композиционного материала.

Наряду с неорганическими пористыми материалами осуществляются и синтезы на основе органических соединений, в частности полимеров.

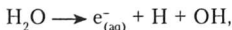
### *2.3. Фото- и радиационно-химическое восстановление*

Получение наночастиц металлов в условиях воздействия на химическую систему высоких энергий связано с генерацией высокоактивных сильных восстановителей типа электронов, радикалов, возбужденных частиц.

Фотохимический (фотолиз) и радиационно-химический (радиолиз) процессы восстановления различаются по энергии. Для фотосинтеза типичны энергии ниже 60 эВ, для радиолиза — 103–104 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 для химических превращений активных частиц, многоканальность и нестационарность процессов в реагирующих системах [24].

Фото- и радиационно-химическое восстановление по сравнению с химическим имеет определенные преимущества. Во-первых, оно отличается чистотой образуемых наночастиц, так как отсутствуют примеси, получающиеся при использовании химических восстановителей. Во-вторых, обеспечивается возможность синтеза наночастиц в твердых средах и при низких температурах.

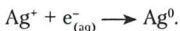
Фотохимическое восстановление в растворах наиболее часто применяют для синтеза частиц благородных металлов. При получении подобных частиц из соответствующих солей в качестве среды используют их растворы в воде, спирте и органических растворителях. В этих средах под воздействием света образуются активные частицы



реагируя со спиртами, атом водорода и радикал гидроксил дают спиртовые радикалы



Сольватированный электрон взаимодействует, например, с ионом серебра и восстанавливает его до металла:



В процессе фотовосстановления в начальный момент облучения в УФ-спектре поглощения появляются полосы при 277 и 430 нм, относимые к кластерам  $\text{Ag}_4^+$  и наночастицам серебра размером 2–3 нм. С увеличением времени облучения максимум полосы поглощения может сдвигаться как в сторону коротких, так и в сторону длинных волн. Коротковолновый сдвиг указывает на уменьшение среднего размера частиц серебра, длинноволновый — на протекание процессов агрегации.

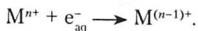
Под влиянием света в результате фотовосстановления осуществляются не только процессы получения наночастиц определенного размера, но и формирование более крупных агрегатов. На примере частиц золота в ацетоне, этиловом и изопропиловом спиртах найдено, что в результате облучения ртутной лампой полоса поверхностного плазмона золота на длине волны 523 нм расширяется и исчезает. В результате усиливается полоса при 270 нм и появляется новая полоса при 840 нм. Сдвиг полосы плазмона может быть связан с диполь-дипольным взаимодействием частиц в агрегатах. После облучения в течение 20 часов происходило полное оседание частиц золота. Установлено, что скорость агрегации зависит от природы растворителя и длины волны света. По сравнению с видимым светом УФ-излучение действует более активно. Влияние длины волны света связано с усилением сил Ван-дер-Ваальса и вызванным светом изменением кулоновского взаимодействия поверхностных зарядов.

Фотостимулированная агрегация частиц серебра исследована в работе [25]. Механизм агрегации связан с появлением под воздействием света частиц, имеющих заряды разных знаков, что, в свою очередь, вызвано обменом электрическими зарядами, возникающими в результате фотоэмиссии. Подобный обмен обусловлен зависимостью энергии Ферми от размера частиц, осуществляется через дисперсионную среду и приводит к выравниванию потенциала частиц разных размеров. В результате возникают дальнедействующие электрические силы, способствующие сближению частиц до расстояний, когда проявляются силы Ван-дер-Ваальса, обуславливающие агрегацию.

Фотовосстановление азотнокислого серебра в присутствии поликарбонатовых кислот позволило разработать способы управления формой и размером частиц. Получены и сферические, и стержнеобразные частицы серебра [26].

Радиационно-химическое восстановление для синтеза наночастиц металлов в силу своей доступности и воспроизводимости находит все более широкое применение. В жидкой фазе при получении наночастиц металлов существенное значение имеют стадии, связанные с пространственным распределением первичных промежуточных продуктов. При радиоллизе, в отличие от фотолиза, распределение получаемых промежуточных частиц является более равномерным и способствует синтезу более узкодисперсных по размеру частиц.

Методом импульсного радиолиза получены активные частицы металлов в необычных степенях окисления [27]. С гидратированным электроном  $e_{aq}^-$ , имеющим высокий восстановительный потенциал, процесс происходит по схеме:



Наличие одного электрона на внешней орбитали атома или иона металла приводит к их высокой реакционной способности. Время жизни подобных частиц в воде составляет микро- или миллисекунды. Оптические свойства таких частиц металлов определяются их восстановительным потенциалом. Например, в изоэлектронных сериях металлов, имеющих сходную электронную конфигурацию, наблюдается увеличение потенциала ионизации при возрастании заряда иона металла [27]. Длина волны, отвечающая максимуму оптического поглощения, при этом обычно сдвигается в коротковолновую область спектра. Если находящиеся в начале периода атомы

серебра и золота обладают восстановительными свойствами, то их изоэлектронные аналоги в конце периода — трехвалентные олово и свинец — сильные окислители. В пределах одной подгруппы для изозарядных ионов величина потенциала увеличивается с возрастанием номера периода.

При радиационно-химическом восстановлении вначале образуются атомы и малые кластеры металлов, которые затем превращаются в наночастицы. Для их стабилизации применяют добавки, аналогичные используемым при химическом восстановлении. Импульсный гамма-радиолиз в сочетании со спектрофотометрией позволил исследовать начальные стадии образования частиц металла, которые представляют собой простейшие заряженные кластеры типа  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ag}_4^+$ . Последующее взаимодействие кластеров, механизм которого пока окончательно не выяснен, ведет к синтезу наночастиц металлов. Методами стационарного и импульсного радиолиза получено большое число наночастиц различных металлов.

С использованием радиолиза разработаны и методы синтеза биметаллических и триметаллических наночастиц металлов со структурой ядро — оболочка. Наночастицы, состоящие из двух или большего числа разных металлов, представляют особый интерес для создания материалов с новыми свойствами, поскольку на наноуровне можно получить интерметаллические соединения и сплавы, которые не образуются в случае компактных металлов.

Радиационным восстановлением растворов солей были получены наночастицы, включающие два и даже три металла [28]. Частицы Au–Hg синтезировали в две стадии. Сначала радиационным восстановлением получали частицы золота размером 46 нм. Затем к золю золота добавляли  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  и изопропиловый спирт, что приводило к осаждению на частицах золота ионов ртути, после чего происходило восстановление ионов ртути свободными радикалами, образовавшимися при радиолизе.

Восстановлением водородом соли  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  в присутствии цитрата натрия как стабилизатора получены частицы палладия диаметром 4 нм с узким распределением по размерам. Добавление  $\text{K}_2\text{Au}(\text{CN})_2$  к золю частиц палладия в метаноле и последующее  $\gamma$ -облучение приводило к восстановлению ионов золота. При этом отдельные частицы Au не формировались, а все золото осаждалось на частицах палладия, образуя внешний слой золота. На полученные частицы Pd–Au

удалось осадить слой серебра. Синтезированные частицы состояли из ядер палладия и двух оболочек — золота и серебра. Подобные многослойные кластеры представляют интерес для изучения фемто-секундных электронных процессов.

Применение силикатов, модифицированных органическими соединениями, в качестве матриц и стабилизаторов позволяет в одну стадию получать золи, гели и соединения биметаллических наночастиц [29]. Исследование частиц Pd–Pt методами сканирующей электронной микроскопии показало, что они состоят из палладиевых ядер, покрытых оболочкой из платины. Тонкие силикатные пленки с биметаллическими наночастицами были использованы для электрокаталитического окисления аскорбиновой кислоты. Этот пример показывает, что наличие двух металлов может существенно и зачастую непредсказуемо менять свойства наноматериалов. При нанесении второго металла на стандартный металлический катализатор могут образовываться уникальные поверхности с новыми свойствами.

Для получения биметаллических наночастиц золота с палладием применялся сонохимический метод [30]. Частицы синтезировали в водных растворах  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с добавлением додецилсульфата натрия. Последний одновременно выполнял функции стабилизатора и восстановителя. Биметаллические частицы представляли собой ядро из атомов золота, окруженное оболочкой из атомов палладия. Размеры ядра и оболочки при разных соотношениях золота и палладия были измерены с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. Применение рентгеновской спектроскопии позволило определить содержание золота и палладия в частицах. Зная плотность, массу и исходные соотношения, можно вычислить размеры ядра и оболочки. Сопоставление измеренных и расчетных данных приведено в табл. 2. При сонохимическом получении биметаллических частиц, меняя концентрации ионов  $\text{Au}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ , можно контролировать размеры ядра и оболочки. Биметаллические частицы Au–Pd проявили высокую каталитическую активность в гидрировании пент-4-еновой кислоты.

Частицы FeTiH получены механосинтезом из смеси железа и гидроксида титана. Наноразмерные композиции железо — вольфрам с концентрацией вольфрама от 2 до 85 ат. % синтезированы методом совместного восстановления механической смеси гидроксида железа ( $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ) и вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$  при выдерживании

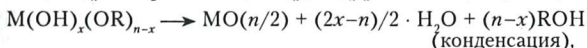
Таблица 2

**Диаметр ядра (золото) и толщина оболочки (палладий)  
в биметаллических наночастицах Au-Pd**

| Соотноше-<br>ние Au : Pd | Эксперимент     |                     | Расчет          |                     |
|--------------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|
|                          | Диаметр<br>ядра | Толщина<br>оболочки | Диаметр<br>ядра | Толщина<br>оболочки |
| 1 : 1                    | 6,0             | 1,0                 | 6,4             | 0,8                 |
| 1 : 4                    | 5,0             | 1,5                 | 4,8             | 1,6                 |

в токе водорода при 740 °С в течение одного часа. Полученные частицы изучены методами рентгенографии и мессбауэровской спектроскопии [31].

К химическим методам образования наночастиц оксидов и сульфидов относятся различные варианты золь-гель-метода. Схематически процесс синтеза наноксидов металлов можно представить следующими реакциями:



здесь M — металл, R — алкильная группа. Процесс катализирует изменение pH исходного раствора. В кислых средах образуются линейные цепочки, в щелочных возникают разветвленные цепи. Заменяя алкоксиды металлов на соответствующие сульфиды  $M(SR)_n$  и реализуя взаимодействие с сероводородом, можно получить наночастицы сульфидов металлов.

В настоящее время активно развиваются новые способы получения нанокристаллических оксидных материалов с использованием различных соединений в субкритическом и сверхкритическом состояниях. Наиболее широко применяют диоксид углерода и воду [32].

Метод быстрого расширения сверхкритических растворов в жидкие растворители применяется для получения наноразмерных частиц металлов, полупроводников и их конъюгатов с биомолекулами [33]. Доказано, что этим методом можно также получать частицы со средним диаметром менее 50 нм из полимеров, растворимых в диоксиде углерода [34]. Быстрое расширение сверхкритических растворов в жидкости применено и для получения мелкодисперсных

нестероидных противовоспалительных препаратов (ибупрофена и напроксена) [35]. Быстрое расширение проводили в воду, поли(N-винил-2-пирролидон) с молекулярным весом ~ 40 000 и додецилсульфат натрия. В воде гомогенные частицы ибупрофена (альфа-метил-4-(2-метилпропил) бензоуксусная кислота) через 15 минут превращались в суспензию. В поливинилпирролидоне частицы ибупрофена имели средний диаметр 40 нм и были устойчивы несколько дней. В додецилсульфате натрия размер частиц составлял 25 нм.

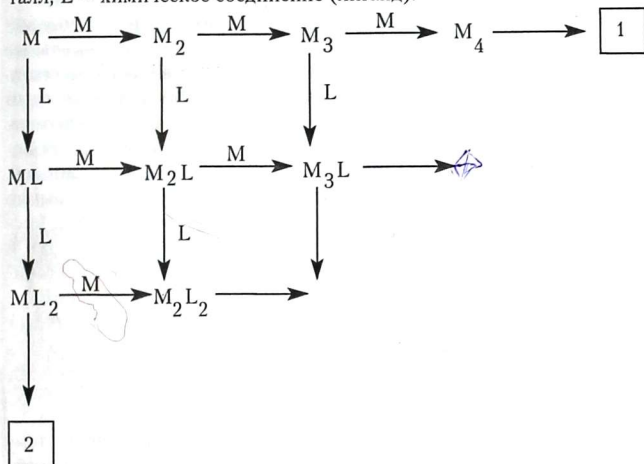
### *2.4. Криохимический синтез*

Высокая активность атомов и малых кластеров металлов в отсутствие стабилизаторов обуславливает агрегацию в более крупные частицы. Процесс агрегации атомов металлов идет практически без энергии активации. Стабилизацию активных атомов почти всех элементов периодической системы удалось осуществить при низких (77 К) и сверхнизких (4–10 К) температурах методом матричной изоляции [36]. Суть этого метода состоит в применении инертных газов при сверхнизких температурах. Чаще всего в качестве матриц используются аргон и ксенон. Пары атомов металлов конденсируют с большим, обычно тысячекратным, избытком инертного газа на поверхность, охлаждаемую до 10–12 К. Значительное разбавление инертным газом и низкие температуры практически исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсате происходит их стабилизация. Физико-химические свойства таких атомов исследуют различными спектральными и радиоспектральными методами [37].

Для осуществления химических реакций при низких температурах необходима подвижность стабилизированных в конденсате активных частиц. В принципе, матричная изоляция и химические превращения — взаимно исключают процессы. Стабилизация активных частиц ведет к отсутствию реакций, и, наоборот, если имеет место химическая реакция, то нет стабилизации. При исследовании образцов, полученных методом матричной изоляции, в процессе нагревания осуществлен ряд новых необычных химических реакций атомов различных металлов со специально вводимыми в низкотемпературные конденсаты химическими соединениями.



Подобные превращения в общем виде можно описать схемой последовательно-параллельных конкурирующих реакций (М — металл, L — химическое соединение (лиганд)):



Направление 1 отражает процесс агрегации атомов металлов и образование димеров, тримеров и наночастиц, направление 2 — взаимодействие атомов с лигандами и последующее получение комплексов или металлоорганических соединений.

Описываемые данной схемой процессы в низкотемпературных конденсатах являются неравновесными и зависят от многих факторов: от соотношения металл — лиганд, температуры охлаждаемой поверхности, скорости конденсации, давления паров реагентов в криостате, скорости нагрева образца. На формирование наночастиц в процессе криоконденсации наиболее сильное влияние оказывают: скорость достижения атомами охлаждаемой поверхности; скорость потери атомами избыточной энергии через взаимодействие с конденсатом; скорость удаления кластеров из области повышенной концентрации атомов. Получение наночастиц металлов путем соконденсации на холодной поверхности позволяет легко вводить в их состав различные добавки, изменяющие физико-химические свойства системы.

Отметим дополнительно некоторые особенности получения образцов для криохимических реакций с участием атомов, кластеров и наночастиц металлов.

Атомы металлов можно синтезировать, используя различные методы их нагрева. Легко испаряются щелочные, щелочно-земельные и некоторые другие металлы. Пары таких металлов можно получать прямым нагревом. Обычно для этого используют низковольтный (5В) трансформатор, обеспечивающий большую, до 300 А, силу тока. Подводящие к образцу трубки охлаждают. Используемый для испарения образец металла может иметь форму проволоки, спирали, ленты. Металлы с высокой проводимостью (Cu, Ag, Au) обычно испаряют из ячейки Кнудсена [36] с помощью прямого или косвенного нагрева. Зная температуру  $T$ , давление  $P$  внутри ячейки и величину входного отверстия, скорость испарения можно рассчитать по формуле

$$N = P/(2\pi MRT)^{1/2},$$

где  $N$  — число молей испарившегося вещества в секунду на  $1 \text{ см}^2$  площади выходного отверстия,  $M$  — молекулярная масса,  $R$  — газовая постоянная.

Численным решением уравнений, описывающих изменения температуры, можно рассчитать температурный профиль камеры ячейки Кнудсена. Косвенный нагрев позволяет обеспечить лучшую однородность температуры в ячейке. Температуру испаряемого металла определяют оптическими пирометрами. Для измерения температуры конденсата используют термодпары медь и золото, твердотельные термометры (диоды GaAs), емкостные низкотемпературные стекло-керамические датчики, водородные и пентановые термометры, работающие на основе зависимости давления от температуры.

Контроль над потоком газа или пара осуществляют с помощью игольчатых вентиляей, которые калибруются по изменению скорости падения давления в емкости известного объема. Материал вентиляей подбирается с учетом свойств используемых веществ и возможной коррозии. Применяются также различные типы реометров и манометры Бернулли, измеряющие падение давления в капилляре, через который проходит газ. Падение давления прямо связано со скоростью потока и определяется манометрически. В методе матричной изоляции скорости потока составляют  $0,1-0,01$  ммоль/ч. При таких скоростях

осаждения температура поверхности, на которую конденсируют образец, через несколько часов повышается на доли градуса.

При исследовании химических реакций в низкотемпературных конденсатах важно исключать химические превращения в процессе получения образца. Исключение реакции в газовой фазе достигается в режиме молекулярных пучков. По сравнению с размером криореактора длина свободного пробега  $\lambda$  должна быть большой во избежание столкновений и реакций в газовой фазе. Приблизительно величина  $\lambda$  связана с давлением  $P$  соотношением  $\lambda \approx K/p$ , где  $K$  — константа. Зависимость давления от длины свободного пробега имеет следующий вид:

|                                 |           |           |           |                |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| давление $P$ , мм рт. ст.       | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-4}$ | $10^{-6}$      |
| свободный пробег $\lambda$ , см | 0,5       | 5         | 50        | десятки метров |

При использовании ячейки Кнудсена необходимо также учитывать число Кнудсена  $K_n = 2\lambda/R$ , где  $R$  — характерный размер. Давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. достаточно, чтобы  $\lambda \gg R$  и  $K_n \gg 1$ . При таком же давлении и температуре  $T = 300$  К переход в струе от непрерывного режима к молекулярному имеет место при условии  $\lambda \ll R$ ,  $K_n \ll 1$ .

Скорость испарения частиц из ячейки Кнудсена можно найти с помощью таблиц зависимости давления пара от температуры. Простейший способ определения количества испаренного металла — взвешивание образца металла до и после опыта. Можно также использовать оптические методы, если все количество испаренных веществ находится в области пропускания и поглощения образца. Для определения количества осаждаемого металла применяются микровесы на кварцевых кристаллах. Работа таких весов основана на линейной зависимости частоты колебаний кварцевого кристалла от осажденной на нем массы. Стандартные кварцевые кристаллы имеют частоту 5000 кГц, диаметр 8 мм, толщину 0,3 мм. Осаждение дополнительной массы сдвигает резонансную частоту. Чувствительность кристалла  $5 \cdot 10^{-10}$  нг на 1 Гц. Зависимость резонансной частоты  $f$  от массы  $\Delta m$  определяется уравнением

$$\Delta f = f K \Delta m / S,$$

где  $\Delta f$  — частотный сдвиг,  $S$  — площадь поверхности,  $K$  — константа, зависящая от толщины и плотности кристалла кварца ( $2,65$  г/см<sup>3</sup>). Кварц закрепляют на опоре с двумя электродами от генератора.

Изменение резонансной частоты определяется частотомером, а весы предварительно калибруются.

Более сложные проблемы возникают с определением количества лиганда. Химические вещества в зависимости от природы имеют разные коэффициенты аккомодации, характеризующие долю частиц, которые необратимо адсорбируются на поверхности (например, при первом соударении конденсируется только 15 % молекул  $\text{CO}_2$ ).

При конденсации вещества из газовой фазы выделяется скрытая теплота плавления,  $L_f$ , которая поглощается термостатом и отводится через уже осажденный слой матрицы. Таким образом, скрытая теплота плавления и теплопроводность  $\lambda$  вещества матрицы — важные характеристики. Они определяют скорость формирования матрицы и время, в течение которого могут агрегировать стабилизируемые частицы.

Разницу температур между поверхностью и основанием слоя матрицы можно оценить, предполагая установление стационарного состояния [36]. Толщина  $l$  осажденного на поверхность площадью  $S$  слоя при скорости конденсации  $n$  моль/с за время  $t$  описывается выражением

$$l = nt/\rho S,$$

где  $\rho$  — молярная плотность вещества. Скорость выделения тепла  $Q_1 = n L_f$  кал/с. Тепло, отводимое через слой матрицы, определяется выражением

$$Q_2 = S \lambda (T - T_0)/l,$$

где  $\lambda$  — теплопроводность,  $T$  и  $T_0$  — соответственно температуры поверхности слоя и подложки. Если состояние стационарно, то  $Q_1 = Q_2$  и  $n L_f = S \lambda (T - T_0)/l$ .

Подставляя сюда значение  $l$  из выражения  $l = nt/\rho S$ , получим

$$T = T_0 + L_f n^2 t / (\lambda \rho S^2).$$

Таким образом, температура поверхности растет линейно со временем и квадратично с увеличением скорости осаждения вещества. На подвижность атомов металла в конденсате оказывает воздействие и лучеиспускание источника, который может иметь температуру выше 1000 °С. Подобное влияние необходимо проверять экспериментально.

Для криохимического получения атомов, кластеров и наночастиц металлов разработан ряд специальных криореакторов. На рис. 3 изображена схема криореактора, используемого для матричной изоляции и спектральных исследований активных металлов в интервале температур 12–77 К, на рис. 4 — для конденсации при температуре кипения жидкого азота (77 К) и более высоких температурах.

Основную часть установки составляет медный полированный куб, первоначально охлаждаемый до 77 К. После осаждения исследуемых соединений образец поворачивается на  $180^\circ$ , и в отражательном режиме снимаются ИК-спектры. Криореактор позволяет получать спектры при разных температурах, точно поддерживать и контролировать температуру образца. На зажатых в медные полые обоймы солевых или кварцевых окна можно получать спектры в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в режиме пропускания. Разработаны и оригинальные криореакторы для получения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

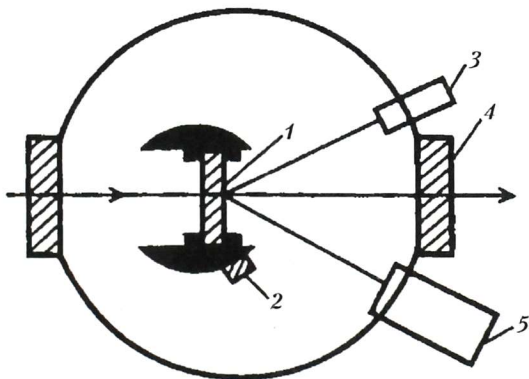


Рис. 3. Схема криостата для работы в температурном интервале 12–70 К на уровне окошек: 1 — окошко с формирующим образцом; 2 — кварцевые микровесы; 3 — газовый ввод; 4 — внешние окошки; 5 — испаритель металла

Криореакторы, схемы которых приведены на рис. 3 и 4, предназначены для получения и изучения атомов и небольших частиц металлов спектральными методами. Получить несколько миллиграммов нановещества позволяет реактор, схема которого представлена на рис. 5. Конденсация паров металла, лиганда и при необходимости стабилизатора происходит на стенке стеклянного сосуда, охлаждаемого жидким азотом. После окончания конденсации образец нагревается и собирается на дне сосуда, откуда он может быть извлечен для дальнейших исследований без нарушения вакуума. В результате получают различные типы зольей или органодисперсий металлов. Этот

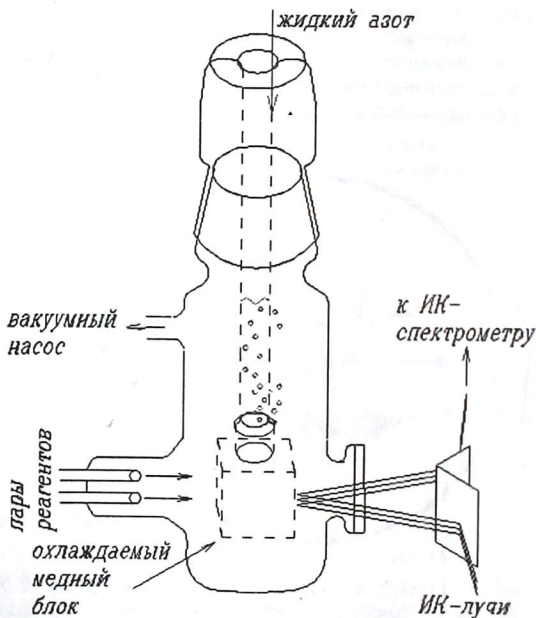
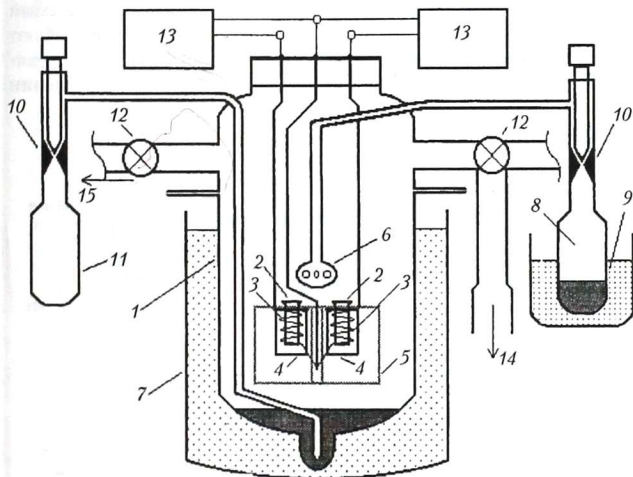


Рис. 4. Схема криостата для низкотемпературной ИК-спектроскопии при 77 К

криостат был модифицирован для получения систем, содержащих наночастицы двух различных металлов. В аналогичных, частично модернизированных реакторах можно осуществлять конденсацию паров металлов в холодные жидкости, находящиеся на дне криостата.

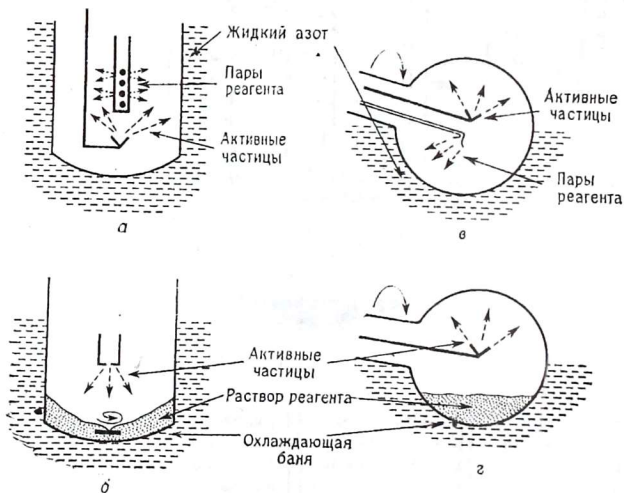
Достоинством подобных реакторов является относительная простота эксперимента. В аналогичных криореакторах при одновременной или последовательной конденсации паров металлов и различных лигандов получен ряд новых металлоорганических соединений.



**Рис. 5.** Схема полупрепаративного реактора для криохимических реакций: 1 – стеклянный реактор (0,1 Па); 2 – кварцевые тигли; 3 – вольфрамовые испарители металлов; 4 – керамические трубки; 5 – экранирующий домик испарителей металлов; 6 – сопло подачи паров органического компонента; 7 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 8 – стеклянная ампула с органическим лигандом; 9 – термостатируемая баня; 10 – тефлоновые вентили; 11 – коллектор продуктов криосинтеза; 12 – запорные вентили; 13 – блоки питания испарителей металла; 14 – вакуумметр; 15 – вакуумная линия

Однако определять соотношение реагентов и их количество в описанных выше криореакторах сложно, что является их минусом. Аналогичный недостаток имеет и широко используемый для проведения криосинтезов реактор Грина (рис. 6). Этот реактор фактически является модификацией роторного испарителя, вращающаяся колба которого погружена в холодную баню.

Интересный криохимический синтез композиционных материалов был предложен в начале 90-х гг. американской фирмой «Nanophase Technologies Corp.». Схема реактора приведена на рис. 7. Два металла испаряют в вакууме и конденсируют на палец, охлаждаемый жидким азотом. Через определенное время конденсат соскребают специальным устройством, и он собирается в нижней части реактора. Конденсат спрессовывают при низком и высоком давлении



**Рис. 6.** Схема реакторов для препаративной крионанохимии: а — конденсация паров металла на стенки Дьюара; б — конденсация паров металла в холодной жидкости; в и г — вращающиеся реакторы Грина



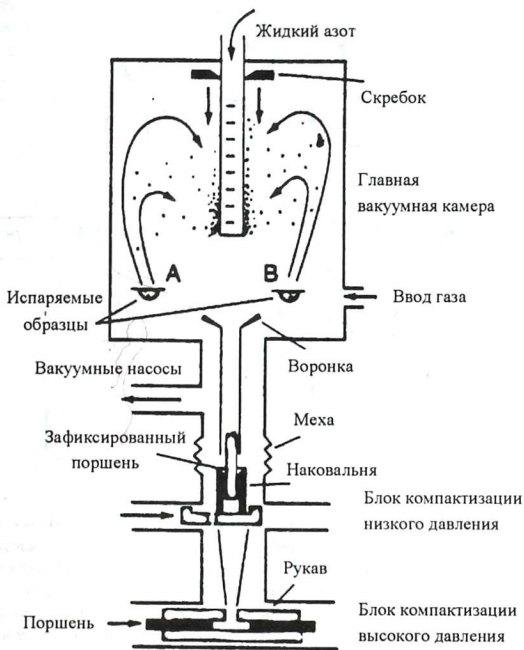
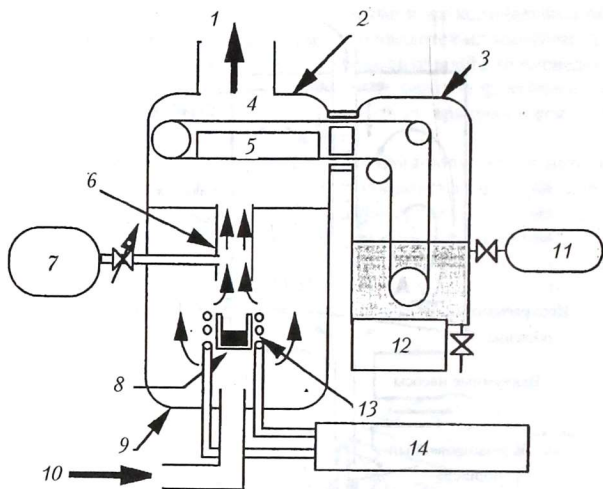


Рис. 7. Схема реактора для препаративного получения объемных композиционных материалов

и превращают в биметаллический, консолидированный в вакууме нанокompозит. Производительность установки — 50 г/ч, но ценность получаемых материалов в начале 90-х гг. делала процесс экономически выгодным.

Японская компания «Vacuum Metallurgical Co. Ltd.» создала полупромышленную установку для получения с использованием низких температур наноферромагнитных материалов, изолированных наночастиц металлов, керамических и пленочных материалов (рис. 8).



**Рис. 8.** Схема препаративной установки для получения наночастиц металлов и их оксидов: 1 — откачка; 2, 3 — емкости для сбора частиц; 4 — лента транспортера; 5 — охладитель; 6 — труба подачи частиц; 7 — подача органического растворителя; 8 — испаритель; 9 — вакуумная камера; 10 — подача инертного газа; 11 — подача ПАВ; 12 — ультразвуковая мешалка; 13 — спираль индукционного нагрева; 14 — питание индукционного нагревателя

В установке применены методы стабилизации наночастиц — ПАВ и ультразвук. Установка имеет две камеры: одна — для получения и сбора наночастиц, другая — для комбинирования аэрозольной техники с криохимией.

Предложено интересное сочетание низких температур со струйными, аэрозольными методами [38]. Схема установки, используемой при разных давлениях, приведена на рис. 9. Поток гелия уносит наночастицы металла из нагревательных камер. В установке с давлением выше 0,5 кПа к потоку гелия примешивают органический растворитель (гексан) и смесь конденсируют в ловушке, охлаждаемой

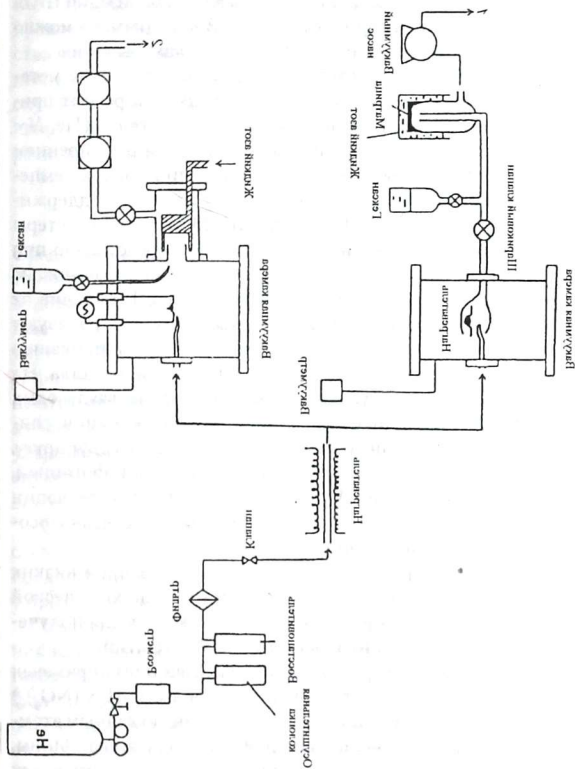


Рис. 9. Схема аэрозольной установки, сочетающей методы струи и криохимии:  
 1 — при  $P > 0,5$  кПа; 2 — при  $P < 0,2$  кПа

жидким азотом. В другом варианте, при давлении меньше 0,2 кПа, пары гексана добавляют непосредственно в камеру нагрева и смесь прокачивают мимо поверхности, охлаждаемой жидким азотом. Полученные образцы размораживают в токе азота, добавляя для стабилизации ПАВ. Размер получаемых частиц серебра и меди — 3 нм. Диаметр можно регулировать изменением давления подаваемого в камеры гелия.

Новые возможности для исследования атомов, кластеров, метастабильных молекул и слабосвязанных комплексов открывает применение в качестве матриц нанокapель сверхтекучего гелия ( $\text{He}_N N = 10^2 - 10^5$ ) [39]. Нанокapли получают сверхзвуковым расширением газообразного гелия под высоким давлением и при низких температурах. Поверхностное испарение охлаждает капли и поддерживает температуру внутри капель  $T = 380$  мК. Молекулы, кластеры и слабосвязанные комплексы синтезированы непосредственно при включении их атомов или молекул в нанокapли гелия. С помощью этого метода получены кластеры натрия и серебра. В отличие от других атомов или молекул атомы щелочных металлов образуют слабосвязанные состояния благодаря кулоновскому отталкиванию электронных оболочек гелия и валентных электронов металла. На поверхности нанокapель происходит образование вандерваальсовых кластеров металла, находящихся в высокоспиновом состоянии, спины всех валентных электронов оказываются параллельны друг другу. Это явление исследовано методом фемтосекундной многофотонной, ионизационной спектроскопии. Наблюдаемый эффект альтернации в интенсивности пиков кластеров различного размера связан с особенностями механизма спиновой релаксации.

Все рассмотренные в разд. 2.4 методы с использованием низких температур являются различными вариантами метода химической конденсации паров [37], который широко практикуется для получения и нанесения различных антикоррозионных покрытий.

Недавно метод низкотемпературной соконденсации был применен для получения наночастиц нитрата аммония, гексагена ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$ ) и их смесей [40]. В смеси частицы нитрата аммония, по данным атомно-силовой микроскопии, имели размер 50 нм, а гексагена 100 нм. В работе не указано, как меняются свойства изученных энергоемких систем с размером частиц.

При криохимическом и других методах получения наночастиц металлов исследователи сталкиваются с проблемой, которую условно

можно назвать «макро-микро». Суть ее в том, что в образцах, получаемых, например, в реакторах, предназначенных для спектральных исследований, мы имеем дело с наночастицами одного размера и с определенными химическими превращениями. Попытки воспроизвести полученный результат с большими количествами вещества часто приводят к образованию частиц других размеров и иным химическим превращениям. Встречаются, естественно, и обратные случаи, когда проведение опыта на макроуровне не реализуется на наноуровне. Разрешение отмеченного противоречия — одна из интереснейших проблем химии, особенно нанохимии.

### *2.5. Физические методы*

Среди различных физических методов получения наночастиц металлов одним из наиболее распространенных является процесс, основанный на сочетании испарения металла в поток инертного газа, с последующей конденсацией в камере с определенной температурой. Варианты этого метода проанализированы в работе [41]. К физическим способам синтеза наночастиц металлов принято относить методы, использующие низкотемпературную плазму, молекулярные пучки и газовое испарение [41], катодное распыление, ударные волны, электровзрыв, лазерную электродисперсию, сверхзвуковые струи, механическое диспергирование в его различных вариантах [3].

Описания каждого из перечисленных методов широко представлены в литературе. Мы рассмотрим только схемы нескольких предложенных в конце XX в. установок для получения наночастиц с применением различных физических методов.

На рис. 10 приведена схема оригинальной установки для получения высокопористых наночастиц металлов. Реализуется замкнутый газовый цикл, частицы металла, например серебра, осаждаются на фильтре, с которого они стряхиваются пульсацией газа. В результате обеспечивается практически непрерывный процесс получения достаточно крупных пористых частиц, образующихся при агрегации наночастиц.

Описано устройство плазменного получения металлополимерных композитов (рис. 11). В установке разделены зоны плазменного получения наночастиц и их покрытия мономером. В зону

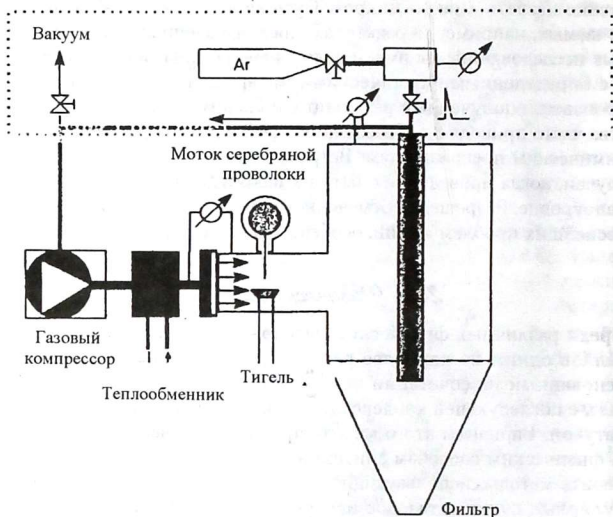


Рис. 10. Схема установки для непрерывного получения высокопористых наночастиц металлов за счет агрегации металлических наночастиц

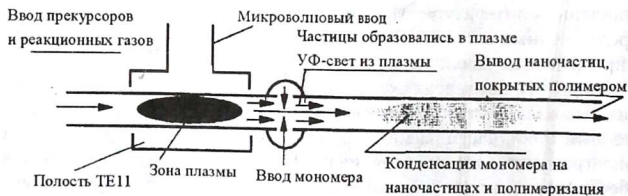


Рис. 11. Схема устройства для непрерывного получения наночастиц, покрытых полимером

разряда вместе с гелием вводятся предшественники из хлоридов, карбонилы, металлоорганических соединений. Образующиеся

частицы несут заряд, который предохраняет их от столкновения и образования кластеров. С помощью этой установки получены покрытые полимером частицы оксидов, нитридов, сульфидов и карбидов металлов размером 5–20 нм.

Разработаны установки, использующие лазерное испарение для нанесения покрытий на различные частицы и комбинацию горения и химического осаждения (рис. 12). Источником пламени служит смесь водорода и кислорода. При получении оксида титана в качестве предшественника применяли тетраэтоксид титана. С помощью гелия частицы  $\text{TiO}_2$  выносились из зоны образования и в виде порошка (20–70 нм) осаждались на холодной поверхности.

Рассмотренные физические методы относятся к группе конденсационных. Наряду с ними широкое распространение получили различные варианты механического диспергирования, которые в отдельных аспектах перекликаются с химическими [3].

Задача получения наночастиц различных элементов в настоящее время сводится к разработке методов, позволяющих синтезировать и стабилизировать частицы размером 1 нм и меньше. Именно такие частицы представляют наибольший интерес в химии.

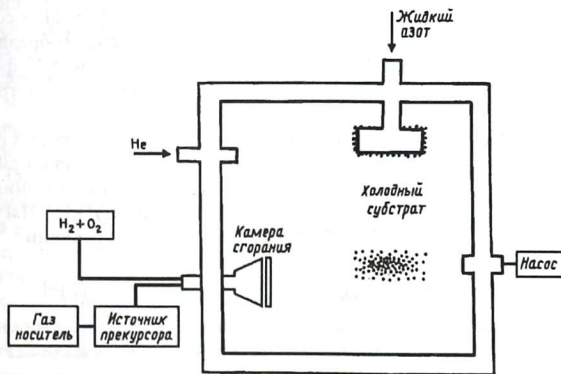


Рис. 12. Схема установки, комбинирующей процессы горения и химической конденсации в вакууме

## 2.6. Частицы разной формы и пленки

В нанохимии много внимания уделяется проблеме управления не только размерами, но и формой получаемых наночастиц металлов. Размер и форма частиц, как правило, обусловлены методом их получения, однако большое значение имеет также соотношение скоростей процессов нуклеации и роста частиц. Каждый из этих процессов, в свою очередь, зависит от изменений таких условий реакции, как температура, природа и концентрация металла или лиганда, характер стабилизатора и восстановителя. Проблемы нуклеации и роста частиц подробно рассмотрены в обзоре [42].

Для управления формой и размером наночастиц широко применяются микроэмульсии [43]. Наночастицы меди получали, используя функциональное ПАВ —  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ , которое служило источником частиц меди и стабилизатором капель воды. Смешивали водные капли микроэмульсии  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  и  $\text{Na}(\text{AOT})$  в изооктане с микроэмульсией  $\text{NaBH}_4$ , стабилизированной  $\text{Na}(\text{AOT})$ . После смешивания происходило восстановление солей меди борогидридом натрия, и образовывались наночастицы меди. Размеры и форма наночастиц определяются отношением  $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ , которое влияет на структуру формируемой мицеллы. При  $W < 4$  образуются частицы меди размером от 1 до 12 нм, при  $5 < W < 11$  — сферические наночастицы диаметром 6,7 и 9,5 нм и стержнеобразные наночастицы диаметром 9,5 нм и длиной 22,6 нм. При  $W > 11$  формируются только стержни длиной от 300 до 1500 нм и диаметром от 10 до 30 нм.

Для управления формой наночастиц металла, синтезируемых при восстановлении солей металлов, в качестве восстановителя и стабилизатора предложено использовать соли тетра-*n*-октиламмония и карбоновых кислот общей формулы  $(n\text{-Oct})_4\text{N}^+(\text{RCO}_2)^-$  [44]. Частицы палладия с размером от 1,9 до 6,2 нм получали по реакции



Размеры и форму частиц определяли с помощью электронной микроскопии. Было обнаружено, что если анионом служили ацетат, дихлорацетат, пивалат или пируват, то формировались в основном сферические частицы. Однако если нитрат палладия в тех же условиях обрабатывали избытком  $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+(\text{HOCH}_2\text{CO}_2)^-$ , то наряду



со сферическими частицами образовывались частицы треугольной формы со средним размером 3,6 нм [44]. Изменение формы авторы работы связывали с наличием гидроксильной группы у аниона.

Соединение никеля  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (COD — циклоокта-1,5-диен) использовали для определения роли остатка гликолевой кислоты (восстановительной или стабилизирующей) в процессе восстановления глюколлатной группы. Реакция проходила по схеме



Так как никель в  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  находится в нуль-валентном состоянии, то гликолат может действовать только в качестве стабилизатора, а восстановителем является водород, который восстанавливает COD до циклооктана. Методом электронной микроскопии установлено, что в результате реакции образуются кристаллические частицы никеля со средним размером 4,5 нм, преимущественно треугольной формы. В контрольных опытах с использованием  $(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{Br}^-$  или  $(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{NO}_3^-$  как стабилизаторов формировались сферические частицы. Треугольная форма частиц была дополнительно подтверждена методом сканирующей туннельной микроскопии. Механизм влияния гликолата на морфологию получаемых частиц, вероятно, связан с селективной адсорбцией анионов на растущем нанокристалле, о чем можно судить по изменению спектров поглощения. В процессе синтеза исчезает полоса  $1621\text{ см}^{-1}$ , принадлежащая растворенному гликолату, и появляется полоса  $1604\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к адсорбированному гликолату. По мнению авторов, изменения наблюдаемых *in situ* инфракрасных спектров согласуются с предложенным механизмом.

Образование сферических и цилиндрических наночастиц серебра наблюдали в процессе фотохимического восстановления солей серебра в присутствии полиакриловой кислоты [45], дающей с  $\text{Ag}^+$  комплекс, при облучении которого образуются наночастицы серебра. По данным методов электронной спектроскопии и седиментационного анализа, при фотовосстановлении комплекса получают сферические наночастицы серебра размером 1–2 нм. В присутствии модифицированной, например частично декарбокислированной, кислоты помимо сферических частиц образуются наностержни длиной до 80 нм с характерным оптическим поглощением в области 500–800 нм. По-видимому, декарбокислирование нарушает кооперативность процесса

связывания кислоты с катионом серебра, снижает эффективность стабилизации сферических частиц и облегчает рост наностержней.

Размер формирующихся в присутствии макромолекул частиц металлов зависит от условий образования полимером защитной оболочки. Если полимер является недостаточно эффективным стабилизатором, то рост частицы может продолжаться и после ее связывания с макромолекулой. Изменяя природу мономера и отвечающего ему полимера, а также концентрацию полимера в растворе, можно контролировать размер и форму получаемых частиц.

Оригинальный способ изменения эффективности стабилизатора полимера предложен в работе [46]. Авторы изучали влияние конформации поли-N-изопропилакриламида на форму наночастиц платины, образующихся при восстановлении  $K_2PtCl_4$  водородом. Этот полимер может изменять свою конформацию при изменении температуры. При температуре ниже 306 К молекулы полимера гидрофильны и находятся в конформации набухшего клубка; в этом случае до 60 % образующихся наночастиц платины имеют неправильную форму. При температуре выше 306 К цепи полимера гидрофобны и начинают коллапсировать. Стабилизирующая способность таких молекул снижается. Восстановление ионов платины происходит при температуре 313 К на наиболее активной грани растущего нанокристалла, одновременно преимущественно с выходом до 68 % образуются наночастицы кубической формы. Наряду с температурой на морфологию частиц влияет и соотношение концентраций соли платины и полимера в растворе, но в меньшей степени, чем температура.

Для управления формой и размером наночастиц серебра применяли основанный на использовании ультразвука метод импульсной соноэлектрохимии [46]. С помощью ультразвука можно очищать и дегазировать поверхность электродов, ускорять массоперенос и увеличивать скорость реакции. Электролизом водных растворов  $AgNO_3$  в присутствии  $N(CH_2COOH)_3$  были получены частицы серебра в виде сфер, стержней и дендритов. Частицы охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгенографии и электронной спектроскопии. Установлено, что форма частиц зависит от длительности импульса ультразвука и концентрации реагентов. Сферические частицы имели диаметр около 20 нм. Диаметр стержней составлял 10–20 нм. В некоторых случаях на их поверхности имелись выпуклости, которые и могли развиваться в дендриты.

Интересный метод последовательного послойного осаждения тонких (100–300 нм) пленок, содержащих магнитные наночастицы, рассмотрен в работе [47]. Чередующиеся слои магнитных наночастиц, например  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и полидиметилдиаллиламмоний бромида сначала осаждали на стеклянную пластину, покрытую парафином и ацетилцеллюлозой. При достижении желаемой толщины пленки слой целлюлозы отделяли, и весь образец растворяли в ацетоне. Полученную таким образом суспензию можно наносить на любые пористые или твердые носители. Пленки, содержащие однородные магнитные наночастицы размером около 10 нм, можно использовать в компьютерных устройствах памяти.

В настоящее время контроль формы наночастиц считается одной из самых важных проблем нанохимии. Однородные сферические и стержнеобразные частицы железа получали термическим разложением пентакарбонила железа в присутствии стабилизирующих соединений. Сферические частицы имели размер 2 нм, хорошо диспергировались в растворе и превращались в стержнеобразные частицы с диаметром 2 нм и длиной 11 нм. Интересно, что при этом сферические частицы были аморфными, а стержнеобразные имели кубическую объемно-центрированную структуру  $\alpha$ -железа.

Много внимания уделяется нанотрубкам на основе неорганических материалов. Восстановлением водородом при 560 и 250 °С в наноканалах пористого алюминиевого темплата получены магнитные нанотрубки на основе  $\text{FePb}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Развита оригинальный подход к синтезу нанотрубок из магнитного железняка ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Метод основан на химическом травлении внутреннего ядра из  $\text{MgO}$  в нанопроволоке типа ядро — оболочка [48]. Для синтеза нанотрубок из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  нанопроволоки из  $\text{MgO}$  покрывали  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  под воздействием импульсного лазера. Из полученных структур  $\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  типа ядро — оболочка  $\text{MgO}$  удаляли химическим травлением при 80 °С с помощью 10 %-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . По данным микроскопии, полученные трубки имели внешний диаметр около 30 нм и толщину стенок примерно 7 нм. Величина получаемых трубок зависит от условий опыта и размеров нанопроволоки из оксида магния.

Для устройств, используемых в электронике и оптике, как правило, требуется создание структур типа ядро — оболочка с контролируемыми свойствами, нанесенных на твердые подложки. Обычные химические, так называемые «мокрые» методы затрудняют синтез

подобных структур и управление их свойствами. Высокоупорядоченные структуры  $\text{In-In}_2\text{O}_3$  на кремниевых субстратах получены методом трехстадийного окисления при повышенных температурах. На подложку из  $\text{Si/SiO}_2$  наносили ультрадисперсную пористую алюминиевую маску, затем осаждали индий, а маску удаляли. Средний размер получаемых наночастиц индия можно изменять от 10 до 100 нм. Для получения оболочки из  $\text{In}_2\text{O}_3$  производили окисление в токе кислорода при атмосферном давлении сначала при  $146^\circ\text{C}$ , затем при переменной температуре между 146 и  $800^\circ\text{C}$ . На последнем этапе осуществлялось выдерживание в течение двух часов при высокой температуре до полного окисления. Толщина оксидной оболочки могла контролироваться, что позволяло влиять на фотолюминесцентные свойства образцов.

Открытие углеродных нанотрубок послужило толчком к активным поискам подобных частиц на примере других соединений. В настоящее время обнаружены неслоистые нанотрубчатые соединения на примере  $\text{AlN}$  и  $\text{GaN}$  [49]. Получены нанопояса и наноленты на основе оксидов, карбидов  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , нитридов алюминия. Наночастицы конусной игольчатой формы созданы на примере карбида кремния, углерода, оксида цинка, нитрида алюминия [50].

Возможности структурных изменений в наночастицах платины, нанесенных на кремний, и микрокристаллическая структура индивидуальных наночастиц исследованы методом электронной микроскопии до и после нагревания в вакууме, в атмосфере водорода или кислорода [51]. Во всех случаях масса частиц не изменялась, но размеры составляющих их кристаллов увеличивались с ростом температуры. Было высказано предположение, что это может быть связано с поверхностным плавлением и самодиффузией частиц платины. Методом атомно-силовой микроскопии исследована адгезия между наночастицами платины и диоксидом кремния. Показано, что наночастицы платины стабильны как в окислительных, так и в восстановительных условиях. Однако при нагревании изменяется кристалличность частиц и увеличивается адгезия платины к диоксиду кремния.

Наиболее распространенным способом получения нанопленок является осаждение из газовой фазы атомов металлов на поверхности различной природы. Формирование пленок на подложке начинается с неравномерных островков. Процесс зависит от температуры поверхности, интенсивности и скорости потока осаждаемого вещества.

При низких температурах, когда диффузия атомов мала, формируются частицы небольшого размера, но с большой плотностью. Температура и связанная с ней подвижность частиц являются основными факторами, определяющими самоорганизацию и формирование поверхностных наноструктур из индивидуальных кластеров.

### *Контрольные задания*

1. Как можно классифицировать методы синтеза наночастиц?
2. Сформулируйте особенности химического восстановления при получении наночастиц металлов.
3. Приведите примеры получения наночастиц металлов химическим и радиационно-химическим восстановлением.
4. Поясните особенности электрохимического синтеза на рис. 2.
5. Каковы функции органических растворителей в синтезе наночастиц?
6. Объясните, почему мицеллы и дендримеры можно использовать для стабилизации наночастиц.
7. Приведите примеры применения пористых структур для стабилизации наночастиц.
8. Сравните фотохимическое и радиационно-химическое восстановление для синтеза наночастиц металлов. Приведите примеры.
9. Объясните принципы золь-гель-метода и особенности использования сверхкритических растворов для синтеза наночастиц.
10. Охарактеризуйте сходство и различие методов матричной изоляции и препаративной криохимии.
11. Назовите особенности конденсации веществ на холодные поверхности.
12. Опишите факторы, влияющие на реакции при низких температурах.
13. Приведите примеры установок для получения наночастиц с применением различных химических методов.
14. Как можно управлять размером и формой наночастиц?
15. Приведите примеры использования полимеров для управления формой наночастиц.
16. Назовите известные вам формы наночастиц. Приведите примеры.

## Глава 3

### Методы исследования

При написании главы использованы работы [1–9]. Размер и физико-химические свойства наночастиц тесно взаимосвязаны и имеют определяющее значение при изучении химических превращений. В подходах к исследованию свойств частиц на поверхности и в объеме существуют некоторые различия.

К основным методам определения размера и некоторых свойств наночастиц в газовой фазе относятся следующие:

- ионизация фотонами и электронами с последующим анализом получаемых масс-спектров на квадрупольном или времяпролетном масс-спектрометре;
- атомное распыление с последующей селекцией по массам нейтральных кластеров;
- электронная просвечивающая микроскопия на сетках (позволяет определить размер и форму частиц).

Для получения информации о частицах на поверхности используются:

- просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (размер/форма частиц, их распределение и топология);
- дифракция электронов (размер, фаза — твердая/жидкая, структура и длина связи);
- сканирующая туннельная микроскопия (определение размера, формы частицы и внутренней структуры);
- адсорбция газов (площадь поверхности);
- фотоэлектронная спектроскопия (электронная структура);
- электропроводность (информация о зоне проводимости, перколяции, топологии).

Размер и некоторые свойства наночастиц в объеме или матрице определяются различными методами.

Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, электропроводность, а также дифракция электронов предоставляют сведения о частицах в объеме, т. е. информацию, аналогичную получаемой для частиц на поверхности. Для частиц в объеме используется и ряд других методов. Например, рентгенография дает информацию о размерах и внутренней структуре частиц.

Расширенная тонкая структура и адсорбция рентгеновских лучей позволяют определять размер частиц, а методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса дают информацию об электронной структуре. Для определения внутренней структуры ряда элементов, особенно такого важного, как железо, активно используется мессбауэровская спектроскопия или резонансное поглощение гамма-квантов ядрами атомов твердого тела (гамма-резонанс). Энергия гамма-квантов невелика ( $\approx 150$  кэВ), когда гамма-квант поглощается, то ядро возбуждается. Условие резонанса — равенство энергии возбуждения ядра энергии квантового перехода, т. е. разности внутренней энергии ядра в возбужденном и основном состояниях. Энергия перехода зависит от природы ядра и дает информацию о микроскопической структуре твердых тел. Метод применим не ко всем элементам. Наиболее хорошо этим методом анализируются  $\text{Fe}^{57}$ ,  $\text{Sn}^{119}$ ,  $\text{Te}^{125}$ .

### 3.1. Электронная микроскопия

Микроскопия является основным методом определения размера наночастиц. Наиболее широко используется электронная микроскопия, в которой применяются луч из пучка ускоренных электронов и различные варианты зондовых микроскопов.

Электронная микроскопия, в свою очередь, подразделяется на два основных направления:

- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), в которой в последнее время принято выделять в отдельный раздел электронную микроскопию высокого разрешения;
- растровая сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

#### Просвечивающая электронная микроскопия

Объект, представляющий собой тонкую пленку, просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией 50–200 кэВ в вакууме  $\approx 10^{-6}$ . Электроны, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь объект, попадают в систему магнитных линз, которые на экране или на фотопленке формируют светопольное изображение внутренней структуры. Достигается разрешение в 0,1 нм, что соответствует увеличению в  $10^6$  раз. Разрешение зависит от природы

объекта и способа его подготовки. Обычно исследуют пленки толщиной 0,01 мкм, для увеличения контрастности применяют углеродные реплики. Современные ультрамикротомы позволяют получать срезы толщиной 10–100 нм. Просвечивающие микроскопы дают дифракционные картины, предоставляющие информацию о кристалличности объекта. Металлы исследуют в виде тонкой фольги.

### Сканирующая электронная микроскопия

Этот метод в основном применяется для изучения поверхностных частиц. Электронные лучи сжимаются магнитными линзами в тонкий (1–10 мм) зонд, который последовательно от точки к точке перемещается по объекту, т. е. сканирует. При взаимодействии электронов с объектом возникает несколько видов излучений:

- вторичные и отраженные электроны;
- прошедшие электроны;
- рентгеновское тормозное излучение;
- световое излучение.

Любое из перечисленных излучений может регистрироваться и преобразовываться в электрические сигналы, которые усиливаются и подаются на электронно-лучевую трубку. Основное преимущество метода — высокая информативность, а существенный недостаток — большая длительность процесса. Высокая разрешающая способность реализуется лишь при малых скоростях развертки. Метод обычно применяют для частиц с размером более 5 нм, что обусловлено ограничениями, накладываемыми толщиной образца. Для электронов с энергией 100 кэВ она составляет около 50 нм. Чтобы предотвратить разрушение образцов, используют специальные приемы их приготовления. Кроме того, всегда приходится иметь в виду возможность лучевой нагрузки на образцы, например, может происходить агрегация частиц под лучом.

Одним из способов подготовки образцов является применение ультрамикротомов (их использование затруднено при неравномерном, например островковом, осаждении). Распространены также химические методы, в частности растворение матрицы. Вид получаемой гистограммы часто зависит от метода получения образца.

В 80-х гг. XX в. в электронной микроскопии произошел мощный прорыв. Были созданы микроскопы с компьютерным анализом элементного состава на базе спектрометра энергетических потерь.



Спектрометрию энергетических потерь применяли в комбинированных ПЭМ и СЭМ. Перекомпоновка системы магнитных призм позволила регулировать контрастность изображения, которая зависит от угла падения, атомного номера и коэффициента отражения. На современных приборах можно получать селективные изображения элементов от бора до урана с разрешением 0,5 нм и чувствительностью до  $10^{-20}$  г, что, например, для кальция составляет 150 атомов. Информацию о подобных объектах дает электронная микроскопия высокого разрешения.

Важный этап в развитии электронной микроскопии связан с разработкой методов компьютерной обработки изображений, позволяющей получение гистограммы по форме, ориентации и размерам. Можно выделять детали структуры, производить статистическую обработку, рассчитывать локальные микроконцентрации, определять параметры решеток. Встроенные в приборы процессоры дают возможность гибко управлять микроскопами.

### *3.2. Зондовая микроскопия*

Еще один прорыв в микроскопии связан с созданием сканирующих зондов. В 1981 г. Бинниг и Рорер создали сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, или STM). За это изобретение в 1986 г. они получили Нобелевскую премию. Микроскоп позволяет проводить исследование поверхности с нанометровым и субнанометровым пространственным разрешением. Общим для всех сканирующих зондовых микроскопов является способ получения информации о свойствах исследуемой поверхности.

Основная деталь таких микроскопов — зонд, который приводится в механический или туннельный контакт с поверхностью, при этом между зондом и образцом устанавливается баланс взаимодействий, который может включать силы притяжения и отталкивания (электрические, магнитные, вандерваальсовы), процессы обмена туннелирующими электронами, фотонами.

После установления баланса начинается сканирование. Зонд движется строка за строкой над определенным участком поверхности заданной площади, которая определяется числом строк-сканов, их длиной и расстоянием между строками. Движение осуществляется

с помощью пьезоманипулятора. Изменение его размеров под влиянием приложенной разности потенциалов перемещает образец в трех направлениях (рис. 13а).

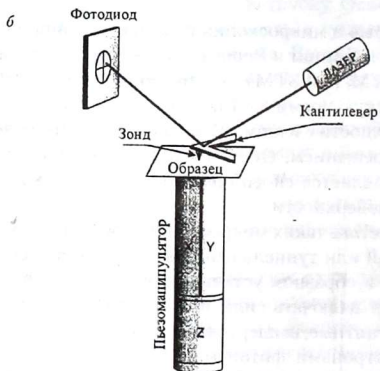
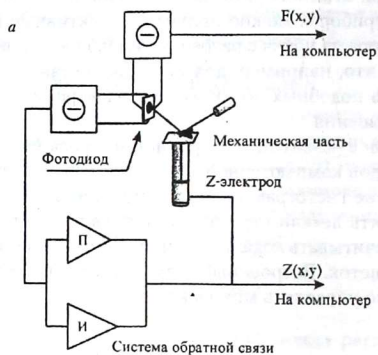


Рис. 13. Общая схема работы зондового микроскопа (а) и механическая часть атомно-силового микроскопа (б)

Рассмотрим общие принципы работы зондовых микроскопов. Все сканирующие зондовые микроскопы характеризуются наличием определенного типа взаимодействия между зондом и образцом, которое используется системой обратной связи для фиксации расстояния зонд — образец ( $d$ ) при сканировании. Для обеспечения высокой разрешающей способности прибора интенсивность данного взаимодействия должна достаточно резко зависеть от расстояния  $d$ . Для атомно-силового микроскопа, например, этому условию удовлетворяют силы отталкивания крайних атомов зонда и образца, а для туннельного микроскопа — экспоненциальный рост величины туннельного тока с уменьшением туннельного зазора, что позволяет достигать с помощью этих приборов субнанометрового разрешения ( $10^{-2}$  нм).

При сканировании (движении зонда в плоскости  $XY$ ) система обратной связи перемещает зонд в направлении  $Z$ , поддерживая на заданном уровне сигнал, соответствующий амплитуде рабочего типа взаимодействия. Обозначим это взаимодействие  $A(X, Y, Z)$ . Сигналы на  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  обкладках пьезоманипулятора задаются с помощью компьютера. Оработка в процессе сканирования зависимости  $A(X, Y, Z) = \text{const}$  вариацией  $Z$  эквивалентна определению зависимости  $Z | A = \text{const}(X, Y)$ , которая в определенной степени коррелирует с локальными топографическими свойствами исследуемой поверхности. Можно назвать данную зависимость топографией, полученной в режиме постоянного взаимодействия  $A$ . Если интенсивность взаимодействия  $A(X, Y, Z)$  неодинакова в разных точках исследуемой поверхности, то детектируемая картина будет носить более сложный характер и являться суперпозицией карт поверхностной топографии и поверхностного распределения интенсивности  $A$ .

Наряду с топографией в режиме постоянного взаимодействия сканирующая зондовая микроскопия позволяет получать широкий спектр других зависимостей  $\Phi | A = \text{const}(X, Y)$ , несущих полезную информацию о различных свойствах поверхности. Здесь функция  $\Phi(X, Y)$  измеряется при осуществлении режима постоянного взаимодействия  $A$ , следовательно, в некотором приближении постоянного расстояния зонд — образец может, например, отображать величину какого-либо взаимодействия, отличного от  $A$ .

Принцип измерения функции  $\Phi(X, Y)$  в режиме  $A = \text{const}$  применяется в различных зондовых микроскопах. Имеются в виду такие

их модификации, как магнитно-силовой микроскоп, работа которого основана на измерении сил между намагниченным зондом и поверхностью, обладающей магнитными свойствами; микроскоп ближнего поля, использующий детектирование электромагнитного поля, которое проходит через миниатюрную диафрагму, расположенную в ближней зоне источника; электростатический силовой микроскоп, где с образцом взаимодействует проводящий заряженный зонд [5]. Во всех этих микроскопах анализ соответствующего взаимодействия осуществляется при поддержании постоянным зазора между зондом и образцом по схемам режима контакта или прерывистого контакта.

Для атомно-силового микроскопа (АСМ) в режиме контакта для фиксации и поддержания на заданном уровне величины силового взаимодействия используется схема, приведенная на рис. 13б. Зонд устанавливается на свободном, не закрепленном конце гибкой консоли — кантилевера. При сближении и контакте зонда с образцом силовое взаимодействие приводит к изгибу кантилевера, величина изгиба фиксируется прецизионным датчиком. Изгиб определяет контактную силу, а поддержание его величины на заданном уровне в процессе сканирования позволяет «прописать» профиль поверхности. На дисплее атомы изображаются полусферами.

В большинстве АСМ используют оптические датчики. Луч лазера падает под углом на поверхность лезера и отражается в центр четырехсекционного фотодиода. При изгибе лезера возникает разница между сигналами соответствующих участков фотодиода. Разностный сигнал правого и левого сегментов, отражающий силы трения при сканировании, вводится в компьютер и фиксируется на мониторе. Разностный сигнал верхнего и нижнего сегментов проходит через пропорциональные и интегральные звенья обратной связи, сравнивается с опорным, их разность усиливается и подается на Z-электрод пьезоманипулятора. В результате образец смещается в вертикальном направлении. Сигнал также поступает на монитор компьютера и дает информацию о поверхности.

В АСМ возможен и режим прерывистого контакта. При этом используют дополнительный пьезоманипулятор, возбуждающий вынужденные колебания лезера. Силы взаимодействия зонда и образца, их физическая природа и характер достаточно сложные. Они

определяются поверхностными и геометрическими свойствами материалов зонда и образца, свойствами среды, в которой ведется исследование. Например, при работе с полипараксилиленовыми пленками зонд вязнет. Давление зонда велико, достигает порядка  $10^9$  Па и может превышать пределы прочности многих материалов. Для подложек обычно используют слюду и графит, которые легко слоятся и имеют гладкие поверхности. АСМ позволяют вести неразрушающие исследования. Это связано с тем, что локальное давление распределяется по трем направлениям, а время воздействия мало — порядка  $10^{-5}$  с. Однако исследователи стремятся уменьшить величины сил взаимодействия зонд — образец, что является актуальной проблемой. Возможные решения связаны с выбором адекватной среды исследования и использованием режима прерывистого контакта. По мнению многих исследователей, в зондовой микроскопии проблем оказалось больше, чем предполагалось.

### *3.3. Дифракционные методы*

Данные методы включают дифракцию рентгеновских лучей и нейтронов и по сравнению с электронной микроскопией являются менее общими. В то же время анализ дифракционных рефлексов, обусловленных структурой атомов одиночных частиц, пригоден для очень малых частиц. Ширина угла  $\Delta\theta$  рефлекса увеличивается с уменьшением размера частицы ( $\Delta\theta \sim 1/R$  — эффект Шеррера). Меньшим размерам соответствует меньшее число решеточных плоскостей, которые дают интерференцию дифракционного пятна, а в больших кластерах обычно видно дифракционное кольцо.

### **Рентгенография**

Взаимодействие рентгеновских лучей с кристаллами, частицами металлов, молекулами ведет к их рассеиванию. Из начального пучка лучей с длиной волны  $\lambda \sim 0,5\text{--}5 \text{ \AA}$  возникают вторичные лучи с той же длиной волны, направление и интенсивность которых связаны со строением рассеивающего объекта. Интенсивность дифрагмированного луча зависит также от размеров и формы объекта. Поликристаллические частицы приводят к возникновению конусов вторичных лучей, каждый конус соответствует определенному семейству

кристаллических плоскостей. Если кристаллики малы и их много, то конус будет сплошным, что и дает неравномерно зачерненное кольцо.

Кристалл является природной дифракционной решеткой, обладающей строгой периодичностью. Кристаллы для исследований должны иметь размеры  $\sim 0,1$  мм и обладать совершенной структурой. Для установления структуры средней сложности, имеющей 50–100 атомов в элементарной ячейке, измеряют интенсивности сотен и даже тысяч дифракционных отражений. Этот процесс осуществляется с помощью микроденситометров и дифрактометров, управляемых ЭВМ. Ранее на подобные операции уходили месяцы, в настоящее время это можно сделать за один день.

Исследуются аморфные материалы и не до конца упорядоченные частицы в поликристаллах. С помощью рентгенографии можно определять фазовый состав, размеры и ориентацию зерен (текстуру).

Широкое применение в настоящее время находит метод малоуглового рассеяния, позволяющий изучать пространственные неоднородности с размерами в 5–10 Å. Используют его для исследования пористых, мелкодисперсных материалов, сплавов.

Анализ атомной структуры, включающий определение размера, формы, отнесение к группе симметрии, представляет собой сложную и трудоемкую математическую обработку всех интенсивностей дифракционных отражений. Рентгенография материалов — это область исследований на основе рентгеновских дифракционных методов равновесных и неравновесных состояний материалов, фазового состава, фазовых диаграмм, остаточных напряжений и т. д.

## Дифракция нейтронов

Нейтрон — частица, подходящая по своим свойствам для анализа различных материалов. Ядерные реакторы дают тепловые нейтроны с максимальной энергией 0,06 эВ, которой соответствует волна де Бройля с  $\lambda \sim 1$  Å, соизмеримая с величинами межатомных расстояний. На этом и основан метод структурной нейтронографии. Соизмеримость энергии тепловых нейтронов с тепловыми колебаниями атомов и групп молекул используют для анализа в нейтронной спектроскопии, а наличие магнитного момента является основой магнитной нейтронографии.

### 3.4. Другие методы

#### Расширенная адсорбция рентгеновских лучей

Данный метод основан на измерении около абсорбционного края, например К-оболочки. Наблюдаемые при этом колебания как функция энергии фотона являются результатом интерференции первичных волн с вторичными, рассеиваемыми соседними атомами. Анализ подобных колебаний позволяет найти расстояние между соседними атомами и изучить отклонения «соседей» в поверхностном слое частицы по сравнению со значениями решетки компактного металла. Определение таких отклонений важно для понимания оптических свойств частиц металла. Они могут изменять размер частицы, ее электронную плотность и оптические свойства. Например, атомные расстояния в  $\text{Ag}_2$  и  $\text{Au}_2$  составляют 0,210 и 0,253 нм соответственно, а в компактном металле — 0,325 нм.

#### Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Метод основан на возбуждении атомов исследуемого вещества излучением маломощной рентгеновской трубки. При этом возникает вторичное флуоресцентное излучение, которое попадает на диспергирующий кристалл-анализатор и, отразившись от него, регистрируется пропорциональным детектором. Кристалл-анализатор и детектор перемещаются гониометром. Каждому фиксированному положению гониометра соответствует определенная длина волны вторичного излучения, избираемая анализатором. Элементный состав образца характеризуется спектральными линиями, а их интенсивность однозначно связана с количественным содержанием присутствующих в образце элементов. Концентрация обычно рассчитывается путем сравнения с результатами анализа стандартных образцов.

Рентгенофлуоресцентный метод позволяет быстро и с большой точностью анализировать практически все элементы периодической системы в твердых, жидких, порошкообразных и пленочных образцах с высокой чувствительностью.

#### Масс-спектрометрия

В этом методе используется разделение ионизированных частиц по их массам на основе взаимодействия магнитных и электрических полей. В динамических приборах анализируют разные времена пролета

ионами определенного расстояния. В квадрупольном масс-спектрометре разделение ионов осуществляется в поперечном электрическом поле, которое создается квадрупольным конденсатором, состоящим из четырех стержней, расположенных симметрично относительно центральной оси. Во время пролета в масс-спектрометре ионы вводятся в виде ионного пакета через сетку в анализатор и «дрейфуют» вдоль анализатора к коллектору так, что тяжелые ионы ( $m_1$ ) отстают от легких ( $m_2$ ). Происходит расслоение пакета, обусловленное тем, что в исходном пакете энергия всех ионов одинакова, а их скорости и, следовательно, времена пролета  $t$  анализатора обратно пропорциональны квадратному корню из массы  $t = L (m/2v)^{1/2}$ , где  $v$  — ускоряющий потенциал,  $L$  — длина анализатора.

### Фотоэлектронная спектроскопия

Метод основан на измерении энергии спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии. Анализируется испускание электронов твердыми телами под действием фотонов. По Эйнштейну, сумма энергии связи вылетающего электрона (работа выхода) и его кинетической энергии равна энергии падающего фотона.

По спектру определяют энергии связи электронов и их уровни энергии в исследуемом веществе. Метод также позволяет исследовать распределение электронов в зоне проводимости, определять состав вещества, тип химической связи.

В металлах имеет место сильное отражение фотонов и большое взаимодействие с электронами проводимости. Применение данного метода осложняется малой величиной квантового выхода ( $\approx e/1$  фотон).

### *3.5. Сравнительные возможности методов анализа элементов*

В данном разделе рассмотрены не все методы анализа наночастиц разных элементов. Применение электронной спектроскопии, светорассеяния, электронного парамагнитного резонанса отражено в других разделах книги, связанных с исследованием конкретных реакций или с использованием кластеров и наночастиц металлов. Способы анализа неметаллов затронуты в главе, посвященной фуллеренам и углеродным нанотрубкам.



Сопоставить между собой различные методы анализа элементов практически невозможно из-за их разнообразия и условий применения. Поэтому ограничимся вариантами наиболее распространенных спектральных методов. Важными характеристиками любого метода являются пределы обнаружения и величины используемых для анализа образцов. Сравнительные возможности некоторых методов приведены в табл. 3.

Таблица 3

## Сравнительный анализ спектральных методов

| Метод                                  | Пределы обнаружения<br>(твердое вещество) |                         | Навеска   |
|--|---|-------------------------|-----------|
|  | отн. %                                    | абс. г.                 |           |
| Атомно-эмиссионный спектральный анализ | $10^{-7}$ – $10^{-4}$                     | $10^{-9}$ – $10^{-7}$   | 10–100 мг |
| Атомно-абсорбционный анализ            | $10^{-8}$ – $10^{-5}$                     | $10^{-13}$ – $10^{-11}$ | 0,1–1 мг  |
| Атомно-флуоресцентный анализ           | $10^{-8}$ – $10^{-6}$                     | $10^{-11}$ – $10^{-9}$  | 1–5 мл    |
| Рентгенофлуоресцентный анализ          | $10^{-5}$ – $10^{-4}$                     | $10^{-7}$ – $10^{-6}$   | 0,1 мг    |
| Спектрофотометрия                      | $10^{-4}$ – $10^{-3}$                     | $10^{-11}$ – $10^{-8}$  | 0,2–10 мл |
| Лазерная масс-спектрография            | $10^{-8}$ – $10^{-5}$                     | $10^{-12}$ – $10^{-11}$ | 5–100 мг  |

Одна из основных проблем анализа малых кластеров и наночастиц металлов связана с воспроизводимостью размеров частиц, получаемых разными методами на микро- и макроуровнях.

При исследовании наночастиц сложности возникают при одновременном использовании нескольких методов анализа. Решение этой проблемы особенно важно для нанохимии. Для большинства химических превращений с участием частиц размером около 1 нм, т. е. содержащих до 10 атомов, трудно установить стехиометрическое уравнение реакции. Это связано с тем, что такие реакции осуществляются, как правило, в неравновесных условиях, и проследить за изменениями концентраций и составов начальных и конечных продуктов практически невозможно. Методы исследования состава,

размера, свойств наночастиц нуждаются в дальнейшем развитии и совершенствовании.

Трудности, возникающие при исследовании высокоактивных частиц с небольшим числом атомов, в настоящее время активно преодолеваются с помощью различных теоретических методов. Электронные структуры кластеров металлов анализируются двумя неэмпирическими методами: функционала плотности и конфигурационных взаимодействий Хартри — Фока. Первый метод дает информацию об основном состоянии нейтральных и заряженных частиц, но плохо описывает возбужденные состояния. Метод Хартри — Фока позволяет получить данные об основном и возбужденном состояниях нейтральных и заряженных частиц. Однако оптимальная геометрия кластера может быть определена только для небольших частиц, расчеты многоэлектронных кластеров требуют гораздо больше времени.

Для анализа металлов с сильно делокализованными валентными электронами применяют модель электронной оболочки, которая предполагает, что валентные электроны каждого атома в частице становятся свободными и находятся на границах кластера. Для сферических частиц закрытые оболочки имеют место при числе электронов  $n = 2, 8, 18, 20, 34, 40, \dots$ . Для кластеров щелочных металлов частицы с подобным электронным состоянием называют «магическими». Модель оболочки не учитывает заряд ядра атомов. Этот учет имеет место в модели желе, которая рассматривает положительные заряды атомов размазанными по гомогенному основанию, что не учитывает свойств, связанных с атомной структурой кластера. Частицы с закрытыми электронными оболочками имеют сферическую форму, а форма открытых оболочек кластеров деформирована. Деформация влияет на энергию оболочки и учитывается в неэмпирических квантово-механических расчетах [10].

Таким образом, для исследования индивидуальных наночастиц в газовой фазе и объеме наноструктур используют самые различные методы. Однако для более всестороннего исследования наночастиц металлов, имеющих высокую активность и способных изменять ее в зависимости от кинетических и термодинамических условий, требуется развитие новых методов, которые смогут не только измерять, но и детально проследивать изменения свойств наночастиц.

*Контрольные задания*

1. Назовите методы исследования свойств частиц на поверхности и охарактеризуйте получаемую информацию.
2. Назовите методы исследования свойств наночастиц в объеме и охарактеризуйте получаемую информацию.
3. Охарактеризуйте особенности и специфику просвечивающей электронной микроскопии.
4. Опишите принципы работы зондовых микроскопов различных типов.
5. Охарактеризуйте особенности дифракционных методов анализа.
6. Сопоставьте специфику и чувствительность различных спектральных методов.

## Глава 4

### *Криохимия атомов и наночастиц металлов*

Реакции паров металлов при низких температурах впервые осуществлены в 1928 г. Н. Н. Семеновым, когда в процессе конденсации паров кадмия и серы на поверхность, охлажденную жидким воздухом, наблюдали периодическую реакцию, распространяющуюся от центра сконденсированной пленки. Прореагировавшие вещества образовывали зоны концентрических колец.

В конце 50-х гг. XX в. пары натрия, калия и магния использовали для инициирования низкотемпературной полимеризации. Наиболее активным оказался магний. Соконденсаты его паров с акрилонитрилом, метилакрилатом, акриламидом и другими мономерами полимеризовались в твердой фазе при низких температурах с высокими скоростями.

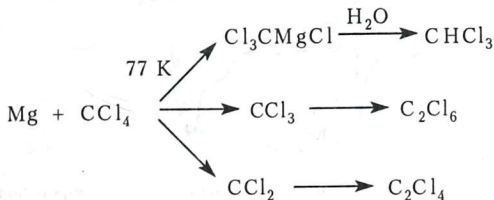
Наши работы по низкотемпературным соконденсатам паров металлов с различными лигандами начались в конце 70-х гг., и вполне естественно, что при их постановке учитывался предшествующий опыт [1]. В результате проведенных исследований сформировалось и активно развивается новое направление — криохимия наноразмерных частиц металлов, или нанокриохимия [2, 3].

#### *4.1. Реакции частиц магния*

Неожиданные результаты были получены в реакциях атомов, кластеров и наночастиц магния с полигалогенметанами при низких и сверхнизких температурах. Отсутствие реакции магния с четыреххлористым углеродом в растворах обычно приводится как пример того, что полигалогенуглеводороды не образуют реагентов Гриньяра. Совершенно иная картина наблюдается при низких температурах. Четыреххлористый углерод обладает определенной «жесткостью» и при низких температурах иногда может использоваться в качестве матрицы. При 77 К в соконденсатах магния и четыреххлористого углерода в избытке последнего образование больших агрегатов магния, скорее всего, не происходит. Более вероятно стабилизация малых кластеров.

## Реакции Гриньяра

Исследование низкотемпературных соконденсатов магния с четыреххлористым углеродом методами ИК-спектроскопии позволило при 77 К обнаружить образование реагента Гриньяра, т. е. внедрение атома магния по связи углерод — хлор, образование трихлорметильного радикала и дихлоркарбена [4, 5]. В результате была предложена схема параллельных конкурирующих реакций:



Образование трихлорметильного радикала и дихлоркарбена подтверждает наличие в продуктах реакции гексахлорэтана и тетрахлорэтилена, которые были обнаружены по ИК-спектрам и газохроматографически. В продуктах взаимодействия паров воды с низкотемпературным конденсатом обнаружен хлороформ, дополнительно свидетельствующий об образовании реагента Гриньяра.

При температуре жидкого азота в одну стадию получен реагент Гриньяра с фторбензолом. В растворах такой процесс идет с трудом и осуществляется в две стадии. Исследование взаимодействия галогенбензолов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , методом ЭПР привело к обнаружению радикалов, возникающих при отрыве магнием галогена. Спектры ЭПР приведены на рис. 14. Для бромбензола наблюдается достаточно хорошее разрешение спектра, а для фторбензола — только синглет, который был отнесен к образованию ион-радикальной пары. Четко выраженные алкильные радикалы наблюдались при взаимодействии магния с хлоруглеводородами.

Вопрос об участии в образовании реагента Гриньяра радикалов или ион-радикальных пар был решен при исследовании влияния температуры на кинетику реакции. На рис. 15 приведены зависимости выхода реагента Гриньяра и концентрации ион-радикальных пар от времени и температуры. Относительная интенсивность сигнала алкильных радикалов непрерывно уменьшается с повышением

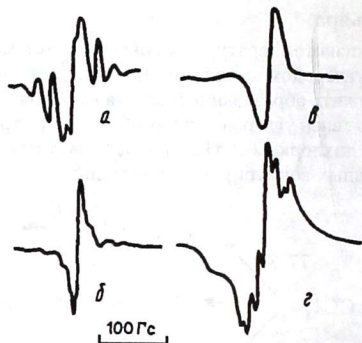


Рис. 14. Спектры ЭПР в системе магний — галогенпроизводные: а — *n*-хлорпентан; б — *n*-фтороктан; в — фторбензол; г — бромбензол

температуры, и при  $T = 123$  К радикалы погибают. Концентрация ион-радикальных пар увеличивается с повышением температуры, при  $T = 123$  К достигает максимума, а затем снижается.

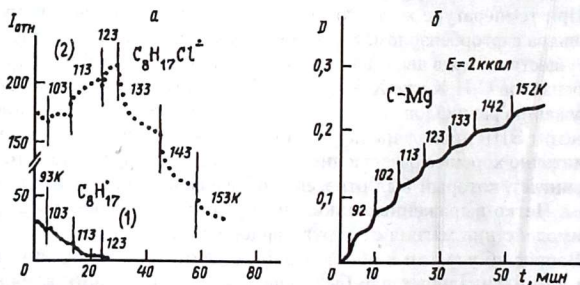
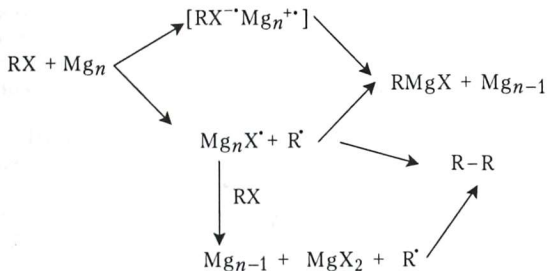


Рис. 15. Кинетика реакций в системе магний — хлоропентан: а — изменение интенсивности сигнала ЭПР алкильных радикалов — кривая (1) и ион-радикальных пар — кривая (2); б — изменение оптической плотности  $D$  ( $\nu = 555 \text{ см}^{-1}$ ), отражающее образование связи C-Mg

Из данных рис. 15 видно, что имеет место корреляция между изменением выхода реагента Гриньяра и концентрацией ион-радикальных пар. Полученные экспериментальные данные указывают на то, что в образовании реагента Гриньяра участвуют ион-радикальные пары, а не свободные радикалы. Возможно, что и радикалы участвуют в образовании реагента Гриньяра. Такие механизмы предполагались в литературе. В условиях низких температур с внедрением металла по связи углерод — галоген конкурирует реакция отрыва галогена атомом металла. Для соединений со слабой связью углерод — галоген (это иодиды и бромиды), доминирует образование радикалов и продуктов их сдвигания, т. е. в системе имеет место реакция Вюрца. Совокупность результатов, полученных при низкотемпературном взаимодействии частиц магния с алкил- и арилпроизводными углеводородов, позволила предложить следующую схему:



Образованию ион-радикальных пар, кроме прочности связи углерод — галоген, способствует и соотношение металл — углеводород. Увеличение концентрации металла облегчает перенос заряда и возникновение ион-радикалов.

На примере галогенбутанов исследовано влияние энергии связи углерод — галоген и концентрации магния на выход продуктов сдвигания радикалов (реакция Вюрца). В системе  $n-C_4H_9Cl-Mg$  выход октана с увеличением концентрации магния снижается, в системе  $n-C_4H_9Br-Mg$  он практически не зависит от концентрации магния

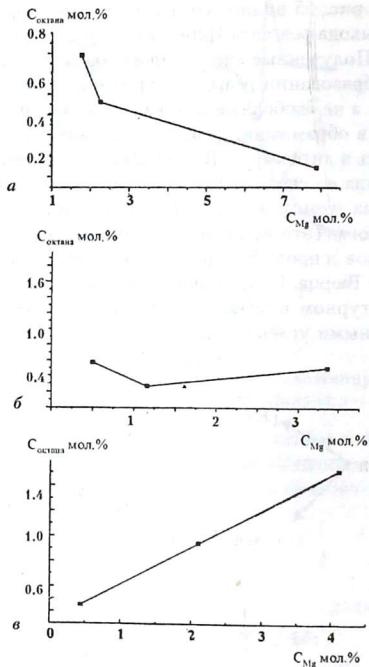


Рис. 16. Зависимость выхода *n*-октана  $C$  (мол. %) от концентрации магния и прочности связи  $C-X$ , где  $X = Cl, Br, I$ : *a* — *n*-бутилхлорид; *б* — *n*-бутилбромид; *в* — *n*-бутилиодид

и в системе  $n-C_4H_9I-Mg$  — увеличивается (рис. 16). Приведенные данные соответствуют предложенной схеме реакции.

### Активация малых молекул

Легкое осуществление в низкотемпературных соконденсатах таких необычных реакций, как получение реагентов Гриньяра с четыреххлористым углеродом и фтористым бензолом с участием наночас-



тиц металла, указывало на наличие в подобных системах запасенной энергии. Подобная энергия могла аккумулироваться в форме стабилизированных агрегатов металлов или их метастабильных комплексов с органическими либо неорганическими лигандами. Представляла интерес реализация запасенной в конденсатах энергии для активации малоактивных молекул, например диоксида углерода. Для активации  $\text{CO}_2$  перспективно ее связывание в комплексы с различными металлами, в частности с наночастицами, при низких температурах.

Были исследованы твердые образцы, содержащие от 1 до 3 компонентов: металл, диоксид углерода, органические предельные и непредельные углеводороды, в отдельных опытах аргон — как разбавитель. В криореакциях с диоксидом углерода использовали металлы: литий, калий, натрий, серебро, магний, кальций, цинк, кадмий, ртуть, самарий.

Низкотемпературные реакции двуокиси углерода с частицами магния, кальция и самария в совместных конденсатах в интервале температур 4,2–293 К были осуществлены и изучены впервые [6].

В соконденсатах лития и натрия с диоксидом углерода зарегистрированы спектры ЭПР, отнесенные к образованию комплексов  $\text{M}^+\text{CO}_2^-$ . Дополнительно комплексообразование подтверждено анализом ИК-спектров и изменением интенсивностей линий при нагревании образцов. Для систем щелочной металл — диоксид углерода предложено образование промежуточных соединений, включающих димеры  $\text{CO}_2$  и атомы щелочных металлов.

При исследовании низкотемпературного взаимодействия магния с диоксидом углерода методами ИК- и ЭПР-спектроскопии показано, что первой стадией реакции являются перенос электрона и образование анион- и дианион-радикалов. Высказано предположение, что в соконденсатах возможен синтез комплексов магния с диоксидом углерода различного состава и карбонила магния. В момент соконденсации, видимо, происходит образование и некоторых других продуктов типа оксалатов и карбонатов магния.

При взаимодействии щелочных и щелочно-земельных элементов с диоксидом углерода в низкотемпературных конденсатах осуществляются перенос электрона и образование соединений типа  $\text{M}^+\text{CO}_2^-$ . В реализации этого процесса важна способность атома металла отдавать электрон, определяемая его потенциалом ионизации. Корреляция

функциональной способности  $\text{CO}_2$  и потенциала ионизации атома металла действительно имеет место. Легко вступают в реакцию литий (потенциал ионизации  $I = 5,39$  эВ), калий ( $I = 4,34$  эВ), натрий ( $I = 5,14$  эВ), самарий ( $I = 5,6$  эВ), с большим трудом магний ( $I = 7,6$  эВ), кальций ( $I = 6,1$  эВ). Не вступают в реакцию кадмий, цинк и ртуть, имеющие потенциалы ионизации соответственно 8,49; 9,39 и 10,44 эВ. Данные о потенциалах взяты из справочника [7].

Отмеченная выше активность металлов по отношению к диоксиду углерода и ее связь с потенциалом ионизации — не единственный фактор, определяющий реакционную способность исследуемых систем. Пока отсутствует информация о количестве атомов металла, входящих в активную частицу, а величина потенциала ионизации частиц металла изменяется в пределах групп периодической системы, сильно зависит от размера частицы и, как правило, уменьшается с увеличением размера кластера. Тенденция к понижению потенциала ионизации с увеличением числа атомов металла связана с возможностью делокализации положительного заряда, возникающего при ионизации кластера на большем числе атомов.

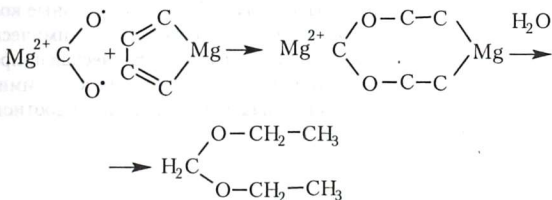
Особенности криохимических реакций, обусловленные размерными эффектами, позволяют рассматривать низкотемпературные соконденсаты как системы, аккумулирующие и запаасающие энергию. Как аккумуляторы энергии особый интерес представляют многокомпонентные системы, содержащие наночастицы металлов. В этом случае к энергии, связанной с метастабильным состоянием, дефектами, геометрическими размерами образца, участвующих в реакции частиц, может добавиться энергия сопряженных процессов. Суть подобных явлений состоит в том, что если двухкомпонентная и трехкомпонентная системы имеют один общий реагент, то, например, двухкомпонентная может быть относительно стабильна, а трехкомпонентная обладать большой активностью.

Изучено взаимодействие диоксида углерода с этиленом в присутствии магния [8]. Образцы получали совместной конденсацией паров реагентов на поверхность, охлаждаемую жидким азотом. Использовали соотношения  $\text{Mg} : \text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 5 : 50$ . Для сравнения исследовали соконденсаты  $\text{Mg}-\text{CO}_2$  и  $\text{Mg}-\text{C}_2\text{H}_4$  состава от 1 : 5 до 1 : 50. Продукты реакции после их гидролиза парами воды

анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Сококонденсат магния с этиленом по ИК-спектрам практически не отличается от чистого этилена. В спектре ЭПР был обнаружен сигнал с g-фактором  $1,9988 \pm 0,0005$  и полушириной 7 Гс. Интенсивность сигнала убывает при нагревании образца до 95 К и затем исчезает.

Сококонденсат магния, диоксида углерода и этилена стабилен при 77 К, а спектр ЭПР представляет собой наложение сигналов отдельных систем. При толщине пленки ~100 мкм нагрев образца до температуры 100 К приводит к взрывной реакции, сопровождаемой вспышками.

В продуктах реакции, по данным хроматографии, содержится по крайней мере 10 индивидуальных веществ. Методом хромато-масс-спектрологии идентифицировано два соединения с массами молекулярных ионов 104 и 132. Интерпретация спектров показала наличие диэтилацеталий муравьиного и пропионового альдегидов. Возможная схема реакции приведена ниже:



Образование в низкотемпературных сококонденсатах соединений магния с димером этилена установлено в работе [9]. В пленках толщиной менее 10 мкм в условиях медленного нагрева реакцию не удалось осуществить из-за испарения этилена.

При температуре 80 К реакция происходит и в системе  $\text{Li}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_4$  при соотношении реагентов 1 : 20 : 10. Присутствие следов воды способствует реакции. По данным ИК-спектров, возможным продуктом реакции является пропионат лития. При замене лития на натрий и калий было показано, что они реагируют только с диоксидом углерода. Ввести в реакцию этилен не удалось. Реакция не осуществляется и в присутствии паров воды. В тройных

соконденсатах диоксида углерода с самарием и серебром после нагрева до 293 К в ИК-спектрах обнаружено слабое поглощение новых продуктов, которые не были идентифицированы.

Полученные криохимически частицы магния, цинка и олова использованы для деструкции четыреххлористого углерода в воде. Продукты реакции анализировали с применением хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и хроматографии. Активность частиц металлов, полученных криохимически, сопоставлялась с частицами, синтезированными другими методами. Криочастицы обладали самой высокой активностью. Предположено, что деструкция  $\text{CCl}_4$  идет через промежуточное образование внедрения металлов по связи C-Cl, которые легко взаимодействуют с водой. С частицами металла по аналогичной схеме реагируют  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CHCl}_3$ . Конечным продуктом являются углеводороды. Высокая активность криочастиц цинка была подтверждена и методом атомно-силовой микроскопии [10].

Приведенные примеры, с одной стороны, показывают, что низкотемпературные соконденсаты аккумулируют значительные количества энергии и в них могут протекать сопряженные химические реакции, с другой — свидетельствуют о том, что химическая природа металла имеет большое значение для осуществления криохимических превращений. Здесь мы сталкиваемся с проблемой соотношения активности и селективности.

## Взрывные реакции

Явление быстрых, практически взрывных криохимических реакций более детально изучено на примере систем магний — галогенуглеводороды. Первоначально оно было зафиксировано при снятии спектров ЭПР, когда легкое встряхивание реактора приводило к взрывной реакции [11]. Киносъемка процесса показала, что реакция имеет место за время меньше 0,01 с. При дальнейших исследованиях с разными галогенпроизводными стало очевидно, что реакция зависит от толщины пленки соконденсата магния с галогенуглеводородом. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Детальное исследование пленок соконденсатов магния и дихлорэтана позволило уточнить механизм быстрых, взрывных реакций с участием магния [12]. Взрывная реакция между магнием и дихлор-

Таблица 4

Влияние природы галогенуглеводорода и толщины пленки соконденсата с магнием на криовзрывные реакции\*

| Система  | Нижний предел, мкм | Верхний предел, мкм |
|--|--------------------|---------------------|
| Mg-1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 20                 | 90-100              |
| Mg-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl                  | 90-110             | 220-270             |
| Mg-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J                   | 35-40              | 120-140             |

\* Скорость соконденсации  $2 \cdot 10^{16}$  мол./с·см<sup>2</sup>, сила удара  $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$  Дж.

этаном наблюдается (рис. 17) при некоторой критической толщине ( $L_{кр}$ ). Превращение достигает практически 100 %. Реакция сопровождается выделением тепла, газа и механическим разрушением пленки.

Критическая толщина зависит от соотношения реагентов и температуры поверхности, на которую осуществляется конденсация.

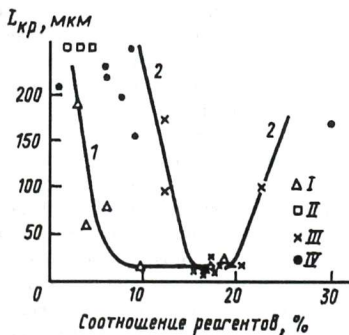


Рис. 17. Зависимость критической толщины пленки соконденсата магния и 1,2-дихлорэтана от состава и температуры подложки: 1 — при 80 К; 2 — при 90 К; I и III — критические толщины для температур 80 и 90 К соответственно; II и IV — предельные толщины, при которых не было зарегистрировано взрывной реакции, для температур 80 и 90 К соответственно

Влияние содержания магния на среднюю критическую толщину  $L_{кр}$  при температуре 80 К приведено ниже:

| Содержание Mg, мол. %    | 10–20 | 20–25 | 25–30 | 30–50 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Критическая толщина, мкм | 9,5   | 3,6   | 2,7   | 1,5   |

Таким образом, увеличение содержания магния в 3 раза уменьшает величину  $L_{кр}$  более чем в 6 раз. Критическая толщина имеет минимум, соответствующий композиции магний — дихлорэтан с эквимолярным соотношением 1 : 1. Увеличение температуры поверхности сужает область взрыва. Важно отметить, что исходное состояние образца аморфное, конечное — кристаллическое, и реакция может проходить частично, не затрагивая всю пленку. Существует определенное взаимодействие между реагирующими и не реагирующими частями образца, образуются самораспространяющиеся волны, и внутренняя энергия механических напряжений инициирует взрыв. Вероятность быстрой реакции уменьшается с увеличением температуры поверхности, что наряду с отсутствием предвзрывных разогревов позволяет исключить из рассмотрения механизм теплового взрыва. Взрыв становится маловероятным при уменьшении скорости конденсации. Взрывы не наблюдали и при температуре 110 К. Для рассматриваемого явления развита модель, основанная на предположении, что в процессе формирования пленки конденсата возникают внутренние механические напряжения, обуславливающие пластическую деформацию и образование трещин, когда толщина пленки достигает определенного критического значения. Пластическая деформация увеличивает молекулярную подвижность и ускоряет химические взаимодействия или кристаллизацию.

Изучать процессы, происходящие в низкотемпературных пленочных конденсатах, позволяют калориметрические методы. Описана конструкция оригинального тонкопленочного низкотемпературного дифференциального сканирующего калориметра для исследования конденсатов паров реагентов на подложке с температурой 80–300 К. Прибор использован для получения калориметрических кривых конденсатов бутанола-1 и воды. На примере конденсатов воды обнаружен ранее не наблюдавшийся эффект самопроизвольной кристаллизации аморфного конденсата воды в процессе его формирования при достижении пленкой определенной толщины [13]. Образцы аморфной воды с толщиной пленки приблизительно 0,5 мкм получали конденсацией паров воды на медную пластину калориметра в режиме

молекулярного пучка при температуре 80 К. Скорость конденсации изменялась в пределах  $6 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  (0,01–1 мкмоль/мин). При достижении образуемой пленкой определенной критической толщины наблюдалось самопроизвольное кратковременное выделение тепла, за которым следовало резкое понижение выделения теплоты. Характерный вид калориметрической кривой приведен на рис. 18.

Критическая толщина пленки в момент возникновения быстрого процесса составляет 4 мкм. Выделяющаяся теплота составляет 0,2–0,7 кДж/моль и зависит от условий опыта. Столь значительное тепловыделение было отнесено к процессу кристаллизации аморфной воды, который наблюдали в пленке с толщиной меньше критической после окончания ее формирования в интервале температур 163...167 К. Теплота кристаллизации составляла  $1,2 \pm 0,1$  кДж/моль при сканировании со скоростью 3 К/мин.

Быстрые, практически взрывные реакции при достижении критических (размерных) толщин могут инициироваться возникающими в процессе формирования образца механическими напряжениями.

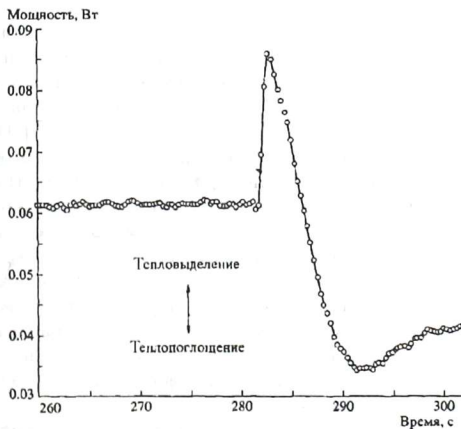


Рис. 18. Зависимость мощности тепловых эффектов от времени при формировании конденсата воды

Конденсат воды был исследован на криотензометрической установке. Условия получения образцов в калориметрической и криотензометрической установках были сопоставимы. При достижении пленкой критической толщины происходит скачкообразное уменьшение напряжения от 11 до 1 МПа, наблюдается возникновение сетки трещин.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что внутреннее механическое напряжение при достижении критической толщины генерирует разрушения пленки и инициирует кристаллизацию образца. Логично предположить, что разрушение и кристаллизация связаны положительной обратной связью и вызывают автоволновой процесс лавинообразной кристаллизации амфотерной пленки. Более детальное исследование позволило установить, что признаками размерного эффекта являются быстрое тепловыделение, начало процесса трещинообразования, резкое уменьшение внутренних механических напряжений.

Разрушение пленки, химическая реакция или кристаллизация связаны положительной обратной связью и генерируют автоволновые взрывные химические реакции или процессы кристаллизации во время формирования пленки соконденсата. Особенности, аналогичные рассмотренным для системы магний — дихлорэтан, обнаружены для реакций ацетилхлорида с диэтиламином и циклопентадиена с  $TiCl_4$ , а также полимеризации, инициируемой парами магния. Более детально модель криовзрывных реакций и влияние условий формирования образцов на реакции рассмотрены в работе [14]. Наблюдаемые экстремальные зависимости от скорости конденсации объяснены на основе кинетической модели, учитывающей процессы образования зародышей при кристаллизации. Влияние механической энергии на процессы, происходящие при низких температурах в растущих пленках, схематически отражено на рис. 19. Следует подчеркнуть, что взрывные процессы могут охватывать часть пленки или повторяться, если после первого взрыва формирование пленки продолжается.

Взрывная реакция может инициироваться и тепловым, и механическим внешним воздействием; она может возникнуть и самопроизвольно после окончания образования пленки при ее выдерживании в изотермических условиях.

Условия формирования влияют на критическую толщину пленки, при которой наблюдается взрывной процесс. Как уже отмечалось, увеличение температуры подложки и уменьшение скорости соконденсации



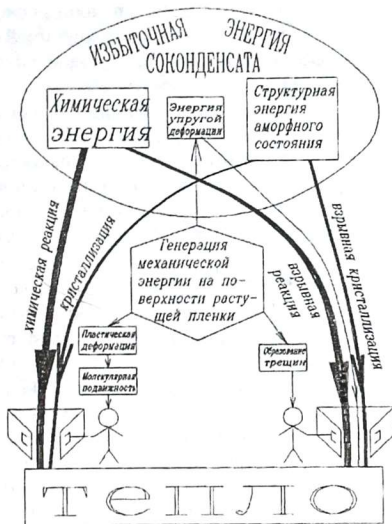


Рис. 19. Генерация механической энергии в растущем соконденсате и процессы, сопровождающие это явление

затрудняют осуществление самопроизвольных взрывных процессов. Следовательно, процессы формирования и изменения структуры соконденсатов при низких температурах, а также размер участвующих в процессе частиц имеют определяющее значение для конкретных химических механизмов. В формирующихся пленках процессы могут инициироваться трещинами после достижения предела прочности. Таким образом, в низкотемпературных реакциях тесно переплетаются физические и химические процессы.

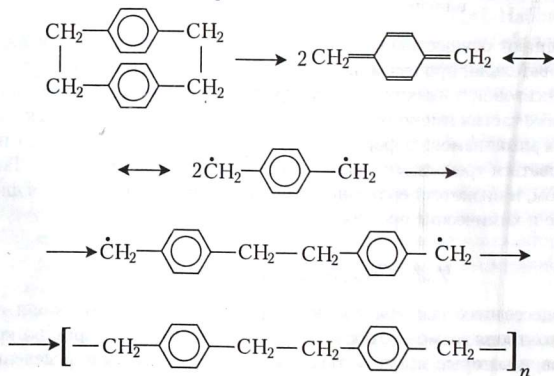
#### 4.2. Серебро и другие металлы

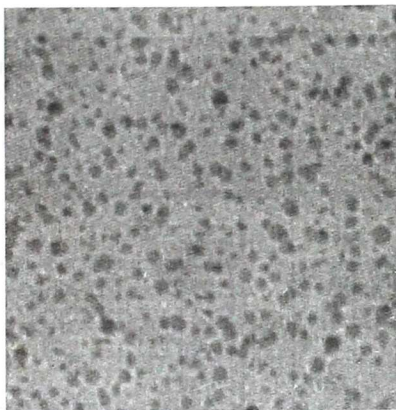
В процессе низкотемпературной соконденсации в условиях кинетического контроля возможно образование метастабильных пористых кристаллов, в которые могут включаться другие вещества определенных

размера и формы. Химические реакции в подобных системах открывают новые возможности для управления реакционной способностью в условиях структурной упорядоченности. Модификация структуры янтарного ангидрида при низкотемпературной соконденсации изменила его селективность в реакции с 1,2-диаминопропаном [15]. Аналогичный подход применен для синтеза металлсодержащих полимеров. С использованием метода низкотемпературной конденсации на основе систем акриламил-калий был получен полимер со слоистым характером упаковки полимерных цепей, расстояние между слоями 11,2 Å. Полимер обладал сорбционной способностью по отношению к спиртам.

### Стабилизация полимерами

Получение материалов, состоящих из наночастиц металлов или включающих их в свой состав, осложнено, как уже отмечалось, их высокой активностью. В последнее время предложен новый способ стабилизации наноразмерных частиц металлов [16,17], суть которого заключается в использовании мономеров, полимеризующихся при низких температурах. Найдено, что при совместной конденсации на холодную поверхность паров металлов и паров п-ксилилена, получаемого пиролизом ди-п-ксилилена, и последующем нагревании соконденсата до 110–130 К или его облучении ртутной лампой при 80 К образуются полимерные пленки, содержащие агрегаты атомов металлов. Процесс полимеризации идет по схеме:





100 нм

**Рис. 20.** Электронная микрофотография частиц свинца в пленке поли-*p*-ксилилена

Полимер включает и стабилизирует кластеры металла. Пленки поли-пара-ксилилена с включенными частицами металла могут быть извлечены из реакционного сосуда для дальнейших исследований. Образцы были изучены методами электронной микроскопии. Частицы кластера свинца имеют глобулярный характер (рис. 20).

На рис. 21 приведена гистограмма, показывающая, что размер частиц распределяется в ряду 2–8 нм. Средний вычисленный диаметр составляет 5,5 нм. Данные, приведенные в табл. 5, позволяют сделать вывод, что достаточно широкое изменение содержания свинца в образце практически не сказывается на среднем размере частиц. Кроме свинца в поли-пара-ксилиленовых пленках стабилизированы наноразмерные частицы Zn, Cd, Ag, Mg, Mn.

Информацию о происходящих процессах стабилизации глобулярных частиц различных металлов в полимерных пленках позволяет получить ИК-спектроскопия. Показано, что Zn, Pb и Ag не приводят к заметным изменениям в ИК-спектрах систем мономер – металл,

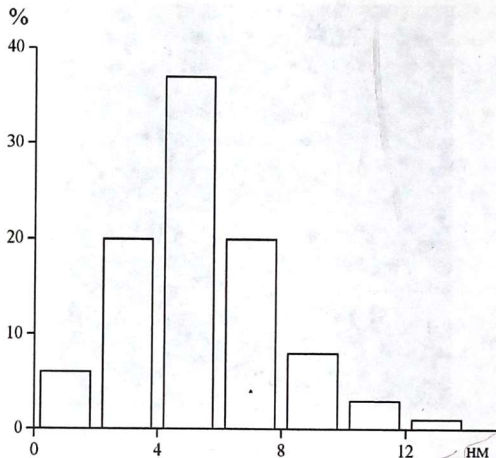


Рис. 21. Распределение по размерам частиц свинца, изолированных в полимерной пленке

Таблица 5

Условия получения пленки и средний размер частиц свинца

| $T_{\text{исп Pb}},$<br>°C | $T_{\text{пирролиза}}$<br>п-ксилилена,<br>°C | УФ-<br>облучение | Содержание<br>свинца,<br>масс. % | Средний диаметр<br>частиц, нм |
|----------------------------|--|------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 742                        | 495  | -                | 6,5                              | 5,2                           |
| 600                        | 600  | -                | 0,5                              | 3,4                           |
| 625                        | 630  | -                | 0,1                              | 6,9                           |
| 625                        | 630  | +                | 0,1                              | 7,4                           |
| 735                        | 605  | -                | 1,9                              | 5,5                           |
| 735                        | 605  | +                | 1,9                              | 6,7                           |

полимер — металл. Это свидетельствует об отсутствии сильных взаимодействий, например, приводящих к образованию металлоорганических соединений.

Иную картину наблюдали в случае магния. В соконденсатах магний-*p*-ксилилен обнаружено появление новых полос в областях  $1210 \text{ см}^{-1}$  и  $1483 \text{ см}^{-1}$ , которые, вероятно, связаны с переносом электрона от магния на бензольные кольца в комплексе магний-*p*-ксилилен. При нагревании появляются новые полосы при  $720 \text{ см}^{-1}$  и  $740 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о превращении низкотемпературного  $\pi$ -комплекса в  $\sigma$ -комплекс. Результаты ИК-исследований совместных конденсатов металлов с пара-ксилиленом приведены в табл. 6.

Таблица 6

**Полосы поглощения в совместных конденсатах металлов с поли-*p*-ксилиленом (ППК) при температуре 80–300 К**

| Металл | Полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$ | Температура, К                               | Предполагаемое отнесение к комплексу   |
|--------|-------------------------------------|--|--|
| Zn     | 855<br>1900 (усил.)                 | 80<br>120–300                                | $\pi$ -комплекс группы $=\text{CH}_2$ с Zn<br>$\pi$ -комплекс Zn с ППК   |
| Cd     | 855<br>1900 (усил.)                 | 80<br>120–300                                | $\pi$ -комплекс группы $=\text{CH}_2$ с Cd<br>$\pi$ -комплекс Cd с ППК   |
| Pb     | 865<br>1900 (усил.)                 | 80<br>120–300                                | $\pi$ -комплекс группы $=\text{CH}_2$ с Pb<br>$\pi$ -комплекс Pb с ППК   |
| Ag     | 860<br>1900 (усил.)<br>1790 (усил.) | 80<br>120–300<br>120–300                     | $\pi$ -комплекс группы $=\text{CH}_2$ с Ag<br>$\pi$ -комплекс Ag с ППК<br>$\pi$ -комплекс Ag с ППК                                 |
| Mg     | 1500<br>1483<br>1210<br>740<br>720  | 80<br>80–300<br>80–300<br>140–300<br>140–300 | КПЗ Mg с ППК<br>$\pi$ -комплекс Mg с ППК<br>$\pi$ -комплекс Mg с ППК<br>$\sigma$ -комплекс Mg с ППК<br>$\sigma$ -комплекс Mg с ППК |
| Mn     | 1592<br>1578                        | 80–300<br>80–300                             | Устойчивый $\pi$ -комплекс<br>марганец — мономер   |

Пленки чистого поли-*p*-ксилилена — хорошие изоляторы. Введение в них до 10 вес. % свинца практически сохраняет их высокие изоляционные свойства. Удельное сопротивление пленки составляет  $10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Кристаллическая и металлическая природа частиц, включенных в поли-*p*-ксилиленовую пленку, была также показана рентгеноструктурными методами. Определенный интерес представляет и факт низкотемпературного включения в поли-*p*-ксилиленовые пленки таких частиц, как ZnS и PbS.

Наряду с включением наноразмерных частиц металлов в пленки поли-пара-ксилилена развиты синтетические методы включения криохимических частиц в полиакриламидные гели. Получены *in situ* наночастицы серебра в шитых полиакриламидных гелях и обращенных мицеллах на основе диизооктилсульфосукцината натрия (АОТ). Возможности различных методов получения наночастиц металлов проанализированы в работе [17]. При изучении реакционной способности наночастиц металлов имеют значение свойства растворителя, в частности его полярность.

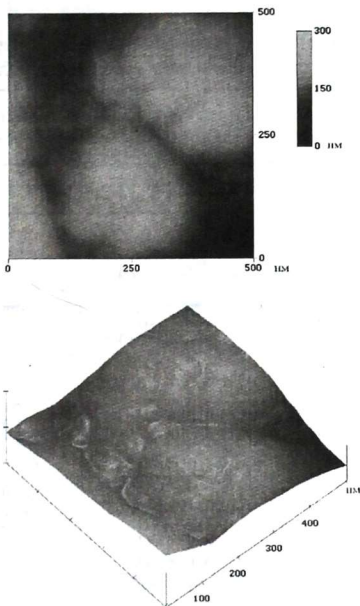
Полимеры с включенными наночастицами металлов открывают возможности для создания новых материалов. Например, пленки поли-пара-ксилилена, содержащие частицы серебра (1,5 вес. %), обладают каталитической активностью в модельной реакции окисления метанола. Обнаружена высокая чувствительность свинецсодержащих пленок к аммиаку. Предложено использовать их в качестве новых сенсоров на аммиак, обладающих на 4–5 порядков более высоким откликом [18]. На рис. 22 приведены результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии пленок поли-пара-ксилилена с нанесенными частицами свинца. Подобные пленки применимы как сенсоры на влажный аммиак.

Детально изучено использование мономеров акрилового ряда для стабилизации наночастиц различных металлов, и особенно серебра (табл. 7).

Создана установка, позволяющая методом низкотемпературной конденсации в вакууме паров двух различных металлов и органического соединения получать биметаллические криоорганодисперсии. Подробно исследован синтез биметаллических наночастиц в системе серебро — свинец — метилакрилат (МА) [19].

В соответствии с развиваемым нами системным подходом к исследованию биметаллических наночастиц проводилось детальное изучение индивидуальных металлов. Выбор системы серебро — свинец — метилакрилат основан на результатах исследования свойств, прежде всего стабильности пар серебро — метилакрилат (Ag-МА), свинец — метилакрилат (Pb-МА). В пользу выбора системы серебро — свинец свидетельствуют и результаты квантово-химической оценки свойств биметаллических смешанных наночастиц [20].

Биметаллические криоорганодисперсии получали, используя два независимых испарителя, смонтированных в полупрепаративном стеклянном реакторе.



**Рис. 22.** Наночастицы свинца на поверхности поли-*p*-ксилиленовой пленки, полученные конденсацией

Содержание металлов в органозолях определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа.

Органозоли Ag–Pb–МА, образующиеся при медленном (~1 ч) нагревании низкотемпературных соконденсатов, имеют красно-коричневый цвет и устойчивы в атмосфере аргона в течение нескольких дней. Аналогично ведет себя изученная параллельно система Pb–МА. Из органозолов Pb–МА и Ag–Pb–МА можно количественно удалить испаренный при их криосинтезе МА, что свидетельствует об отсутствии полимеризации в условиях эксперимента. Таким образом, свинец,

Таблица 7

**Низкотемпературная соконденсация паров  
металлов и мономеров акрилового ряда**

| Соконденсируемые компоненты         | Продукты  | Выход полимера  |
|-------------------------------------|---|---|
| <i>Монометаллические системы</i>    |   |   |
| Акриловая кислота (АК)              | АК  | 0 %   |
| Ag-АК                               | Ag <sub>n</sub> -поли-АК<br>(твердая пленка + АК)   | ≥ 30-50 %<br>(соконденсация)<br>≤ 5-10 % (послойная<br>конденсация) |
| Mn-АК                               | Mn <sub>n</sub> -поли-АК<br>(твердая пленка + АК)   | > 50 %  |
| Метилакрилат (МА)                   | МА  | 0 %   |
| Ag-МА<br>Размер частиц<br>10-15 нм  | Ag <sub>n</sub> -(МА + поли-МА)<br>(золь)<br>Ag <sub>n</sub> -поли-МА                         | 1-3 % (медленная<br>полимеризация<br>в атмосфере Ag)                |
| Mn-МА                               | Mn <sub>ок</sub> -поли-МА   | Медленная полимеризация в атмосфере Ag                              |
| Sm-МА                               | Sm <sub>ок</sub> -поли-МА<br>(твердая пленка)   | 50 %  |
| Sn-МА                               | Sn <sub>ок</sub> -поли-МА<br>(твердая пленка)   | 50 %  |
| Pb-МА<br>Размер частиц 5 нм         | Pb <sub>n</sub> -МА (взвесь)  | 0 %   |
| <i>Биметаллические системы</i>      |   |   |
| (Pb-Ag)-МА<br>Размер частиц<br>5 нм | (Pb <sub>ок</sub> -Ag <sub>n</sub> )-МА (золь)<br>(Pb <sub>n</sub> -Ag <sub>n</sub> )-поли-МА | 0 % (медленная<br>полимеризация<br>в атмосфере Ag)                  |
| (Ag-Mn)-МА                          | (Ag <sub>n</sub> -Mn <sub>n</sub> + Mn <sub>ок</sub> )-<br>-поли-МА                           | Медленная полимеризация в атмосфере Ag                              |

в отличие от серебра, не инициирует полимеризацию МА. Более того, система с двумя металлами в отношении полимеризации метилакрилата ведет себя как Pb-МА, а не как изученная ранее Ag-МА. Такое поведение связано либо с неаддитивным изменением свойств



наночастиц при переходе от двойных систем Pb–МА и Ag–МА к тройной (Ag–Pb–МА), либо с эффективным ингибированием свинцом полимеризации МА, инициируемой атомами серебра.

Метилакрилат, очевидно, является менее эффективным стабилизатором наночастиц, чем полиметилакрилат, создающий на их поверхности препятствующую агрегации полимерную оболочку. Поэтому наночастицы свинца и биметаллические частицы Ag–Pb в органозолях образуют агрегаты. Это хорошо видно на электронных микрофотографиях. В обоих случаях размер частиц не превышает 5 нм, т. е. оказывается меньше диаметра наночастиц серебра (7–15 нм), полученных в аналогичных условиях.

Интересную информацию дают спектры поглощения криохимически синтезированных органозолой. Форма спектра органозоля Pb–МА обусловлена тем, что максимум полосы поглощения плазмона свинца находится при  $\sim 220$  нм. Окисление частиц свинца кислородом воздуха сопровождается быстрым уменьшением поглощения органозоля в видимой области и появлением опалесценции. Полоса поглощения плазмона серебра в органозоле Ag–МА имеет максимум в области 416–420 нм. В спектре органозоля Ag–Pb–МА, находящегося в атмосфере аргона, эта полоса сдвинута в красную область ( $\lambda_{\max} = 438$  нм). Введение в систему воздуха сопровождается увеличением  $\lambda_{\max}$  до 453 нм. В течение последующих 1–1,5 ч  $\lambda_{\max}$  постепенно приближается к 466 нм. Интенсивность полосы при этом несколько снижается, возможно, вследствие окисления свинца в составе биметаллических частиц. Интерпретация оптических спектров поглощения дисперсий коллоидных частиц металлов представляет собой многофакторную задачу. Вместе с тем полученные данные по электронной микроскопии позволяют в качестве основной причины красного сдвига (416–420 нм  $\rightarrow$  438 нм) в инертной атмосфере рассматривать агрегацию наночастиц. Окисление свинца кислородом воздуха может влиять на стабильность биметаллических наночастиц. Длинноволновые сдвиги (438  $\rightarrow$  453 нм и 453  $\rightarrow$  465 нм) в таком случае указывают на развитие процессов агрегации и, возможно, изменение электронного состояния биметаллических частиц при окислении свинца. Дальнейшие исследования позволят оценить влияние состава биметаллических наночастиц, а также структуры и свойств поверхностного слоя органического лиганда на оптические и химические свойства криохимически синтезируемых наночастиц и их органозолой.

Исследована электропроводность ряда пленок с двумя металлами [21]. Измерения проводили на постоянном токе в пределах от  $10^{-11}$  до  $10^{-7}$  А в процессе нагрева образцов пленок от 80 К до комнатной температуры. Наиболее детально изучена система совместной конденсации на поли-*p*-ксилилен паров серебра и самария. Полученные результаты сопоставляли с данными по индивидуальным металлам. Температурная зависимость электропроводности пленки с двумя металлами представляет суперпозицию аналогичных зависимостей, полученных для пленок, содержащих каждый металл в отдельности. При выдерживании образца при температуре 100 К и последующем нагреве до 250 К проводимость системы, содержащей серебро вместе с самарием, резко падает, как и в случае пленки, содержащей только самарий. При дальнейшем повышении температуры образца проводимость возрастает на два порядка, и температурная зависимость уже напоминает таковую для пленки, содержащей только серебро.

Более подробно была исследована система серебро — свинец на поли-*p*-ксилилене. При нагревании пленки, содержащей только свинец, по данным электронной микроскопии, образуются глобулярные наночастицы. С этим обстоятельством связано и падение проводимости пленки. В системах с серебром при нагревании отмечено увеличение проводимости, что, по нашему мнению, не соответствует как зависимости проводимости компактного металла от температуры, так и возможности разрыва островков пленки серебра при нагревании из-за более высокого коэффициента температурного расширения полимерной подложки. Можно предположить, что островковая пленка серебра образует при нагревании сетчатую или нитевидную структуру, что способствует росту проводимости. В биметаллических системах наблюдался эффект влияния второго металла, его введение ограничивает рост проводимости пленки с температурой.

Для выявления возможности влияния донорно-акцепторных взаимодействий на электропроводность взаимодействий металла с поли-пара-ксилиленом проведена серия опытов с нафталином. Исследовано влияние нафталина на электропроводность островковых пленок натрия и серебра. По сравнению с этими пленками на мономере *p*-ксилилена и поли-*p*-ксилилене заметных изменений в проводимости слоя металла на поли-*p*-ксилилене, покрытого нафталином, при температуре 100–300 К не обнаружено. Островковые пленки натрия и серебра на подложке нафталина вместо поли-*p*-ксилилена

имеют тот же вид зависимости электропроводности от времени и температуры, что и пленки на поли-*p*-ксилилене без нафталина. По-видимому, если комплексы с переносом заряда (КПЗ) с нафталином и образуются, на проводимость они не влияют.

Получены зависимости электропроводности от времени и температуры в биметаллических системах натрий – серебро на поли-*p*-ксилилене и натрий – свинец на поли-*p*-ксилилене. Предварительно были исследованы системы с одним индивидуальным металлом. «Суммарные» кривые соответствуют наложению эффектов от кривых индивидуальных металлов. В системе натрий – серебро сочетается характерное для чистого натрия на поли-*p*-ксилилене резкое падение проводимости после прекращения осаждения пленки и увеличение проводимости при нагреве пленки до температуры выше 250 К. Подобное возрастание проводимости характерно для островковых пленок серебра. В биметаллической системе Na–Ag падение проводимости происходит более плавно, чем у чистого натрия, а рост проводимости по сравнению с индивидуальным серебром начинается при более высоких температурах.

В системе натрий – свинец после резкого падения проводимости по окончании осаждения металлов, характерного для островковой пленки натрия, наблюдалось более плавное падение проводимости в отличие от индивидуального свинца, у островковой пленки которого проводимость стабилизировалась в процессе выдерживания пленки при температуре 100 К. Обнаруженная на примере систем Na–Ag и Na–Pb аддитивность проводимости, возможно, связана с образованием отдельных островков индивидуальных металлов в биметаллической пленке.

Измерения проводимости позволяют использовать ее изменения в качестве контрольного теста на состояние системы, содержащей наночастицы одного и двух металлов, а также изменение состояния под влиянием других химических реагентов.

Методами видимой и УФ-спектроскопии и динамического светорассеяния изучены свойства наночастиц серебра, стабилизируемых полимерами. Осуществлена совместная конденсация паров серебра и 2-диметиламиноэтилметакрилата в вакууме на стенке стеклянного сосуда, охлаждаемого жидким азотом. При нагревании до комнатной температуры, по данным электронной микроскопии, получены наночастицы серебра размером 5–12 нм, стабилизируемые полимером.

Исследование методом динамического светорассеяния показало, что распределение по размерам частиц серебра бимодально. Вероятно, это связано с одновременным существованием в системе отдельных частиц серебра и их агрегатов. Изучена зависимость радиуса сольватируемых частиц от природы растворителя. Из трех растворителей — воды, ацетона, толуола — наименьший размер частиц серебра наблюдали в ацетоне. Стабилизация получаемых криохимически частиц серебра осуществлена также в изопропанолe, ацетоне, ацетонитриле и толуоле.

На примере системы серебро — свинец — 2-диметиламиноэтилметакрилат исследовали взаимное влияние металлов. Синтез моно- и биметаллических частиц в этой системе осуществляли совместной низкотемпературной конденсацией паров компонентов на охлаждаемую до 77 К поверхность вакуумного реактора. Состав соконденсатов варьировали, изменяя мощность независимых резистивных испарителей металлов. Расплавы соконденсатов с различным относительным содержанием серебра и свинца и процессы, происходящие в инертной атмосфере аргона и в присутствии кислорода воздуха, изучены методом оптической спектроскопии. Показано, что с увеличением количества свинца полоса поглощения наночастиц серебра в спектрах органодисперсий (расплавов соконденсатов) в области 400 нм смещается в коротковолновую область. Одновременно возрастает поглощение в УФ-области, характерное для наночастиц свинца. Полученные результаты позволяют предположить, что при повышении температуры соконденсатов и в процессе их плавления формируются биметаллические наночастицы с равномерным распределением металлов.

Установлено, что в процессе низкотемпературного синтеза 1–2 % 2-диметиламиноэтилметакрилата полимеризуются. Образовавшийся полимер стабилизирует формирующуюся при плавлении соконденсатов органодисперсию. В отсутствие свинца часть серебра при полимеризации, а также при хранении образцов на воздухе окисляется. Наличие окисленной формы серебра, возможно его катионов, подтверждается увеличением интенсивности поглощения наночастиц серебра после добавления к расплавам восстановителя — гидрохинона и значительно большей устойчивостью к окислению органодисперсий, находящихся в атмосфере аргона. Свинец имеет более высокий восстановительный потенциал, чем серебро. Присутствие в соконденсате

свинца или другого восстановителя, например гидрохинона, препятствует окислению серебра. Внесение в органомодисперсии, содержащие свинец или серебро и свинец, нитрата серебра увеличивает поглощение в области 400 нм. По нашему мнению, это свидетельствует о возрастании объемной доли наночастиц серебра в результате восстановления катионов серебра металлическим свинцом.

Результаты указывают на неаддитивность свойств биметаллических наночастиц, полученных методом криохимического синтеза. На примере системы серебро — свинец показано, что устойчивость к окислению одного из компонентов (серебра) можно повысить путем изменения состава наночастиц введением в них более активного металла (свинца). Подтверждение результатов, полученных на примере органомодисперсии серебро — свинец, на других биметаллических системах расширит исследования по управлению стабильностью и реакционной способностью дисперсий, включающих наночастицы двух металлов.

### Стабилизация мезогенами

Мезоморфное, или жидкокристаллическое, состояние вещества по своим свойствам занимает промежуточное положение между твердокристаллическим и изотропно-жидким. Жидкие кристаллы, или мезогены, обладают подвижностью жидкостей, сохраняя в то же время типичный для кристаллов ориентационный, а в ряде случаев и трансляционный дальний порядок. Исследования химических превращений в жидких кристаллах расширяют возможности управления селективностью и скоростью химических реакций. Анализ специфики структуры и свойств мезогенных соединений привел нас к предположению об использовании жидких кристаллов как соединений, которые смогут стабилизировать наноразмерные частицы металлов, а возможно, и управлять их формой.

Пленки цианобифенилов (СВ) с частицами серебра получали совместной конденсацией паров компонентов на охлаждаемые поверхности спектральных криостатов в вакууме [22]. В ряде случаев для улучшения спектрального разрешения образцы соконденсировали с избытком инертного компонента, например, нормальным углеводородом — деканом. Скорости конденсации испаряемых компонентов изменяли в диапазоне  $10^{14} \dots 10^{16}$  мол./ $(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ , толщины образцов пленок составляли 2–100 мкм. Отношение металл : СВ определяли при

помощи специальной калибровки испарительных ячеек и варьировали в диапазоне от 1 : 1 до 1 : 100. Химический анализ полученных образцов проводили с помощью экстракционно-фотометрического определения серебра в виде комплекса с дитизоном. Тройные системы получали совместной конденсацией паров серебра и цианобифенила с 100–1000-кратным по молям избытком декана.

Сококонденсаты Ag–СВ были изучены методами ИК-, УФ-видимой и ЭПР-спектроскопии в температурном интервале 80–350 К. Размер частиц серебра определяли методом просвечивающей электронной микроскопии при комнатной температуре. Наблюдаемые спектральные особенности сопоставляли с результатами модельных квантово-химических расчетов равновесных структур и теоретических спектров. Для анализа использовали программные комплексы GAMESS и ALCHEMY.

В результате спектроскопического исследования пленочных сококонденсатов с соотношением компонентов 1 : 1–1 : 100 при 90 К и образцов Ag–5СВ–декан обнаружены низкотемпературные метастабильные комплексы, образующиеся вследствие взаимодействия атомов серебра и  $\pi$ -электронной системы молекул цианобифенила. В ИК-спектрах сококонденсатов Ag–5СВ (5СВ – 4-пентил-4'-цианобифенил) в области валентных колебаний CN-группы по сравнению с пленкой лиганда 5СВ ( $2230\text{ см}^{-1}$ ) в отсутствие серебра зарегистрированы две новые полосы при  $2080$  и  $2030\text{ см}^{-1}$  [22]. Сдвиг полос CN-группы в комплексе, таким образом, составлял  $-150$  и  $-200\text{ см}^{-1}$  по отношению к спектру 5СВ. Наблюдаемое понижение частоты валентных колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$ -связи свидетельствует об образовании  $\pi$ -комплекса серебра и цианобифенила. Действительно, перенос электронной плотности со связывающей орбитали и частичное заселение антисвязывающей орбитали лиганда должны приводить к разрыхлению кратной связи в комплексе, т. е. понижению частоты колебаний соответствующей связи. Сдвиг на  $100$ – $200\text{ см}^{-1}$  в сторону более низких частот наблюдали для образования  $\pi$ -комплексов ряда переходных металлов с непредельными молекулами. В сококонденсатах Ag–5СВ и Ag–5СВ– $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  обнаружена также новая полоса в области  $650$ – $660\text{ см}^{-1}$ , которая была отнесена к колебаниям металл-лиганд в  $\pi$ -комплексе Ag–5СВ. Аналогичные результаты были получены и для сококонденсатов серебра с другими цианобифенилами. Интенсивность полос в ИК-спектрах, относящихся к  $\pi$ -комплексу,

менялась одинаково при изменении температуры соконденсата, что позволило отнести их к одному и тому же комплексу. Комплекс Ag-5CB был стабилен при низких температурах и разлагался при нагревании до 200–300 К с образованием исходного соединения и кластеров серебра. ИК-спектр соконденсата Ag-5CB при комнатной температуре аналогичен спектру пленки молекулярного конденсата индивидуального 5CB. Полученные результаты согласуются с малой термической стабильностью комплексов нуль-валентных металлов с неопределенными соединениями. Образование в исследуемой системе  $\pi$ -комплексов было подтверждено результатами квантово-химических расчетов, выполненных для 4-пентил-4'-цианобифенила на примере его модельного цианофенильного фрагмента PhCN [23].

Физико-химическая эволюция металлосодержащих атомно-молекулярных систем соконденсатов серебра и мезогенного цианобифенила 5CB исследована в температурном интервале 80–300 К методом ЭПР. В спектрах соконденсатов при 80 К наблюдали (рис. 23) сигналы с хорошо разрешенными сверхтонкими взаимодействиями (СТВ) на атомах металла. Это свидетельствует об образовании комплексов атомов серебра с мезогенными лигандами в условиях низкотемпературной соконденсации. Параметры дублетных сигналов в соконденсатах серебра с 5CB и 4-пентил-4'-цианофенилпиридином (5Py), полученные путем моделирования спектров, характерны для образования  $\pi$ -комплексов атомов  $\text{Ag}^{107} (J = 1/2)$  и  $\text{Ag}^{109} (J = 1/2)$ . Сравнение полученных величин констант СТВ для комплексов и изолированных атомов  $A(\text{Ag}^{107}) = 611 \text{ Гс}$  и  $A(\text{Ag}^{109}) = 705,4 \text{ Гс}$  позволяет оценить плотность неспаренного электрона на s-орбитали металла:  $\rho_s = 0,89$  (Ag-5CB). Центральный сигнал «С» в области g-фактора свободного электрона обусловлен поглощением от совокупности кластеров серебра, стабилизированных в матрице 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB). Подобные сигналы наблюдали для концентрированных образцов соконденсатов серебра с инертными газами и углеводородами. Их относят к сигналам спинового резонанса электронов проводимости в нанокластерах металлов. Средний размер кластеров серебра для соконденсата с соотношением Ag : 5CB = = 1 : 10 при 90 К, оцененный из экспериментального спектра образца, составляет несколько десятков атомов (1–2 нм). При повышении температуры в интервале 80–150 К относительная интенсивность дублетных компонентов спектра уменьшается, а центрального

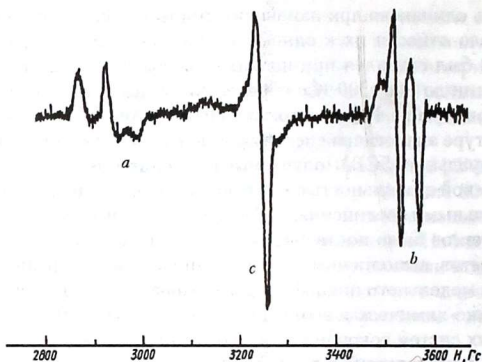


Рис. 23. Спектр ЭПР в системе серебро–4-пентил-4'-цианобифенил:  
*a* и *b* — сверхтонкое взаимодействие на атомах металла;  
*c* — поглощение кластеров серебра

компонента растет, что свидетельствует о термическом разложении комплекса и росте нанокластеров серебра.

Показана также возможность фотоиндуцированного формирования нанокластеров серебра в интервале температур 80–90 К при УФ-облучении низкотемпературных образцов. При нагреве до температуры выше 200 К интенсивность центральной линии также начинает быстро уменьшаться, и возникает очень широкое фоновое поглощение, которое может быть отнесено к появлению более крупных наночастиц серебра и их агрегатов. В оптических спектрах соконденсатов Ag–5СВ при 90 К [24] по сравнению со спектрами в отсутствие металла выявлена структурированная полоса поглощения с максимумом при 360 нм, соответствующая бледно-желтой окраске пленок соконденсата. Квантово-химическое моделирование возбужденных состояний комплекса предложенной структуры подтверждает наличие в этой области нескольких интенсивных переходов переноса заряда типа металл — лиганд и лиганд — лиганд [25]. Следует отметить, что при 390–420 нм поглощать могут также малые кластеры серебра. Структурированная полоса исчезает при нагревании пленки соконденсата до 200–300 К. Таким образом, увеличение



температуры образца до комнатной приводит к термической деградации комплекса и агрегации высвобождающихся атомов серебра. Возникающая при этих температурах широкая полоса с максимумом при 440 нм обусловлена поглощением поверхностных плазмонов наноразмерных частиц серебра, образующихся в результате агрегации серебра при разложении комплекса. Быстрый разогрев образца сразу до 300 К приводит к переходу образца в нематическую мезофазу. В УФ-спектрах при этом возрастает поглощение плазмонного резонанса в длинноволновой области, что может соответствовать как укрупнению частиц серебра вследствие дальнейшей агрегации, так и образованию несферических, анизотропных частиц металла в ориентационно упорядоченной матрице.

Таким образом, полученные низкотемпературной соконденсацией паров металлического серебра и цианобифенила и нагретые до комнатных температур образцы представляют собой нанокompозитный материал, состоящий из наночастиц серебра, стабилизированных в матрице цианобифенила [26]. Нематические свойства материала сохраняются. Термограммы полученных образцов и индивидуального 5CB идентичны. Текстуры соответствуют нематической фазе.

Низкотемпературная послынная соконденсация паров серебра, 5CB и пара-ксилиленового мономера и последующий нагрев пленочного образца приводят к капсулированию металл-мезогенной системы в полимерную пленку. При исследовании методом электронной микроскопии пленочных образцов, полученных при капсулировании серебряносодержащего образца 4-пентил-4'-цианобифенила в полипара-ксилилен в условиях вакуумной соконденсации реагентов, было обнаружено два вида металлических частиц, стабилизированных в мезогенной матрице при комнатной температуре. Это глобулярные частицы серебра диаметром 15–30 нм и анизотропные стержнеобразные металл-мезогенные частицы длиной более 200 нм, стабилизированные в матрице цианобифенила. В УФ-видимом спектре образцов пленок Ag и 5CB в полипара-ксилилене при комнатной температуре проявляется широкая полоса поглощения при 440–600 нм. Увеличение отношения металл — лиганд в образце приводит к преимущественному росту стержневидных частиц серебра [26].

Таким образом, в серебряносодержащих пленках мезогенных цианобифенилов, полученных методом низкотемпературной конденсации паров компонентов в режиме молекулярных пучков при

низких температурах, формируются метастабильные  $\pi$ -комплексы атомов металла с молекулярными димерами цианобифенила. Образование метастабильных  $\pi$ -комплексов в температурном интервале 90–200 К подтверждено данными ИК-, УФ-, ЭПР-спектроскопии в сочетании с результатами квантово-химических расчетов модельной системы серебро — цианобифенил. При повышении температуры происходит распад термически нестабильных комплексов и агрегация атомов серебра в анизотропной жидкокристаллической матрице с образованием нанокластеров и агрегированных наночастиц серебра. Термическая и фотоиндуцированная деградация комплексов в температурном интервале 90–200 К приводит к формированию наноразмерных кластеров серебра и их дальнейшей агрегации в анизотропной матрице. Такие системы перспективны для использования в катализе и могут обладать полезными электрооптическими свойствами.

В наших исследованиях сформирован еще один подход к изучению стабилизации и реакционной способности атомов, кластеров и наночастиц металлов. Он основан на идее «перехвата» активных частиц «третьими» молекулами. При взаимодействии атомов и малых кластеров металлов при низких температурах формируются и стабилизируются либо молекулярные комплексы, либо частицы металла различных размеров в окружении лиганда. При последующем нагревании подобные образования, стабилизированные низкими температурами, распадаются с освобождением активных частиц металла, которые, в свою очередь, вступают в реакции с другими соединениями. Эти соединения могут изначально присутствовать в системе или вводятся в нее специально в процессе нагревания. Для реализации описанного подхода необходима информация о термодинамических и кинетических особенностях систем, включающих частицы металла и стабилизирующего лиганда.

Изучены конкурентные взаимодействия в тройных соконденсатах, полученных по принципу «один металл — два органических реагента». На примере системы серебро — 4-алкил — 4'-цианобифенил — четыреххлористый углерод исследована возможность использовать лабильные комплексы, при термическом распаде которых образуются высокоактивные частицы. Введение в систему электронно-акцепторного лиганда осуществили путем соконденсации серебра 4-алкил-4'-цианобифенила (5CB) и четыреххлористого углерода.

Ранее было установлено, что при взаимодействии Mg с  $\text{CCl}_4$  при низких температурах происходит синтез реактивов Гриньяра, отрыв одного или двух атомов хлора и образование в продуктах реакции  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  или  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Результаты ИК-спектроскопии системы Ag–5CB– $\text{CCl}_4$  показывают отсутствие в реакции продуктов, полученных при взаимодействии Mg с  $\text{CCl}_4$ . При совместной конденсации Ag, 5CB и  $\text{CCl}_4$  четыреххлористый углерод участвует в образовании более стабильных комплексов, не распадающихся во всем температурном интервале существования матрицы. В ИК-спектрах в области валентных колебаний CN-группы при температуре 90 К обнаружена новая полоса с максимумом при  $2264 \text{ см}^{-1}$ . Сдвиг полосы относительно валентных колебаний CN-группы индивидуального цианобифенила составляет  $+37 \text{ см}^{-1}$ . По нашему мнению, это свидетельствует об образовании комплекса  $\sigma$ -типа, стабильного во всем интервале существования матрицы. Введение в систему Ag–5CB в качестве третьего компонента бензола или декана не приводит к изменению типа взаимодействия металл – лиганд. При этом происходит увеличение степени связывания металла, которое вызвано повышением общей молекулярной подвижности в твердой фазе.

### 4.3. Реакции редкоземельных элементов

Нанохимия лантаноидов, или редкоземельных элементов (РЗЭ), еще недостаточно изучена. Лантаноиды являются многоэлектронными системами, и при их квантово-химическом рассмотрении возникает немало сложностей, затрудняющих сопоставление расчетных и экспериментальных данных.

В настоящее время отмечается активизация исследований редкоземельных элементов. Это связано по крайней мере с двумя причинами. Во-первых, из всех элементов периодической системы они наименее изучены, во-вторых, атомы, кластеры РЗЭ и материалы с их участием обладают уникальными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами.

Сравнительно недавно с применением криохимии были получены первые нуль-валентные МОС лантана, иттербия, гадолиния с 1,3,5-тритретбутилбензолом [27]. Выход составлял до 50 %, а стабильность сохранялась до  $100^\circ\text{C}$ . Соединения имели структуру «сэндвича». Для гадолиния структура установлена на основании

рентгено-структурных данных. Стабильные соединения получены с Nd, Tb, Ho, нестабильные для La, Pr, Sm.

Предполагалось, что атом металла должен иметь легко доступное  $d^2s^1$  состояние. Нестабильность может быть обусловлена большим ковалентным радиусом атома соответствующего металла. Исследование магнитных свойств комплексов подтверждает сделанные предположения и схему, где только три из валентных электронов лантаноида вступают в связывание с бензолными кольцами, в то время как другие остаются на  $f$ -оболочке.

В периодической системе лантаноиды выделены в отдельную группу из-за своей специфической электронной конфигурации  $4f^n6s^2$ . Заполнение  $4f$ -орбитали в отличие от  $d$ -орбитали переходных металлов обычно не отражается на химических свойствах из-за небольшого размера  $f$ -орбитали и ее сильного экранирования заполненными  $5s$ - и  $5p$ -орбиталями. Все лантаноиды легко образуют положительные степени окисления. Для большинства членов ряда характерна степень окисления +3, хотя Sm и Eu, например, проявляют степень окисления +2. Для наночастиц самария установлено, что кластеры, содержащие меньше 13 атомов, имеют валентность два, а в частицах, содержащих больше 13 атомов, доминирует валентное состояние, равное трем [28]. Особенности электронного строения лантаноидов придают металлоорганическим соединениям и комплексам с их участием ряд особенностей:

- из-за отсутствия эффективного перекрывания  $f$ -орбиталями лантаноида с молекулярными орбиталями лиганда образуются в основном ионные комплексы;
- не ковалентная природа связи металл — лиганд снимает запрет сохранения орбитальной симметрии и позволяет осуществлять новые типы реакций.

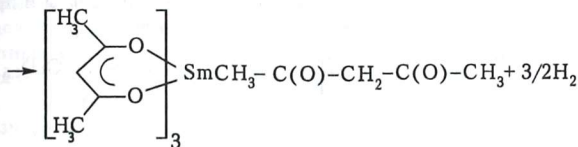
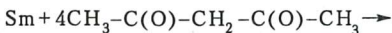
В процессе химических превращений с участием атомов металлов и их кластеров представляет интерес возможность проведения определенного типа реакции с участием небольших частиц по сравнению с подобными реакциями для компактных металлов.

В низкотемпературных соконденсатах паров металлов с различными лигандами большая химическая активность частиц металлов сочетается с высокой селективностью процесса и его зависимостью от температуры. Совокупность указанных факторов позволяет осуществлять процессы, не имеющие места в жидкой фазе с компактным металлом при комнатной температуре.

Исследование реакций лития, натрия, магния, самария и иттербия с ацетоном показало, что в условиях криосинтеза литий и натрий дают пинаконат, компактные металлы реагируют с образованием енолята.

Самарий и иттербий в криосинтезе образуют пинаконаты, в компактном состоянии эти металлы в реакцию с ацетоном при комнатной температуре не вступают. Магний, имеющий более высокий первый потенциал ионизации, при низких температурах образует енолят, а при комнатных температурах — пинаконат.

С самарием и иттербием кроме ацетона были изучены реакции с ацетилацетоном [14]. При соконденсации самария или иттербия на поверхность при 80 К и соотношении металл — лиганд 1 : (20–500) получали светло-коричневые пленки. При нагреве до 130–135 К они обесцвечивались, и наблюдалась реакция образования трис-ацетилацетоната самария в виде аддукта с одной молекулой ацетилацетона:



Состав продукта доказан элементным анализом и ИК-спектроскопией. Криохимический метод, в отличие от синтеза с компактным самарием в жидкой фазе, позволяет получать безводный сублимируемый ацетилацетонат. Выход сублимируемого продукта зависит от мольного соотношения реагентов в соконденсате.

Неудачной оказалась попытка повысить летучесть ацетилацетоната самария путем проведения его реакции с фторпроизводными. В соконденсатах самария и гексафторацетилацетона с мольным соотношением 1 : 50 наблюдалась самопроизвольная взрывная реакция с яркой вспышкой при достижении определенной толщины пленки. Изучение ИК-спектров привело к заключению, что существует конкуренция реакций по двум центрам — связям С=О и С-F, что свидетельствует о высокой реакционной способности данных связей при низкой температуре.

Разная реакционная способность атомов и малых кластеров натрия, магния и самария в низкотемпературных соконденсатах изучена на примере спиртов [29]. Взаимодействие с самарием исследовано наиболее подробно.

В условиях криосинтеза при небольшом избытке спирта (5 : 1) по отношению к самарию образуется алкогольат самария, однако при уменьшении доли металла в соконденсате (1 : 500 и ниже) выход алкоголята снижается. В продуктах реакции обнаруживаются углеводороды (например, в случае *n*-пентанола-1 это *n*-пентан и следы декана). Пентан образуется с выходом 1,5 моля на 1 моль осажденного самария. Таким образом, в сильно разбавленных по металлу конденсатах происходит восстановление спиртов до углеводородов. Специальные опыты показали, что в системе самарий — спирт углеводороды образуются только в процессе конденсации при температуре 80 К. Образование алкоголята происходит в процессе нагревания твердого соконденсата.

При осаждении самария и спирта на поверхности наблюдается конкуренция процессов взаимодействия атомов с лигандом и процесса их агрегации. Предложена следующая схема:

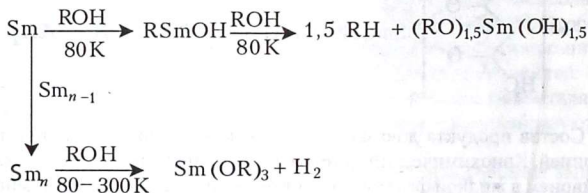


Схема предположительно включает металлоорганическое соединение RSmOH, аналогичное реагенту Гриньяра. Экспериментальный выход углеводородов согласуется с рассчитанным, полученным на основе кинетического анализа схемы реакции. Проведенный анализ позволил также оценить эффективное отношение констант скоростей для атомов самария, вступающих в процесс димеризации и внедряющихся в C—O-связь молекулы спирта [30]. Найдено, что взаимодействие атомов самария более вероятно, чем реакция атома самария с молекулой спирта. Наблюдали также процесс альтернации для молекул спирта, содержащих четное и нечетное количество атомов углерода.

Исследование эволюции соконденсации показало, что восстановление спирта до углеводорода происходит в момент соконденсации. В тот же момент, вероятно, образуется промежуточное соединение внедрения атома Sm по связи C–O и кластеры самария, которые в процессе последующего нагревания превращаются в соответствующий алкоголь.

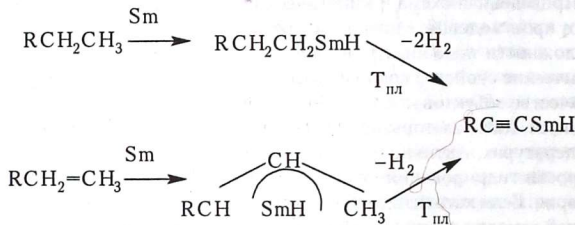
Приведенная схема и кинетический анализ лишь частично отражают происходящие в низкотемпературных соконденсатах процессы. О сложности подобных реакций свидетельствуют и синтез, и каталитические свойства соконденсатов самария с углеводородами [31]. В качестве объектов исследованы циклогексан, гексан, гексен-1, циклогексен. Катализаторы получали соконденсацией паров при низких температурах. Активность катализатора определяли как константу скорости гидрирования, отнесенную к единице массы испаренного самария. Если каталитическую систему получали совместной конденсацией самария и циклогексана, то такая система оказывалась более активной в гидрировании гексена-1 по сравнению с гидрированием циклогексана. Если каталитическую систему получали соконденсацией самария и циклогексана, то такая система оказывалась более активной в гидрировании циклогексана и, наоборот, менее активной для гексена-1. Явление получило название «эффект памяти».

Таким образом, химическая активность кластера зависит и от его размера, и от его формы. Соответствующий линейный или циклический углеводород в процессе соконденсации формирует и фиксирует расположение атомов самария в кластере, подходящее для последующей реакции гидрирования. В этом случае напрашивается и аналогия с ферментативным катализом, когда в процессе фермент-субстратного взаимодействия происходит динамическая перестройка или подстройка активного центра фермента под соответствующий субстрат.

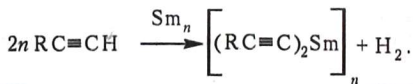
При одинаковом соотношении компонентов и скорости их соконденсации каталитическая активность не зависит от наличия двойной связи в углеродной цепи. Например, активность соконденсатов с гексаном или гексеном практически одинакова при гидрировании одного и того же субстрата. Удельная поверхность катализатора в отличие от величины каталитической активности не зависит от соотношения углеводород — самарий и составляет 100 м<sup>2</sup>/г. Приведенные результаты в сочетании с выделением водорода при нагревании соконденсатов

привели к выводу, что каталитическая активность связана с образованием металлоорганического соединения, причем его природа одинакова в соконденсатах с алканами и алкенами. Предположено, что таким соединением является  $RC\equiv CSmH$ .

Ниже приведена возможная схема реакции для соотношений металл — углеводород, равных 1 : 1000:



Другой предельный случай возможен в условиях соотношений металл — углеводород 1 : 1. Подобные условия способствуют образованию кластеров самария. В продуктах гидролиза наблюдалось резкое возрастание доли гексина. Поскольку при конденсации углеводородов на металлический самарий дегидрирования не наблюдали, то предположили, что в реакцию вступает самарий в форме кластеров  $Sm_n$  по схеме



Предполагается, что при промежуточном разбавлении металла порядка 100-кратного возможна реализация обеих схем процесса. По мере возрастания соотношения углеводород — самарий увеличивается доля атомарного металла, который дает каталитически активное соединение  $RC\equiv CSmH$ . Дигексинид самария, образующийся при низких соотношениях углеводород — самарий, каталитической активностью не обладает.



В рассмотренных примерах об участии в реакции атомов или более крупных частиц металлов судили по соотношению металл — лиганд при условии, что 1000-кратный избыток лиганда способствует реакции атомов, а соотношение 1 : 1 — реакциям кластеров и наночастиц. Большое значение имеют природа металла, лиганда, температура поверхности соконденсации, разбавление инертными соединениями. Прямое определение размера реагирующих частиц остается актуальным и в настоящее время.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии были изучены низкотемпературные соконденсаты самария с мезогенными 4-пентил-4'-цианобифенилом (5CB) и 4-октил-4-цианобифенилом (8CB) в температурном интервале 90–300 К. Установлено образование двух лабильных комплексов с соотношением металл — лиганд 1 : 2 и 1 : 1. При температурах 170–210 К наблюдается твердофазное превращение комплекса  $\text{Sm}(\text{CB})_2$  в  $\text{Sm}_2(\text{CB})_2$ . Кинетика данного процесса имеет ступенчатый характер. ИК-спектры соконденсатов Sm — 5CB при 95–273 К и 95 К с различным соотношением металл — лиганд показывают существование двух новых полос с максимумами при  $2135 \text{ см}^{-1}$  и при  $2085 \text{ см}^{-1}$  в области валентных колебаний CN-группы по сравнению с ИК-спектром пленки чистого 5CB. Сдвиг на величину порядка  $100 \text{ см}^{-1}$  в область низких частот позволяет отнести данные полосы поглощения к  $\pi$ -комплексам. Соконденсат с соотношением металл — лиганд 1 : 10 имеет при 95 К лишь одну полосу поглощения ( $2135 \text{ см}^{-1}$ ). Поглощение, соответствующее полосе при  $2085 \text{ см}^{-1}$ , возрастает, а поглощение полосы при  $2135 \text{ см}^{-1}$  уменьшается синхронно при нагревании образца от 95 до 213 К. Таким образом, происходит превращение одного комплекса в другой. Кроме того, изменение соотношения полос при изменении соотношения металл — лиганд позволяет предположить наличие двух комплексов разного состава [32]. В спектрах пленочных соконденсатов Sm–5CB в ультрафиолетовом и видимом диапазонах наблюдаются две новые перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами при 390 и 420 нм. Поглощение в данном спектральном интервале характерно для комплексов с переносом заряда переходных металлов с ненасыщенными органическими молекулами. Интенсивность поглощения этих полос также зависит от температуры, что является дополнительным подтверждением существования двух комплексов.

Зависимость поглощения комплекса  $\text{Sm}(\text{CB})_2$  от времени не спрямляется в соответствующих координатах для реакций первого и второго порядков, следовательно, твердофазное превращение одного комплекса в другой носит полихронный характер [32]. Этот факт связан с широким распределением молекул по константам скорости. Из кинетической зависимости  $dA/d(\ln t)$  можно получить функцию распределения молекул по реакционной способности  $\varphi(G)$

$$1/C_0 \cdot dC/d(\ln t) = 1/A_0 \cdot dA/d(\ln t) = -RT \cdot \varphi(G).$$

Кинетические данные по превращению комплекса  $\text{SmCB} (1:2)$  в комплекс  $\text{SmCB} (1:1)$  могут быть описаны линейной зависимостью поглощения комплекса 1:2 от  $\ln(t)$ , что свидетельствует о прямоугольном распределении частиц по свободной энергии активации.

В этой же связи проведены исследования термической стабильности комплексов нуль-валентного самария с 1,3,5-три(третбутил)бензолом. Методом ИК-спектроскопии показано, что такой комплекс самария с 1,3,5-три(третбутил)бензолом, имеющий максимум поглощения при  $967 \text{ см}^{-1}$ , менее устойчив, чем комплекс с поглощением  $973 \text{ см}^{-1}$ . Установлена полихронность кинетики распада низкотемпературного ( $967 \text{ см}^{-1}$ ) комплекса.

Совокупность полученных в конце 80-х — начале 90-х гг. результатов по реакциям частиц металлов в низкотемпературных соконденсатах позволила сделать обобщения и сформулировать ряд специфических особенностей реакций с участием двух или более веществ. К таким особенностям относятся:

- наличие механически напряженных неравновесных состояний;
- существование в низкотемпературных конденсатах молекулярной организации;
- наличие энергетической, кинетической и термодинамической неэквивалентности;
- значительная подвижность реагентов в момент соконденсации.

Анализ данных по системам с участием частиц металлов позволил сделать следующие заключения:

- наноразмерные частицы металлов являются системами с запасенной энергией, которая определяется нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов вкладками метастабильных состояний, скрытой теплотой фазовых переходов и энергией дефектов;

- концентрация вакансий увеличивается с уменьшением размера частицы. Эти эффекты проявляются в изменении температуры полиморфных превращений, уменьшении параметров решетки, возрастании сжимаемости и растворимости.

Классическая термодинамика не описывает частицы меньше одного нанометра, и ее применение связано с фундаментальной проблемой определения размерных разграничений между различными фазами и линии раздела между гомогенными и гетерогенными состояниями. Энергетические возможности системы могут быть увеличены ее диспергированием, в то время как традиционный подход заключается в увеличении температуры. Последнее утверждение означает, что с наноразмерными частицами металла возможны химические превращения, неосуществимые с компактными металлами.

Анализ полученных результатов позволил предложить общую схему исследований, которая приведена на рис. 24.

Исследователь кластеров имеет дело с распределением по размерам, зависящим от условий приготовления системы. При этом важен анализ кинетики образования кластеров. С помощью компьютерного моделирования одномерного роста кластеров на основе модели диффузионно-ограниченной агрегации для системы растущих частиц показано, что кинетика образования кластеров зависит от равномерного или эквидистантного начального расположения частиц. При равномерном (случайном) начальном распределении атомов, в отличие от эквидистантного, кластеры в наиболее плотных участках начинают расти уже в самом начале движения частиц. Скорость накопления кластеров в начальный момент времени выше при случайном распределении. Зависимость сохраняется при временах, превышающих время диффузионного перемешивания. Данный эффект трактуется как память системы [33].

#### *4.4. Активность, селективность и размерные эффекты*

##### **Реакции при сверхнизких температурах**

Инертные матрицы и сверхнизкие температуры позволяют получать ценную информацию о свойствах атомов металлов. Из атомов металлов в результате агрегации формируются кластеры и наночастицы. Знание исходных оптических и диффузионных свойств атомов

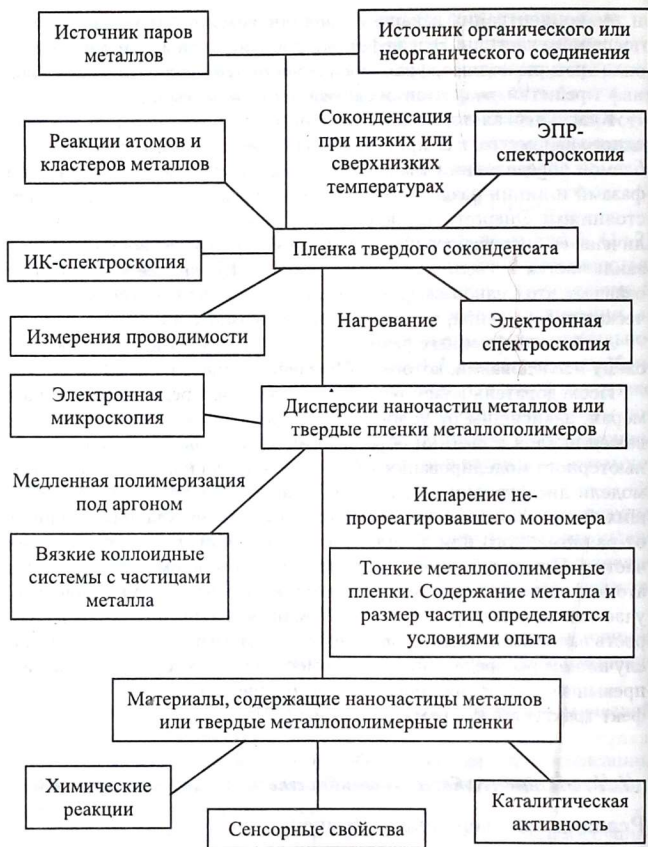


Рис. 24. Криохимический синтез наноразмерных материалов с участием органических и полимерных матриц

в инертных матрицах составляет основу понимания последующих процессов образования и стабилизации наночастиц. Реакционная способность атомов металлов, склонность к образованию кластеров определяются их взаимодействием со средой. Спектральными и радиоспектральными методами в инертных матрицах при низких температурах к началу 90-х гг. недостаточно были исследованы свойства только редкоземельных элементов.

Спектры самария в матрице аргона содержат большое количество линий поглощения. Идентификацию полос удалось провести благодаря тому, что отдельные переходы энергетически разделены. Нагревание образцов практически не оказывало влияния на спектр. Наличие большого числа полос поглощения в спектре самария связано либо с несколькими стабильными расположениями атомов самария в ячейке аргона, либо с интенсивным взаимодействием самария с инертным газом, что приводит к снятию запретов на некоторые переходы и расщепление полос.

Увеличение скорости конденсации металла и проведение фотоагрегации позволили отнести полосы поглощения к димеру самария. Облучение с длиной волны наиболее интенсивных полос поглощения атома приводило к постепенному исчезновению атомного спектра и появлению новой полосы в области 646 нм, которая была отнесена к крупным агрегатам самария. Увеличение скорости конденсации приводило к возникновению поглощения димера в области 352, 541, 599 и 727 нм. Спектр самария чувствителен к температуре подложки. Практически одинаковую интенсивность атомных и димерных полос поглощения вызывала соконденсация при температуре 15 К. Вследствие возрастания фона от рассеивания излучения крупными частицами при температуре подложки 20 К спектр не наблюдался.

Изучение атомов гольмия, изолированных в матрице аргона, показало, что он обладает более сложным спектром, чем самарий [34]. В частности, большинство полос сгруппировано в области 400 нм. Гольмий имеет один стабильный изотоп  $^{165}\text{Ho}$ , вероятно, именно его высокий магнитный момент ( $I = 7/2$ ) и усложняет спектр.

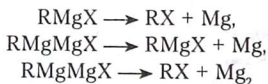
Нагревание и облучение матрицы показали, что спектр атомов гольмия состоит из двух наборов полос, которые относятся к атомам, изолированным в различных ячейках аргона. Одна из ячеек термически нестабильна. Облучение матрицы приводит к фотоагрегации атомов и образованию димеров гольмия, поглощающих в области 500 и 570 нм.

Гольмий, как и самарий, чувствителен к температуре подложки. При изменении температуры конденсации в интервале 10–20 К в спектре была обнаружена широкая полоса поглощения в области 450 нм, которая была отнесена к плазмону металла.

Исследование особенностей атомов и малых кластеров самария и гольмия в матрице аргона позволило перейти к изучению их реакции с различными лигандами.

Электронные спектры дают сведения о поведении частиц металла, но мало информативны для конечных продуктов реакции. Идентификация продуктов реакции обычно осуществляется с помощью ИК-спектроскопии.

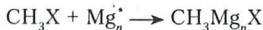
Неэмпирические квантово-химические расчеты геометрии, энергетики, колебательных частот для систем магний — галогенметан произведены по программам GAMESS и Gaussian-94 [35]. В расчетах использованы методы многоконфигурационного самосогласованного поля (МКССП), теория возмущений Меллера—Плессе второго порядка (МП-2), обобщенный метод валентных связей (ВС) и теория функционала электронной плотности. Экспериментально реакция частиц магния с галогенметанами наблюдалась только при облучении, ранее она имела место и в процессе конденсации. Основная задача исследования заключалась в определении количества атомов, внедряющихся по связи углерод — галоген. Расчеты энергии образования различных каналов



показали, что все соединения стабильны, и получение бимагниевого соединения оправдано энергетически. При переходе от соединения  $\text{RMgX}$  к  $\text{RMgMgX}$  выигрыш энергии составляет 6–8 ккал/моль. Отмечен и немонотонный характер изменения энергии связи в ряду фтор — хлор — бром. Согласно расчетам, интенсивные полосы поглощения в колебательном спектре должны наблюдаться в области  $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Для соединений, содержащих один или два атома магния, количество поглощений различно. Валентные колебания C–H совпадают для всех реагентов Гриньяра и практически не зависят от природы атома галогена, который экранирован металлом.

Два колебания равной интенсивности должны проявляться в области  $600\text{ см}^{-1}$ . Одно — это маятниковое колебание  $\rho(\text{CH}_3)$ , сдвинутое магнием с  $1017\text{ см}^{-1}$  в  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и  $955\text{ см}^{-1}$  в  $\text{CH}_3\text{Br}$ , второе — деформационное колебание  $\text{C}-\text{Mg}-\text{X}$ . Внедрение второго атома магния приводит к появлению низкочастотного деформационного колебания системы  $\text{C}-\text{Mg}-\text{Mg}-\text{X}$  около  $400\text{ см}^{-1}$ .

Экспериментально были обнаружены только две полосы в области  $550\text{ см}^{-1}$  и отсутствие поглощений в области ниже  $500\text{ см}^{-1}$ , что согласуется с образованием только  $\text{CH}_3\text{MgX}$ . При отсекающем фильтре с длиной волны  $\lambda > 300\text{ нм}$  энергия света недостаточна для возбуждения атомов магния, но достаточна для поглощения малыми кластерами. Таким образом, подтверждена более высокая активность кластеров. Наиболее вероятный механизм связан с внедрением кластера в возбужденном состоянии



с последующим выбрасыванием кластера меньшего размера



Более детальное экспериментальное и теоретическое исследование реакций галоген-метанов с магнием позволило уточнить механизм реакции. Неэмпирическими квантово-химическими расчетами установлено, что действительно энергетически выгодно получение соединений, где по связи углерод — галоген внедрены кластеры магния, например его димеры. Однако с помощью ИК-спектроскопии такие соединения обнаружить не удалось. Вероятно, их образование может происходить при последовательном внедрении двух атомов магния или кальция. Отсутствие димеров показано при использовании частиц магния, полученных путем термического испарения [35].

Изучение зависимости реакционной способности от размера частиц металла основано, с одной стороны, на получении физико-химических, в основном спектральных, характеристик атомов, димеров, тримеров и более сложных наночастиц, с другой — на их реакции с молекулами, дополнительно введенными в систему. Наиболее успешно сочетать оба подхода позволяет метод матричной изоляции при сверхнизких температурах.

Квантово-химические неэмпирические расчеты показали, что комплекс магний — диоксид углерода является ион-радикальной





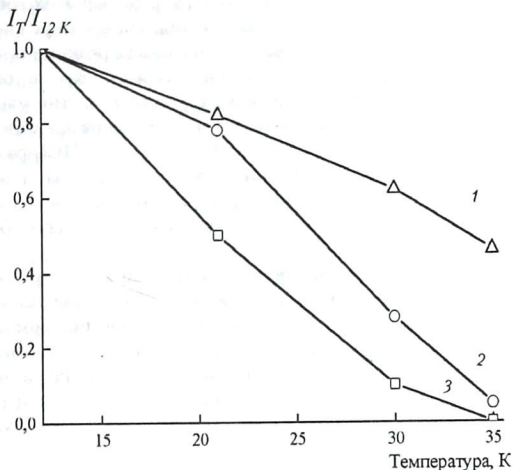


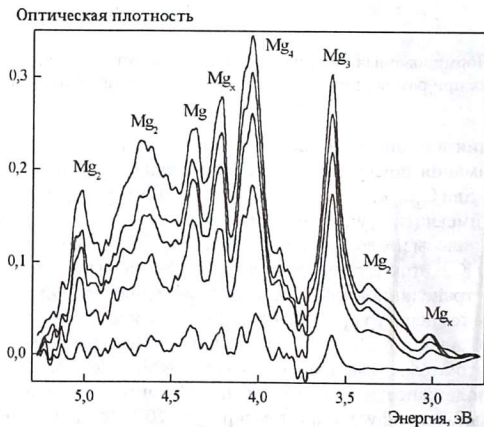
Рис. 25. Нормированная интегральная интенсивность поглощения частиц самария при разных температурах в реакции с диоксидом углерода:  
1 — Sm; 2 — Sm<sub>x</sub>; 3 — Sm<sub>2</sub>

поглощения в процессе нагревания образцов и изучение кинетики атомов самария показали, что комплекс  $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_4)$  превращается в комплекс  $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ , который стабилен до температуры 50 К. За кинетикой, имеющей ступенчатый вид, следили по изменению интенсивности полосы поглощения при 386 нм ( $f \rightarrow s$ ) в интервале температур 15–30 К. В этом интервале молекулы этилена и атомы самария не обладают трансляционной подвижностью, однако именно в данном диапазоне температур происходит полное превращение самария. Высокое разбавление 1 : 1500 позволяет исключить агрегацию атомов и считать, что атомы самария связываются в комплекс за счет вращательной подвижности молекул этилена. Рассчитанный коэффициент вращательной диффузии при температуре 20 К составил  $0,06 \text{ c}^{-1}$ .

Активность атомов, димеров, тримеров и более крупных частиц магния исследована при взаимодействии с четыреххлористым углеродом,

трихлорфторметаном и трихлорметаном [37]. Выбор этих соединений как объектов обусловлен рядом причин. На примере системы  $\text{CCl}_4\text{--Mg}$  предполагалось проверить возможность реакции при температуре ниже температуры кипения жидкого азота. Кроме того, ранее уже отмечалось — для криореакции с участием частиц магния и кальция — несоответствие активности галогенметанов энергии связи углерод — галоген. Энергии связи в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  различаются значительно. На этом основании предполагалось, что проведение реакций при сверхнизких температурах проявит существенное различие в энергии связи и отразится на реакционной способности исследуемых соединений.

Применение электронной спектроскопии позволило проследить за относительным изменением активности частиц магния различных размеров. Использование ИК-спектроскопии дало информацию о возможных продуктах реакции, образующихся непосредственно в конденсатах реагентов при низких температурах. На рис. 26 приведены спектры различных частиц магния в матрице аргона в температурном интервале 12–35 К.



**Рис. 26.** Влияние температуры от 12 до 35 К (сверху вниз) на электронные спектры частиц магния в аргоне. Соотношение  $\text{Mg} : \text{Ar} = 1 : 1000$

Спектры непереходных металлов в матрице и газовой фазе отличаются незначительно, что позволяет использовать спектры, полученные в газовой фазе, при идентификации спектров в матрицах.

Влияние температуры на поведение различных частиц магния в аргоне при нагревании образцов позволило исследовать их активность в реакциях с различными полигалогенметанами (рис. 27). Видно, что активность частиц магния в реакции с тетрахлоридом магния изменяется в ряду  $Mg_2 > Mg_3 > Mg_4 \geq Mg$ . По данным ИК-спектров, в системе магний — четыреххлористый углерод — аргон образуются гексахлорэтан и тетрахлорэтилен.

Полученные результаты указывают, что механизмы реакции при низких и сверхнизких температурах разные. При сверхнизких температурах не обнаружено внедрение частиц магния по связи углерод — галоген. Предполагается, в согласии с теоретическими оценками, что происходит отрыв (одновременно или последовательно) двух атомов хлора и образование комплекса дихлоркарбена с дихлоридом магния. Последующие превращения комплекса ведут к образованию конечных продуктов по схеме



$n = 1-4$

(конц. Mg > 1%)

$CCl_3$

$MgCl, Mg$

$C_2Cl_6$

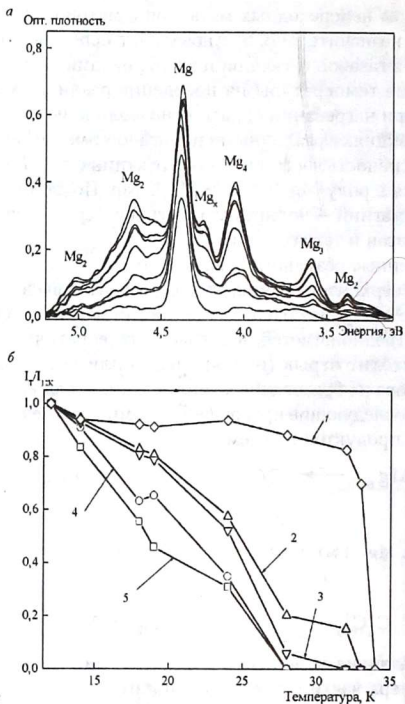
$CCl_2 + MgCl_2$

$\xrightarrow{CCl_2}$

$C_2Cl_4$

Для развития нанохимии первостепенное значение имеет влияние размера частиц на их реакционную способность. По нашему мнению, не меньший интерес представляет и сравнение активности частиц разной природы, но одного размера. Подобное сопоставление осуществлено для атомов и малых кластеров самария и магния. Такой выбор обусловлен тем, что компактные магний и самарий при обычных температурах реагируют с галогенами одинаково с образованием металлоорганических соединений.

Продукты, образующиеся при взаимодействии частиц магния и самария с различными лигандами, приведены в табл. 8. Взаимодействие частиц одного металла с двумя разными лигандами исследовали методом матричной изоляции в реакциях атомов и кластеров магния



**Рис. 27.** Активность различных частиц магния в присутствии четыреххлористого углерода по данным электронных спектров: *a* — изменение УФ-видимых спектров в температурном интервале 12–35 К в системе  $\text{Mg} : \text{CCl}_4 : \text{Ar} = 1 : 100 : 1000$ ; *b* — нормированная интегральная интенсивность поглощения частиц магния при разных температурах:

1 — Mg, 2 — Mg<sub>1</sub>, 3 — Mg<sub>3</sub>, 4 — Mg<sub>2</sub>, 5 — Mg<sub>4</sub>

и самария в условиях раздельного и одновременного присутствия в реакционной смеси диоксида углерода и этилена. Эксперименты проведены в интервале температур 10–40 К в сопоставимых условиях

Таблица 8

**Продукты реакций частиц магния и самария с лигандами  
при температуре 10–40 К**

| Частица<br>металла | Лиганд   |  |  |
|--------------------|--|--|--|
|                    | $\text{CO}_2$  | $\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{C}_2\text{D}_4$  | $\text{CH}_3\text{X}$ , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$                    |
| Mg                 | $\text{Mg}^+\text{CO}_2^-$<br>при отжиге матрицы                       | Цикл<br>$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$<br>при отжиге<br>матрицы   | $\text{CH}_3\text{MgX}$<br>при облучении<br>( $\lambda = 280 \text{ нм}$ ) |
| $\text{Mg}_{2-4}$  | $\text{Mg}^+\text{CO}_2^-$<br>при соконденсации                        |  | $\text{CH}_3\text{MgX}$<br>при облучении<br>( $\lambda > 300 \text{ нм}$ ) |
| $\text{Mg}_x$      | $\text{Mg}^+\text{CO}_2^-$<br>при отжиге матрицы                       |  |  |
| Sm                 | $\text{Sm}^+\text{CO}_2^-$ , CO, $\text{SmCO}_3$<br>при отжиге матрицы | Комплексы<br>$\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_4)-(\text{C}_2\text{D}_4)$<br>и<br>$\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_4)_2-(\text{C}_2\text{D}_4)_2$ | Метан<br>при соконденсации   |
| $\text{Sm}_2$      | $\text{Sm}^+\text{CO}_2^-$ , CO, $\text{SmCO}_3$                       |  |  |
| $\text{Sm}_x$      | при соконденсации  |  |  |

при различных разбавлениях аргоном. Количество осажденных веществ определяли калиброванными кварцевыми микровесами, находящимися внутри вакуумного криостата. Преимущественное направление реакции в трехкомпонентных смесях проанализировано на примере систем  $\text{Mg}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CO}_2$  и  $\text{Sm}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CO}_2$ . Спектроскопические исследования с участием частиц магния сочетались с квантово-химическими расчетами. Взаимодействие магния изучено со смесью  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CO}_2 : \text{Ar}$  (1 : 1 : 20). После конденсации ИК-спектр системы представлял наложение спектров этилена и диоксида углерода. При нагревании наблюдали появление полос поглощения 1592, 1368, 860  $\text{см}^{-1}$ , отнесенных при исследовании системы  $\text{Mg}-\text{CO}_2$  к анион-радикалу  $\text{CO}_2^-$ . Интенсивность этих полос была сопоставима с полученной в отсутствие этилена. Полос поглощения, связанных с взаимодействием магния с этиленом, не обнаружено. При нагревании системы  $\text{Mg}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_4$  наблюдали также три новые полосы поглощения: 1786, 1284, 1256  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к продукту взаимодействия всех трех составляющих. Неэмпирические квантово-химические расчеты привели к заключению об образовании соединения состава  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CO}_2$ . Для этого соединения, как и в  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ,

характерно образование химических связей между лигандами и атомом магния и между самими лигандами. На рис. 28 приведены структуры соединений и длины связей Å (в скобках — порядки связей).

В приближении Меллера—Плессе второго порядка (МП2) энергия стабилизации соединения  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CO}_2$  составляет 18 ккал/моль.

Анализ ИК-спектров соконденсата  $\text{Sm}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CO}_2-\text{Ag}$  и  $\text{Sm}-\text{C}_2\text{D}_4-\text{CO}_2-\text{Ag}$  показывает, что самарий, как и магний, реагирует преимущественно с диоксидом углерода. Полос поглощения комплексов самария с этиленом не обнаружено. Как и в двойной системе  $\text{Sm}-\text{CO}_2$ , найдены полосы поглощения CO и полосы поглощения анион-радикала  $\text{CO}_2^-$ . Таким образом, при исследовании тройных

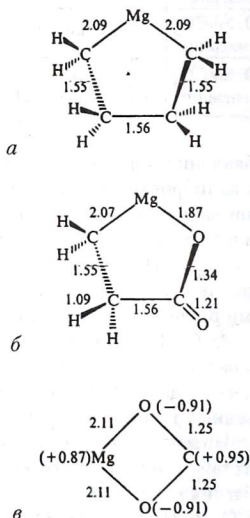


Рис. 28. Длины связей и заряды на атомах в соединениях магния:

а — с димером этилена; б — с этиленом и диоксидом углерода;

в — с диоксидом углерода

систем металл — диоксид углерода — этилен показано, что и магний, и самарий реагируют с  $\text{CO}_2$  и не образуют комплексов с этиленом. Сопоставление результатов, полученных при изучении тройных систем, с данными по системам, включающим только два компонента, отражает сложную зависимость относительной реакционной способности от размера частиц металла и от природы участвующих в реакции соединений.

На примере двойных систем в условиях матричной изоляции показано, что кластеры магния и самария активнее, чем их атомы, в реакциях с диоксидом углерода и этиленом. В системе магний — диоксид углерода образуется только ион-радикальная пара. В сопоставимых условиях в системе самарий — диоксид углерода кроме ион-радикальной пары образуются оксид углерода и карбонат самария. Различаются и комплексы магния и самария с этиленом.

С галогенметанами ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ) частицы магния при сверхнизких температурах внедряются по связи углерод — галоген, давая реагент Гриньяра (см. табл. 8). Частицы самария в аналогичных условиях восстанавливают хлористый и бромистый метилы до метана. Таким образом, в отличие от компактных металлов на уровне наночастиц, поведение магния и самария различно и свидетельствует о высокой специфичности реакций с участием атомов и малых кластеров металлов.

Однако результаты по тройным системам (металл — диоксид углерода — этилен) указывают на отсутствие специфичности (магний и самарий ведут себя аналогично, реагируя только с диоксидом углерода) и высокую избирательность (отсутствие взаимодействия с этиленом и реакция исключительно с диоксидом углерода). По нашему мнению, продолжение подобных исследований в многокомпонентных системах позволит получить информацию о соотношении активности и селективности наночастиц металлов различных размеров.

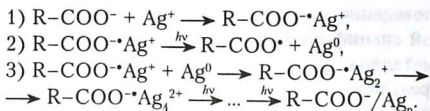
В химии, в частности в химии свободных радикалов, известно, что в аналогичных реакциях более активные частицы обладают меньшей селективностью и, наоборот, менее активные более селективны. Приведенные результаты по реакциям частиц магния и самария со смесями лигандов показывают, что для наноразмерных частиц металлов активность и селективность связаны неоднозначным образом.

Следовательно, в нанохимии наряду с проблемой влияния на осуществление реакций количества атомов в частице (размерный

эффект) может быть сформулирована проблема взаимосвязи активности и селективности. Наличие подобных «тонких» эффектов характерно для нанохимии металлов, и необходимо их дальнейшее экспериментальное и теоретическое изучение.

### Реакции частиц серебра разного размера и формы

При синтезе кластеров и наночастиц металлов в качестве стабилизаторов широко используются высокомолекулярные соединения. Исследования в этой области показывают, что макромолекулы могут не только обеспечивать высокую стабильность получающейся дисперсной системы, но и непосредственно участвовать в процессе ее формирования, контролируя размер и форму растущих наночастиц. Например, поликарбоновые кислоты акрилового ряда благодаря наличию ионизированных карбоксилатных групп: 1) взаимодействуют с катионами металлов, в частности серебра, связывая их в прочный комплекс; 2) восстанавливают их под действием света непосредственно в этом комплексе; 3) стабилизируют последовательно образующиеся в ходе синтеза малые заряженные кластеры и наночастицы металла:



Таким образом, весь процесс формирования наночастиц от исходного катиона до конечной частицы протекает в непосредственном контакте с полимерной матрицей. Одним из основных факторов, определяющих данный процесс, является содержание в полимере ионизированных карбоксилатных групп. Это содержание можно варьировать, меняя молекулярную массу (ММ) поликарбоновых кислот, степень их ионизации либо используя сополимеры.

Методом потенциометрического анализа было показано, что связывание катионов серебра полиакрилат-анионами (ПА) с молекулярной массой 450 000 (ПА<sub>450 000</sub>) и 1 250 000 (ПА<sub>1 250 000</sub>) при степени их ионизации  $\alpha = 1,0$  происходит кооперативно, т. е. с увеличением содержания серебра в растворе растет концентрация цепей, в предельной степени заполненных ионами  $\text{Ag}^+$ . Облучение водного раствора комплекса  $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПА}$ , полученного в таких условиях, полным



светом ртутной лампы высокого давления вызывает фотовосстановление катионов  $\text{Ag}^+$ . При этом сначала в спектре появляются полосы поглощения с максимумом при 700 нм и плечо в области 300 нм, которые можно отнести к поглощению малых заряженных кластеров серебра  $\text{Ag}_8^{2+}$ . В отсутствие УФ-света кластеры  $\text{Ag}_8^{2+}$  стабильны в течение нескольких недель. Дальнейшее облучение сопровождается исчезновением полос поглощения кластеров  $\text{Ag}_8^{2+}$  и образованием более крупных кластеров и наночастиц серебра, характеризующихся полосами поглощения при 370 и 460 нм соответственно. Полученный коллоидный раствор стабилен на протяжении по меньшей мере нескольких недель. Увеличение общего содержания серебра во всей области кооперативного связывания вызывает пропорциональный рост концентрации кластеров и наночастиц, а динамика их формирования при этом не изменяется. Методом ПЭМ показано, что полученные наночастицы серебра имеют сферическую форму, а их средний размер не зависит от содержания серебра во всей области кооперативного связывания и составляет 1–2 нм для  $\text{ПА}_{150\,000}$  и 4–5 нм для  $\text{ПА}_{1250\,000}$  (табл. 9) [38]. Типичная микрофотография таких частиц и их распределение по размерам представлены на рис. 29.

Отметим, что во всей области кооперативного связывания диаметр частиц не превышает теоретически рассчитанного для частицы,

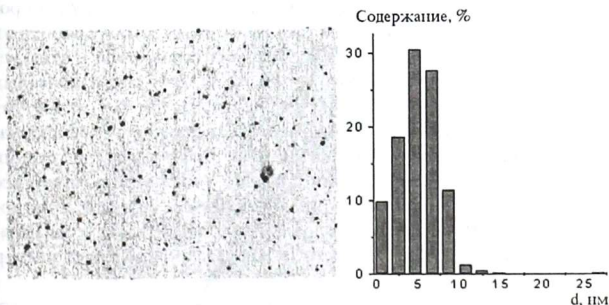


Рис. 29. Микрофотография и распределение по размерам частиц серебра, полученных 15-минутным облучением водного раствора комплекса  $\text{Ag}^+\cdot\text{ПА}_{1250\,000}$  при  $[\text{ПА}] = 2 \cdot 10^{-3}\text{М}$ ,  $[\text{Ag}^+] = 6 \cdot 10^{-4}\text{М}$ . Масштаб: в 1 см 83 нм

Таблица 9

Средний диаметр (нм) сферических наночастиц серебра, образующихся в результате фотовосстановления катионов в комплексе  $\text{Ag}^+\text{ПА}$  ( $\text{ПА}$  — полиакрилат-ион) ( $[\text{ПА}] = 2 \cdot 10^{-3}\text{М}$ )

| ММ ПА             | $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 10^{-4}\text{М}$ | $[\text{Ag}^+] = 6 \cdot 10^{-4}\text{М}$ | $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-3}\text{М}$ | $[\text{Ag}^+] = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{М}$ |
|-------------------|---|---|---|---|
| $1,25 \cdot 10^6$ | $4 \pm 2$                                 | $5 \pm 2$                                 | $5 \pm 2$                                 | $5 \pm 7$                                   |
| $4,5 \cdot 10^5$  | $1,3 \pm 0,9$                             | $1,3 \pm 0,8$                             | $1,3 \pm 0,7$                             | $2 \pm 1$                                   |
| $2 \cdot 10^3$    | $1,5 \pm 0,7$                             | $4 \pm 3$                                 | $13 \pm 11$                               | —   |

которая образована в результате восстановления всех катионов серебра, связанных с одной макромолекулой. Таким образом, в условиях высокоэффективного кооперативного связывания катионов серебра полианионом восстановление катионов и рост частиц протекают внутри макромолекулярного клубка, выступающего в качестве нанореактора фотохимического синтеза сферических наночастиц. Размер образующихся наночастиц можно регулировать, изменяя молекулярную массу ПА или, иными словами, число центров связывания катионов на полимерной цепи.

Связывание катионов серебра с полиакрилат-анионом с молекулярной массой 2000 происходит некооперативно, т. е. с увеличением содержания серебра равномерное заполнение макромолекул сопровождается значительным возрастанием концентрации свободных катионов серебра в растворе [39]. Фотовосстановление в этих условиях также приводит к образованию зольей, состоящих из малых заряженных кластеров ( $\lambda_{\text{max}} = 355$  нм) и наночастиц ( $\lambda_{\text{max}} = 460$  нм) серебра. По данным табл. 9, размер и степень полидисперсности наночастиц существенно возрастают по мере увеличения содержания серебра, по-видимому, вследствие того, что в их формировании все более существенное влияние начинают оказывать свободные катионы серебра. Таким образом, в условиях некооперативного связывания катионов молекулярная масса полимера не определяет размер наночастиц.

Для уменьшения относительного содержания карбоксилатных групп  $\gamma$  в полимере разбавленный раствор полиакрилата натрия при рН 9,0 подвергали фотолизу на воздухе. Исследование взаимодействия катионов серебра с декарбоксилированным полианионом

(ПА) позволило установить, что существует пороговое значение  $\gamma \sim 0,7$ , ниже которого утрачивается кооперативность связывания ионов  $\text{Ag}^+$  и возрастает эффективная константа диссоциации комплекса  $\text{Ag}^{++}\text{PA}_\gamma$ . При  $1,0 < \gamma < 0,7$  динамика спектральных изменений, сопровождающих фотовосстановление катионов в комплексе  $\text{Ag}^{++}\text{PA}_\gamma$  практически не изменяется; образующиеся в результате синтеза наночастицы серебра имеют сферическую форму, однако их размер увеличивается от  $1,3 \pm 0,9$  до  $3 \pm 2$  нм. Процесс формирования наночастиц качественно изменяется при степени декарбонирования ПА ниже порогового значения. Так, при облучении комплекса  $\text{Ag}^{++}\text{PA}_{\gamma=0,5}$  не удастся спектрально зафиксировать образование малых кластеров серебра, в системе сразу образуются агрегаты крупных (10–30 нм) частиц серебра, спектр поглощения которых характеризуется широкой полосой в области 350–550 нм. При дальнейшем облучении в спектре разрешается полоса поглощения с максимумом при 375 нм, а длинноволновый край поглощения смещается в ближнюю ИК-область. Такие спектры характерны для систем, содержащих удлиненные частицы серебра. В этих условиях преимущественно образуются наностержни толщиной 20–30 нм и длиной до нескольких микрометров, а также агрегаты удлиненных частиц (рис. 30).

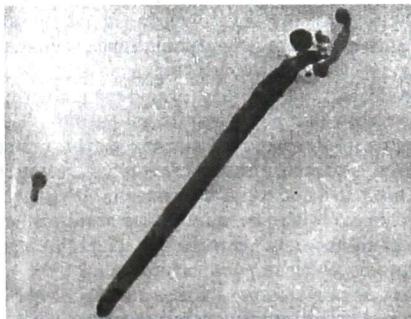


Рис. 30. Микрофотография частиц серебра, полученных в результате 15-минутного фотовосстановления  $2 \cdot 10^{-4}$  М раствора  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $2 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{PA}_{\gamma=0,5}$ . Масштаб: в 1 см 200 нм

Исследование влияния степени ионизации ПАК на процесс формирования и форму наночастиц серебра показало, что и в данном случае при  $\gamma < 0,7$  происходит формирование стержневидных частиц [38]. Таким образом, форма наночастиц серебра определяется содержанием в полимере ионизированных карбоксилатных групп независимо от способа его изменения (фотодекарбоксилирование или протонирование полианиона). В условиях эксперимента наностержни могут формироваться вследствие агрегации первичных сферических частиц под действием света и фотовосстановления на их поверхности катионов серебра. Для того чтобы определить, какой из этих процессов является определяющим, исследовано действие света на дисперсный состав зольей, состоящих из сферических наночастиц серебра и не содержащих ионы  $\text{Ag}^+$ . Исчерпывающее восстановление катионов серебра проводили борогидридом натрия.

Восстановление  $\text{AgNO}_3$  ( $6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) борогидридом натрия ( $1,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) в присутствии фотодекарбоксилированного  $\text{PA}_{\gamma=0,5}$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) приводит к образованию стабильного золя серебра, состоящего из сферических частиц ( $6 \pm 3 \text{ nm}$ ). Облучение полным светом лампы ДРШ-250 не влияет на спектр поглощения, а следовательно и дисперсный состав золя. Если же в золь предварительно внести  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ), то под действием света с  $\lambda > 363 \text{ nm}$  происходит образование удлиненных, в том числе стержневидных, частиц длиной до  $500 \text{ nm}$ . К такому же результату приводит облучение исходного золя светом с  $\lambda > 455 \text{ nm}$  через интерференционный фильтр с полосой пропускания, практически совпадающей с полосой поглощения первичных сферических наночастиц. Свет с  $\lambda > 555 \text{ nm}$  не вызывает каких-либо спектральных изменений. Следовательно, для превращения первичных сферических частиц, стабилизированных ПА с  $\gamma = 0,5$ , в удлиненные достаточно облучения в диапазоне  $363 \leq \lambda \leq 555 \text{ nm}$ , т. е. в полосе их поглощения. В этих условиях значительно усиливаются диполь-дипольные взаимодействия между частицами, что, по-видимому, и вызывает их фотоиндуцированную агрегацию. Иницирующая роль катионов  $\text{Ag}^+$  ( $\text{Al}^{3+}$ ), по нашему мнению, заключается в том, что их введение вызывает образование микроагрегатов первичных сферических наночастиц — центров последующей фотоиндуцированной агрегации.

К качественно иному результату приводит использование золя, полученного борогидридным восстановлением катионов серебра

в присутствии немодифицированного  $\text{PA}_{450\,000}$ . Внесение в золь различных количеств  $\text{AgNO}_3$  и последующее облучение светом в диапазоне  $363 \leq \lambda \leq 555$  нм приводят к росту интенсивности полосы поглощения сферических наночастиц, свидетельствующему об увеличении их объемной доли вследствие фотовосстановления катионов. Важно отметить, что облучение светом с  $\lambda > 363$  нм водного раствора комплекса  $\text{Ag}^+\text{ПАК}_{450\,000}$  не приводит к фотовосстановлению катионов серебра, поскольку полоса его поглощения находится в области  $\lambda < 300$  нм. Наночастицы серебра оказывают фотосенсибилизирующее действие на процесс восстановления катионов  $\text{Ag}^+$  карбоксилатными группами ПАК, сдвигая красную границу фотовосстановления к 555 нм. Однако образования стержневидных частиц в этих условиях не происходит, по-видимому, вследствие того, что защитная оболочка, формируемая  $\text{PA}_{450\,000}$  на поверхности сферических наночастиц серебра, эффективно препятствует их агрегации.

Таким образом, размером, формой и степенью полидисперсности наночастиц серебра, образующихся в результате фотовосстановления катионов  $\text{Ag}^+$ , можно управлять, меняя молекулярную массу, степень ионизации и декарбоксилирования поликарбоновых кислот.

Разработанные методы управления размером частиц серебра были использованы для изучения кинетики катализируемого серебром восстановления пара-нитрофенола борогидридом натрия в интервале температуры 283–333 К. Наночастицы серебра размером 4 и 18 нм, стабилизированные полиакриловой кислотой, получали методами химического и фотохимического восстановления катионов серебра в водных растворах. Найдено, что наблюдаемые величины констант скорости реакции, отнесенные к единичной поверхности катализатора, порядок реакции по катализатору и энергия активации реакции зависят от размера частиц серебра.

## 4.5. Теоретические методы исследования

### Общие замечания

Прогнозирование и объяснение свойств и реакционной способности молекулярных систем, представляющих интерес для нанохимии, достаточно активно проводятся всеми средствами современного теоретического моделирования. Ключевое значение имеет информация

о потенциалах взаимодействия частиц системы. Методы расчетов подразделяются на полуэмпирические и неэмпирические.

В первом случае потенциалы записываются в аналитическом виде на основании известных формул теории, параметры которых согласуются с выборкой экспериментальных данных. Наиболее распространены формулы, используемые в методах молекулярной механики, классической молекулярной динамики, или потенциалы, применяемые в физике твердого тела. Подобный подход используется при моделировании свойств атомных кластеров, как гомогенных, так и гетерогенных. Прежде всего, рассчитываются равновесные геометрические конфигурации кластеров как точки минимумов на многомерных поверхностях потенциальной энергии. Здесь следует иметь в виду, что для наносистем характерно наличие большого количества таких минимумов и, соответственно, множества структурных модификаций. Как правило, локальные минимумы разделены невысокими потенциальными барьерами, и даже при небольших температурах могут наблюдаться переходы между структурами. Следовательно, требуется перечислить достаточно большое число минимумов, что представляет непростую задачу. Далее для найденных точек рассчитываются энергетические характеристики и делаются прогнозы о термодинамической стабильности системы. Весьма информативны молекулярно-динамические расчеты траекторий частиц в кластерах, которые производятся при заданной температуре. Анализ траекторий, построение различных функций распределения, автокорреляционных функций позволяют охарактеризовать кластер, проследить отличие его свойств от свойств конденсированной среды из тех же атомов, проанализировать зависимость свойств от размера кластера. Наиболее существенным ограничением моделирования с аналитическими потенциалами является то обстоятельство, что химические реакции с участием кластеров рассматривать нельзя: параметры потенциалов не откалиброваны для описания изменений в электронных структурах частиц.

Потенциалы взаимодействия, построенные неэмпирическими методами квантовой химии, естественно, более универсальны и принципиально позволяют решать все проблемы строения и химических реакций молекулярных систем. Основные ограничения здесь связаны с размерами системы. По-видимому, можно утверждать, что для частиц, включающих до десятка атомов, современные квантово-

химические методы могут приводить к достаточно надежным результатам. При этом возможны нахождение координат стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии основных электронных состояний кластеров (т. е. точек локальных минимумов и барьеров на путях перегруппировок), расчеты относительных энергий в этих точках и энергетических профилей путей химических реакций в системе, прогноз колебательных и электронных спектров, анализ деталей распределения электронной плотности. Стоимость подобных расчетов достаточно высока, поскольку требуется применение методов с учетом эффектов электронной корреляции (прежде всего, теории функционала электронной плотности), но технически их осуществление вполне реально. Для систем с двумя-тремя десятками атомов неэмпирические расчеты также технически осуществимы, но в этом случае придется значительно поступиться точностью получаемых результатов. Равновесные геометрические конфигурации низколежащих минимумов на потенциальных поверхностях можно будет определить достаточно хорошо, равно как и оценить термодинамическую стабильность кластеров. Однако прогноз спектров и реакционной способности кластерных частиц будет выполнен с меньшей точностью, хотя качественные тенденции будут воспроизведены правильно.

Весьма перспективны для моделирования свойств больших молекулярных систем так называемые гибридные методы квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ), интенсивно развивающиеся в настоящее время. Основная идея таких подходов — использовать квантовое описание для той части подсистемы, которая считается наиболее важной, и учесть строение периферийной части большой системы и ее влияние на центральную область с эмпирическими или полуэмпирическими потенциалами. Во многих случаях размер центральной части может быть выбран в пределах двух-трех десятков атомов, и неэмпирические методы квантовой химии могут обеспечить хорошее количественное описание и строения, и реакций в выделенной подсистеме. Хотя не все принципиальные вопросы теории КМ/ММ решены, этот подход все более активно применяется при моделировании процессов в биосистемах и материаловедении.

Приведенные далее примеры, относящиеся к моделированию свойств, спектров и реакционной способности кластерных частиц, иллюстрируют теоретические работы в данной области.

## Моделирование структуры смешанных частиц металлов

Для расчетов равновесных геометрических конфигураций и энергий связи кластеров  $(M_1)_m(M_2)_n$ , где  $M_1, M_2 = \text{Ag, Cd, Cu, Mg, Na, Pb, Sn, Zn}$  ( $m + n \leq 4$ ), в работе [20] были использованы неэмпирические методы квантовой химии. Для каждого кластера был определен тип электронного состояния (по спину) наименьшей энергии, и для выделенной мультиплетности рассчитывалась геометрическая конфигурация, отвечающая минимуму на поверхности потенциальной энергии методом Хартри—Фока—Рутана. Во всех случаях были использованы эффективные потенциалы остова и соответствующие базисы для валентных орбиталей в приближении Стивена—Баша—Краусса (СБК). Расчетом частот колебаний проверялось, действительно ли найденная конфигурация отвечает истинной точке минимума. Для найденных координат вычислялись энергии систем по теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка (МП2), что позволяет учесть основные вклады эффектов электронной корреляции. Расчеты выполнялись по программе PC GAMESS, представляющей собой версию известной квантово-химической программы GAMESS, ориентированную на персональные компьютеры и рабочие станции на основе процессоров Intel.

В табл. 10 приведены вычисленные энергии связи (в ккал/моль) всех возможных парных комбинаций  $M_1M_2$ , включая и гомоядерные частицы. Прочерк в соответствующей позиции означает, что данная двухатомная система не является связанной. По этим данным можно сделать вывод, что при обсуждении взаимодействия только пар атомов наиболее перспективными композициями представляются следующие: AgCu, CuPb, CuSn, AgPb, CuNa, PbSn, AgSn, NaSn.

Исследование трехатомных смешанных металлических кластеров было проведено с учетом результатов, полученных для двухатомных частиц. Интерес представляют прежде всего Ag и Cu как партнеры в смешанных кластерах типа  $\text{Ag}_n\text{M}_m$ ,  $\text{Cu}_n\text{M}_m$ , поэтому именно такие комбинации и были рассмотрены. Следует отметить, что для трехатомных систем существует большое число изомерных структур в дополнение к разнообразию спиновых состояний. Все эти особенности учитывались при поиске основных изомеров данных кластеров. В табл. 11 приведены энергии связи серебросодержащих, а в табл. 12 — медьсодержащих кластеров, в обоих случаях по отношению к диссоциации как на атомы, так и на комбинацию атом + двухатомная молекула.



Таблица 10

## Энергии связи (ккал/моль) пар атомов металлов

| Металл | Ag   | Cd  | Cu   | Mg  | Na   | Sn   | Pb   | Zn  |
|--------|------|-----|------|-----|------|------|------|-----|
| Ag     | 29,4 | 4,6 | 39,9 | 6,5 | 21,2 | 18,7 | 29,6 | 4,4 |
| Cd     |      | —   | 6,7  | —   | —    | 4,8  | 8,1  | —   |
| Cu     |      |     | 36,8 | 9,7 | 23,9 | 32,2 | 36,2 | 6,8 |
| Mg     |      |     |      | —   | —    | 5,3  | 4,5  | —   |
| Na     |      |     |      |     | 3,2  | 18,5 | 15,7 | < 3 |
| Sn     |      |     |      |     |      | 31,3 | 21,1 | 5,5 |
| Pb     |      |     |      |     |      |      | 29,3 | 8,3 |
| Zn     |      |     |      |     |      |      |      | —   |

Таблица 11

## Энергии связи (ккал/моль) серебросодержащих кластеров

| Металл<br>М | Диссоциация<br>на атомы |                  |                   | Диссоциация на атом<br>и двухатомную молекулу |                     |         |                     |
|-------------|-------------------------|------------------|-------------------|---|---------------------|---------|---------------------|
|             | AgM                     | AgM <sub>2</sub> | Ag <sub>2</sub> M | Ag + AgM                                      | Ag <sub>2</sub> + M | AgM + M | Ag + M <sub>2</sub> |
| Ag          | 29,4                    | 39,1             | 39,1              | 9,7   | 9,7                 | 9,7     | 9,7                 |
| Cd          | 4,6                     | 10,0             | 37,1              | 32,5  | 7,7                 | 5,5     | —                   |
| Cu          | 39,9                    | 49,0             | 41,8              | 8,9   | 12,4                | 16,1    | 12,3                |
| Mg          | 6,5                     | 11,3             | 40,5              | 34,0  | 11,2                | 4,8     | —                   |
| Na          | 21,2                    | 23,2             | 38,4              | 17,2  | 9,0                 | 2,1     | 20,1                |
| Pb          | 29,6                    | 86,5             | 74,7              | 45,1  | 45,3                | 56,9    | 57,3                |
| Sn          | 18,7                    | 79,8             | 63,3              | 36,9  | 33,9                | 56,1    | 48,5                |
| Zn          | 4,4                     | 9,7              | 37,9              | 33,6  | 8,5                 | 5,3     | —                   |

Ряд элементов М, упорядоченный по относительному средству Ag к М, можно представить в виде  $Pb > Sn > (Cu, Mg, Na) > Zn > Cd$  (см. табл. 10, 11). Данные табл. 10, 12 позволяют установить соответствующий ряд элементов М, упорядоченный по относительному средству Cu к М:  $Pb > Sn > (Na, Mg, Ag) > Zn > Cd$ . Таким образом, наиболее перспективны для образования смешанных металлических кластеров комбинации серебра или меди со свинцом или оловом.

Комбинации серебра со свинцом достаточно удобны для проведения экспериментов. Поэтому при исследовании четырехатомных

Таблица 12

## Энергии связи (ккал/моль) медьсодержащих кластеров

| Металл<br>М | Диссоциация<br>на атомы |                  |                   | Диссоциация на атом<br>и двухатомную молекулу |                     |         |                     |
|-------------|-------------------------|------------------|-------------------|---|---------------------|---------|---------------------|
|             | CuM                     | CuM <sub>2</sub> | Cu <sub>2</sub> M | Cu + CuM                                      | Cu <sub>2</sub> + M | CuM + M | Cu + M <sub>2</sub> |
| Ag          | 39,9                    | 41,8             | 49,0              | 16,1  | 12,3                | 8,9     | 12,4                |
| Cd          | 6,7                     | 13,8             | 46,4              | 39,7  | 9,6                 | 7,2     | —                   |
| Cu          | 36,8                    | 53,0             | 53,0              | 16,2  | 16,2                | 16,2    | 16,2                |
| Mg          | 9,7                     | 20,0             | 49,9              | 40,2  | 13,1                | 6,2     | —                   |
| Na          | 23,9                    | 25,9             | 46,3              | 22,5  | 9,5                 | 2,0     | 22,8                |
| Pb          | 36,2                    | 93,8             | 87,7              | 51,5  | 50,9                | 57,6    | 64,6                |
| Sn          | 32,2                    | 89,6             | 79,0              | 46,7  | 42,2                | 57,3    | 58,3                |
| Zn          | 6,8                     | 14,4             | 48,8              | 42,0  | 12,0                | 7,6     | —                   |

систем были выбраны только композиции Ag<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>, AgPb<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>Pb. Для AgPb<sub>3</sub> была найдена структура искаженной пирамиды, для Ag<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub>Pb — структуры типа «бабочки». Рассчитанные энергии связи по отношению к важнейшим каналам диссоциации сопоставлены в табл. 13. Все такие композиции должны быть стабильными, но наибольшими энергиями связи характеризуется система с равными долями серебра и свинца.

Таблица 13

Энергии связи (ккал/моль) кластеров Ag<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>, AgPb<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>Pb

| Диссоциация                          | Ag <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub>                                  | AgPb <sub>3</sub>   | Ag <sub>3</sub> Pb             |
|--------------------------------------|--|---|--------------------------------|
| На атомы                             | 147,2  | 132,6   | 117,2                          |
| На двух-<br>атомные<br>молекулы      | 88,5 (Ag <sub>2</sub> + Pb <sub>2</sub> )<br>87,9 (2AgPb)        | 73,8 (AgPb + Pb <sub>2</sub> )                                | 58,1 (AgPb + Ag <sub>2</sub> ) |
| На атом<br>и трехатомную<br>молекулу | 72,4 (Ag <sub>2</sub> Pb + Pb)<br>60,6 (Ag + AgPb <sub>2</sub> ) | 50,3 (Ag + Pb <sub>3</sub> )<br>46,1 (AgPb <sub>2</sub> + Pb) | 42,4 (Ag + Ag <sub>2</sub> Pb) |

В продолжение этих исследований было выполнено моделирование структурных и электронных свойств смешанных серебряно-свинцовых кластеров Ag<sub>n</sub>Pb<sub>m</sub> ( $n + m \leq 28$ ) [40]. Экспериментально

изучались реакции атомов свинца с коллоидными частицами серебра в водном растворе, и, судя по сдвигам полосы поглощения электронного спектра (в сторону более коротких длин волн), наблюдалось образование смешанных металлических систем. Знание спектральных характеристик гетероядерных кластеров как можно большего размера необходимо для уверенной идентификации продуктов соконденсации. Задача предсказания спектров гетерокластеров  $(M_1)_n(M_2)_m$  суммарного размера  $(n + m)$  даже порядка 10 крайне сложна для теории, поскольку необходимо принимать во внимание огромное число структур, возникающих при размещении атомов двух сортов в пределах кластера одного размера. Все эти изомеры представляют точки глобальных и локальных минимумов на весьма пологих поверхностях потенциальной энергии, которые непросто определить с помощью известных алгоритмов. Стратегия, не претендующая на высокую точность оценок для каждого отдельного кластера, но позволяющая сформулировать основные тенденции в свойствах биметаллических систем при изменении соотношений компонентов, предложена в работе [40]. Положение полосы в УФ-спектре каждого кластера определялось по разности орбитальных энергий  $\Delta E$  высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей, рассчитываемых расширенным методом Хюккеля (PMX) по программе ITEREX-88 с учетом релятивистских поправок к параметрам.

Структуры кластеров определялись следующим образом. На первом этапе были найдены геометрические конфигурации глобальных и низших по энергии локальных минимумов чистых кластеров серебра  $Ag_n$  ( $4 \leq n \leq 28$ ). Для описания межчастичного взаимодействия был выбран эмпирический потенциал Саттона—Чена:

$$U = \epsilon \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^{12} - c \rho_i^2 \right],$$

где  $\rho_i = \sum_{j \neq i} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^6$ ,  $N$  — число атомов в системе,  $r_{ij}$  — расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $c$  — безразмерный параметр,  $\epsilon$  — параметр с размерностью энергии,  $a$  — параметр с размерностью расстояния. Значения

параметров были подобраны по экспериментальным данным для объемного вещества:  $\epsilon = 2,542 \cdot 10^{-3}$  эВ,  $a = 4,086$  Å,  $c = 144,41$ . Для поиска стационарных точек на потенциальных поверхностях был использован метод Монте-Карло с алгоритмом Метрополиса. При итерациях температура понижалась от 60 до 4–10 К по закону  $T_{i+1} = \lambda T_i$  с  $\lambda = 0,90-0,98$ .

Для анализа смешанных кластеров  $Ag_m Pb_n$  геометрические конфигурации, найденные для чистого серебра, сохранялись неизменными. В каждой структуре  $Ag_n$  ( $n = 4-28$ ) случайным образом заменялся один, два и т. д. атома серебра атомами свинца. Таким образом, из кластера  $Ag_n$ , отвечающего структуре глобального минимума и нескольким низколежащим локальным минимумам, получалось  $n$  кластеров  $Ag_m Pb_{n-m}$ , ( $m = 0, \dots, n$ ). Для каждой системы  $Ag_m Pb_{n-m}$  было определено процентное содержание свинца, затем проведено усреднение значений разности  $\Delta E$  по структурам  $Ag_m Pb_{n-m}$ , имеющим одно и то же содержание свинца. Полученный результат приведен на рис. 31, на котором изображена зависимость  $\Delta E$  от процентного содержания свинца в кластерах  $Ag_m Pb_{n-m}$ . На фоне скачкообразных изменений энергетического зазора для большой совокупности структур на рис. 31 проведена сглаженная линия метода наименьших квадратов. По мере увеличения доли свинца в смешанных кластерах значение  $\Delta E$  увеличивается. Таким образом, полоса в электронном спектре поглощения этих систем должна испытывать синий сдвиг. Подобное поведение спектров кластеров  $Ag_m Pb_{n-m}$  согласуется с экспериментальными данными, когда при хемосорбции атомов свинца на поверхности коллоидных частиц серебра происходит сдвиг электронной полосы поглощения в сторону более коротких длин волн.

## Моделирование свойств соединений внедрения

Свойства низкотемпературных твердых матричных систем, содержащих включенные атомы, молекулы и межмолекулярные комплексы, достаточно трудно поддаются теоретическому описанию. Основные проблемы связаны с тем, что взаимодействие между системами включения и материалом матрицы является существенно более слабым, чем взаимодействие между частицами внутри системы внедрения, и, следовательно, для моделирования свойств всей системы требуются потенциалы, корректные для очень широкой шкалы взаимодействий. Обычно при моделировании матричных систем используют

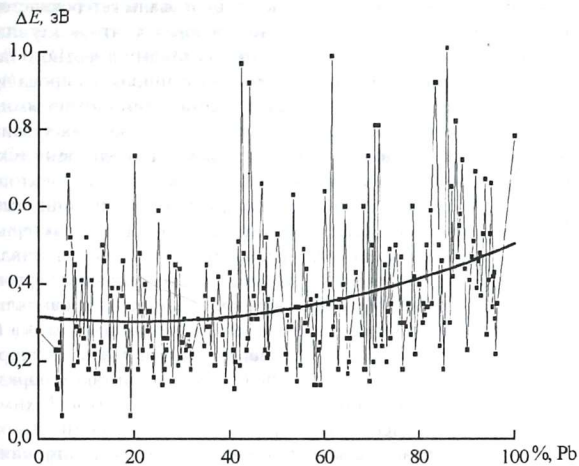


Рис. 31. Абсолютное значение разности энергий высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей в зависимости от процентного содержания свинца в гетерокластерах  $Ag_mPb_n$

кластерное приближение, согласно которому все частицы матрицы и внедренной молекулы рассматриваются непосредственно. Далее применяют либо квантово-химические методы построения гетерокластера, либо комбинированные подходы молекулярной динамики и квантовой химии [41].

При рассмотрении изолированных в низкотемпературных аргонных матрицах малых кластеров лития ( $Li_3$ ,  $Li_4$ ,  $Li_5$ ) основное внимание было уделено распределению заряда в литиевых частицах, весьма важному для предсказания реакционной способности металлических кластеров. На первом этапе неэмпирическими методами квантовой химии были определены равновесные геометрические конфигурации плоских литиевых кластеров: равнобедренного треугольника для  $Li_3$ , ромба для  $Li_4$ , трапеции для  $Li_5$ . При последующих молекулярно-динамических расчетах геометрия металлических

кластеров не менялась. Затем были сконструированы гетерокластеры состава  $\text{Li}_n\text{Ar}_m$  ( $n = 3, 4, 5$ ;  $m = 18-62$ ) таким образом, чтобы металлические частицы были полностью окружены атомами инертного газа. Потенциалы взаимодействия Li-Ar и Ar-Ar аппроксимировались функциями Леннарда-Джонса с параметрами, заимствованными из экспериментальных и теоретических литературных данных. С этими потенциалами производились расчеты молекулярно-динамических траекторий с временным шагом  $10^{-15}$  с, причем каждая траектория включала до  $10^4$  шагов, отсчитываемых после термализации системы. Температурный интервал составлял 3–25 К. Для характерных структур гетерокластеров вдоль траекторий определялись вклады в электронную плотность литиевых частиц от окружающих аргоновых атомов. Для этого к матрице Фока кластера лития добавлялись эффективные одноэлектронные потенциалы от каждого атома аргона, параметры которых были предварительно найдены по теории функционала электронной плотности. С полученной таким образом новой матрицей Фока по обычным программам квантовой химии проводились оценки электронного распределения, в частности рассчитывались эффективные заряды на атомах лития. Построенные графики флуктуаций зарядовых распределений вдоль молекулярно-динамических траекторий [42] весьма показательны — по мере эволюции системы происходят достаточно заметные осцилляции зарядов на металлических центрах с изменением абсолютной величины заряда до 0,2 атомной единицы. При этом четко видна корреляция парциальных зарядов с положением металлического кластера внутри оболочки инертного газа; в частности, при выходе кластера на поверхность может меняться знак заряда.

Подобный методический подход был применен и для расчетов матричных сдвигов в электронном спектре молекулы  $\text{Na}_2$  в низкотемпературных криптоновых матрицах. Криптоновое окружение индуцирует сдвиги полос в электронном спектре  $\text{Na}_2$  по-разному для различных переходов: для полосы В-Х ( ${}^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g^+$ ) характерен сдвиг на 12 нм в синюю сторону ( $+523 \text{ см}^{-1}$ ), для полосы А-Х ( ${}^1\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ ) на 17 нм в красную ( $-406 \text{ см}^{-1}$ ). В используемой модели [43] матрица моделировалась гетерокластером  $\text{Na}_2\text{Kr}_{62}$ , и положение полосы в электронном спектре  $\text{Na}_2$  ассоциировалось с разностью орбитальных энергий двухатомной молекулы:  $\pi_u - \sigma_g$  для перехода В-Х и  $\sigma_u - \sigma_g$  для перехода А-Х. Для расчетов электронной структуры внедренной

в матрицу молекулы применялись неэмпирические методы квантовой химии (приближение Хартри—Фока—Рутана с использованием базисов 3–21G или 6–31G\*), для расчетов конфигураций гетерокластеров  $\text{Na}_2\text{Kr}_{62}$  — методы молекулярной динамики. С полученными «мгновенными» структурами производились расчеты электронного распределения в молекуле  $\text{Na}_2$  в гетерокластере, т. е. к элементам матрицы Фока добавлялись эффективные одноэлектронные потенциалы, моделирующие влияние криптоновых атомов, затем вычислялись орбитальные энергии и оценивались положения полос в спектре. Некоторые результаты приведены в табл. 14. Моделирование позволяет качественно правильно оценить матричные эффекты: сдвиги полос в электронном спектре  $\text{Na}_2$  вследствие влияния криптонового окружения происходят в разные стороны для переходов А—Х и В—Х. Рассчитанные величины сдвигов весьма близки к экспериментальным данным, и добиться лучшего согласия достаточно трудно.

Таблица 14

**Экспериментальные и теоретические матричные сдвиги ( $\text{см}^{-1}$ )  
полос в электронном спектре молекулы  $\text{Na}_2$  в криптоне**

| Молекула $\text{Na}_2$ в криптоне               | А—Х  | В—Х  |
|---|------|------|
| Эксперимент [Hoffmann, 1979]                    | –406 | +523 |
| $\text{Na}_2\text{Kr}_{62}$ , $T = 0 \text{ K}$ | –461 | +636 |
| $\text{Na}_2\text{Kr}_{62}$ , $T = 4 \text{ K}$ | –658 | +549 |
| $\text{Na}_2\text{Kr}_{62}$ , $T = 5 \text{ K}$ | –395 | +944 |

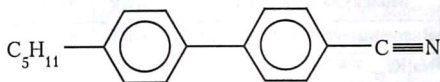
Теоретические работы [42, 43] демонстрируют тонкие эффекты в наносистемах, а именно влияние сольватных оболочек инертных газов на электронные свойства матрично-изолированных частиц. Эти исследования, выполненные в начале 90-х гг., также интересны с методической точки зрения, поскольку фактически в них использованы комбинированные (или гибридные) подходы квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ). Центральная часть (кластер металла) рассматривается на квантовом уровне, влияние периферии (атомов растворителя) на электронную структуру центра учитывается через одноэлектронные эффективные потенциалы, а конфигурации всей

системы определяются при классическом молекулярно-динамическом моделировании. Подобные подходы КМ/ММ спустя десятилетие становятся одними из самых популярных способов моделирования свойств больших молекулярных систем.

### Моделирование структурных элементов металлоорганических соконденсатов

Реакции переходных металлов с органическими мезогенными молекулами представляют особый интерес ввиду возможного их использования в синтезе новых материалов на основе жидких кристаллов. Подобные жидкокристаллические материалы обладают важными электрофизическими характеристиками и могут найти применение в оптоэлектронике. Квантово-химические расчеты электронных и колебательных спектров модельных комплексов серебра с центральным цианобифенильным фрагментом, входящим в состав мезогенных цианобифенилов и ряда их производных, позволяют напрямую сопоставить результаты с экспериментальными данными по низкотемпературной соконденсации 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB) с атомарным серебром в инертных матрицах.

Молекула цианобифенила



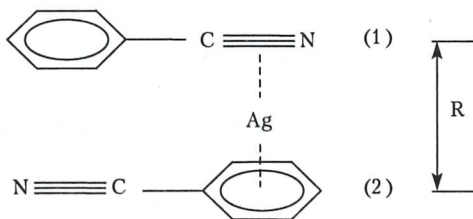
содержит два активных центра: ароматические кольца и полярную цианогруппу, сопряженную с ароматической системой. Переходный металл может образовывать комплексы с цианобифенилами по  $\pi$ -донорному и  $\pi$ -акцепторному механизму. Реакции между атомами переходных металлов и мономерами или димерами цианобифенилов могут приводить к линейным и «сэндвичевым» комплексам различного состава. В пользу образования  $\pi$ -комплекса при соконденсации 5CB и серебра на охлажденной подложке свидетельствует значительное понижение частоты колебания  $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  относительно чистого 5CB, наблюдаемое в экспериментальном ИК-спектре. Цианобифенилы образуют в конденсированной фазе димерные структуры по типу «голова к хвосту». Можно предположить, что комплекс образуется в результате внедрения атома серебра между двумя молекулами 5CB



в его димере. Поскольку образование комплекса было экспериментально зафиксировано по сдвигам частот колебаний цианогрупп, целесообразно рассматривать модельную систему, включающую наиболее важный центральный цианофенильный фрагмент предполагаемой структуры комплекса 5CB с серебром.

Полная оптимизация геометрии и анализ колебаний в неэмпирическом приближении Хартри—Фока были выполнены для молекулы 5CB и для ее наиболее важного фрагмента — цианобензола PhCN. Полученные значения сильной ИК-полосы, относящейся к колебаниям CN-группы, —  $2497\text{ см}^{-1}$  (5CB) и  $2501\text{ см}^{-1}$  (PhCN) — необходимы для сравнения с полосой CN-колебаний в комплексах серебра. Полная оптимизация геометрии и анализ колебаний фрагментов (PhCN)Ag, (PhCN)Ag<sup>+</sup> и (PhCN)Ag<sub>2</sub> привели к заключению, что глобальный минимум для этих систем соответствует комплексам  $\sigma$ -типа с линейным расположением фрагмента C–N...Ag и с C–N-частотами колебаний, сдвинутыми относительно исходного значения для PhCN на +9, –7 и +20  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Поэтому такие конфигурации вряд ли могут реализоваться в пленках Ag–5CB.

В дальнейшем рассматривались структуры, соответствующие  $\pi$ -комплексам. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, молекулы производных цианобифенилов в кристаллах упакованы в пары по принципу «голова к хвосту» [44]. Поэтому мы рассмотрели модель комплекса серебра с двумя молекулами цианобензола, представленную ниже:



Система обладает плоской симметрией с атомом серебра, помещенным на равных расстояниях от центра CN-фрагмента лиганда (1) и от центра бензольного кольца лиганда (2). В расчетах почти все геометрические параметры были фиксированы и равны значениям

в свободной молекуле PhCN, варьированию подлежало расстояние  $R$  между плоскостями лигандов (1) и (2).

Расчет методом многоконфигурационного самосогласованного поля (МКССП) с двумя электронными конфигурациями показал, что два решения могут конкурировать в основном состоянии: одно соответствует  $(\text{PhCN})_2\text{Ag}$ , другое — конфигурации с переносом заряда  $(\text{PhCN})_2\text{Ag}^+$ . При больших  $R$  ( $R > 4,7 \text{ \AA}$ ) нейтральный атом серебра внедрен в полость между лигандами. Около  $R = 4,7 \text{ \AA}$  происходит радикальная перестройка в распределении электронной плотности: электрон с атома серебра переходит на лиганды, и конфигурация с переносом заряда доминирует при  $R < 4,7 \text{ \AA}$ . При  $R < 4,7 \text{ \AA}$  почти вся электронная плотность, заимствованная с серебра, переходит на  $\pi^*$ -систему бензольного кольца лиганда PhCN (2) (на схеме внизу), тогда как только небольшая часть электронного заряда переходит на  $\pi^*$ -орбитали CN лиганда PhCN (1) (на схеме вверху).

Красный сдвиг частот колебаний CN-группы в комплексах серебра с цианобифенилом качественно понятен. При образовании пленки атомы серебра входят в полости между парами органических лигандов таким образом, что достигается асимметричное окружение по отношению к CN-группам (упрощенная картина была представлена на схеме). Донирование небольшой части электронной плотности с серебра на антисвязывающие орбитали CN одного лиганда приводит к возрастанию соответствующего межъядерного C-N-расстояния и уменьшению кривизны потенциальной поверхности вдоль этой координаты, т. е. к уменьшению частоты колебаний. Донирование большей части заряда с Ag на  $\pi^*$ -систему другого лиганда вызывает перераспределение электронной плотности в образовавшемся отрицательном ионе с уменьшением соответствующей частоты CN-колебаний.

Кроме того, была проведена оценка матричного сдвига частот колебаний на количественном уровне [23]. Для этой цели снова применялась модель, представленная ранее на схеме. Были выделены 3 характерных значения расстояний между лигандами  $R$ :  $R = 4,4 \text{ \AA}$  (конфигурация с переносом заряда),  $R = 4,8 \text{ \AA}$  (нейтральная конфигурация) и  $R = 4,7 \text{ \AA}$  (критическая точка для электронного перехода) и проанализированы сечения поверхности потенциальной энергии, соответствующее C-N-координате. При расстояниях 4,4 и 4,8  $\text{\AA}$  производился расчет ограниченным методом Хартри—Фока

для открытых оболочек на соответствующих конфигурациях, при расстоянии  $4,7 \text{ \AA}$  — методом МКССП с усреднением по двум конфигурациям. Сначала проводилась частичная неградиентная оптимизация геометрии по отношению к расстояниям C—N, C—C (между ближайшими углеродными атомами бензольного кольца и цианогруппы) при сохранении других параметров фиксированными. Затем были рассчитаны точки на потенциальной поверхности около найденной равновесной координаты C—N и получены численные оценки кривизны потенциальной поверхности и частот колебаний групп CN. В табл. 15 представлены результаты этого моделирования, которые показывают, что заключения качественного характера, описанные выше, подтверждаются численными данными. В случае комплекса с переносом заряда ( $R = 4,4 \text{ \AA}$ ) вычисленные красные сдвиги в частотах колебаний CN ( $-150$  и  $-175 \text{ см}^{-1}$ ) хорошо коррелируют с экспериментально наблюдаемыми для пленок  $\text{Ag}_5\text{CB}$  ( $-150$  и  $-200 \text{ см}^{-1}$ ).

Таблица 15

**Рассчитанные гармонические частоты колебаний ( $\omega$ ) CN в комплексе  $(\text{PhCN})_2\text{Ag}$  в зависимости от расстояния между лигандами R и соответствующие сдвиги частот ( $\Delta\omega$ ) по отношению к значению  $2501 \text{ см}^{-1}$  в свободной молекуле PhCN**

| Частоты ( $\omega$ ) и сдвиги ( $\Delta\omega$ ), $\text{см}^{-1}$ | R, $\text{\AA}$ |                 |                |
|--|-----------------|-----------------|----------------|
|  | 4,4             | 4,7             | 4,8            |
| PhCN (1)   | 2351 ( $-150$ ) | 2392 ( $-109$ ) | 2416 ( $-85$ ) |
| PhCN (2)   | 2326 ( $-175$ ) | 2412 ( $-89$ )  | 2471 ( $-30$ ) |

Расчет электронного спектра для модельной структуры циано-бифенила, приведенного ранее на схеме, был произведен методом конфигурационного взаимодействия (КВ) первого порядка. Интерес представляли разности энергии между основным и возбужденными электронными состояниями комплекса  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ , соответствующие силы осцилляторов и заряды на фрагментах комплекса. Метод КВ первого порядка в нашем случае подразумевает однократные возбуждения электронов относительно исходной волновой функции, состоящей из 44 конфигураций и построенной по схеме МКССП.

В результате волновая функция в методе КВ содержит 96 844 конфигурационные функции состояния (КФС).

На рис. 32 представлены рассчитанный электронный спектр модельного комплекса и экспериментальный УФ-спектр поглощения соконденсата  $\text{Ag} : 5\text{CB} : \text{декан} = 1 : 1 : 10$ . При сравнении можно выделить полосы, сопоставимые с наблюдаемыми экспериментально в области 300–450 нм (2,5–3,5 эВ) и отнесенными к продукту взаимодействия 5CB с серебром. Интенсивность линий экспериментального спектра и величины сил осцилляторов в рассчитанном спектре нормированы на единицу. Линии в указанной области, согласно расчету зарядов на атомах в возбужденных состояниях, выполненному по схеме натуральных связевых орбиталей, соответствуют переходам с переносом заряда типа лиганд — металл либо лиганд — лиганд.

Относительная интенсивность

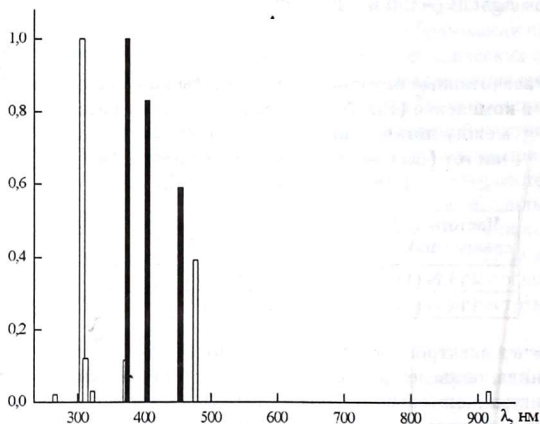


Рис. 32. Электронный спектр комплекса  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ . Черными столбцами обозначены полосы экспериментального УФ-спектра соконденсата 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB) с серебром, которые отсутствуют в спектрах чистого 5CB и серебра. Светлые столбцы — фрагмент рассчитанного спектра  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$

Таким образом, по совокупности результатов неэмпирических квантово-химических расчетов можно охарактеризовать и колебательные, и электронные спектры соконденсатов серебра и цианобифенилов, дать интерпретацию наблюдаемых спектральных полос и в конечном итоге обеспечить поддержку заключениям экспериментальных работ.

### *Контрольные задания*

1. Сформулируйте аргументы о конкурентных механизмах реакций частиц магния с галогенуглеводородами.
2. Охарактеризуйте особенности криореакций частиц различных металлов с диоксидом углерода.
3. Объясните особенности и причины взрывных криореакций.
4. Приведите примеры применения полимеров для стабилизации моно- и биметаллических наночастиц.
5. Опишите и объясните особенности спектров серебро — свинец.
6. Охарактеризуйте особенности изменения проводимости моно- и би-наночастиц различных металлов.
7. На каких свойствах жидких кристаллов основано их использование в качестве стабилизаторов?
8. Объясните изменения, наблюдаемые в электронных спектрах и спектрах ЭПР в системе серебро — цианобифенил.
9. Приведите примеры использования метастабильных комплексов для изучения активности частиц металлов.
10. Охарактеризуйте особенности электронного строения РЗЭ.
11. Охарактеризуйте особенности реакций частиц самария со спиртами и углеводородами.
12. Назовите специфические особенности реакций частиц металлов в низкотемпературных соконденсатах.
13. Проанализируйте реакционные возможности метода криоконденсации.
14. На примере самария и гольмия объясните особенности их спектров в матрице аргона.
15. Назовите и объясните особенности реакций частиц магния с галогенметанами при сверхнизких температурах.
16. Сравните реакции частиц магния и самария в двойных и тройных системах.

17. Охарактеризуйте особенности реакций частиц магния с четыреххлористым углеродом. Сформулируйте возможный механизм реакции.
18. Поясните на примерах понятия активности и селективности наночастиц металлов.
19. Объясните на примере частиц серебра, как можно управлять их размером и формой.
20. Охарактеризуйте особенности полуэмпирических, неэмпирических и гибридных методов теоретического моделирования.
21. Назовите наиболее перспективные пары для образования смешанных кластеров.
22. Как влияет на спектр содержание свинца в кластере  $Ag_mPb_n$ ?
23. Как моделируются свойства соединений частиц металла, включенных в матрицы?
24. Охарактеризуйте подходы к моделированию металлоорганических соконденсатов.

## Глава 5

### Химические нанореакторы

Исследование физико-химических свойств и реакционной способности наночастиц металлов активно развивается. Основное внимание направлено на совершенствование экспериментальных методов и их сочетание с использованием квантовой химии и молекулярной динамики. Новое развитие должны найти и различные варианты криохимического синтеза наночастиц с размером менее 1 нм. Сочетание экспериментальных данных с теоретическим моделированием, создание новых способов получения и стабилизации наночастиц и методов управления их размерами позволяют ставить и решать вопросы нанохимии, связанные с влиянием на активность и селективность наносистем количества атомов в частицах металлов различных элементов периодической системы.

#### 5.1. Общие замечания

Высокая активность кластеров и частиц металлов обусловлена в первую очередь нескомпенсированностью поверхностных связей, которая создает исследователям много проблем, связанных с защитой от агрегации. Атомы, кластеры и частицы металлов делятся на свободные, или безлигандные, и изолированные, или сольватированные. Естественно, и стабильность, и активность подобных частиц будут различаться.

Превращение исходных частиц в продукты реакции, как правило, связано с преодолением потенциального барьера, который называется энергией активации ( $E$ ) химической реакции. Наличие такого барьера обусловлено тем, что каждая химическая частица — молекула, радикал, атом, ион — энергетически более или менее устойчивое образование. Перестройка реагирующих частиц требует разрыва или ослабления отдельных химических связей, на что необходимо затратить энергию.

Вернемся к схеме  $M + L$ , представленной в разделе 2.4. Это многофакторный процесс конкурирующих последовательно-параллельных реакций, происходящих с энергией активации  $E \approx 0$ .

Очевидно, что каждое образование на схеме можно отождествлять со своеобразным исходным состоянием и рассматривать его как нанореактор. Подобным образом осуществляются и реакции в газовой фазе, где с увеличением количества атомов идет формирование металлического ядра как носителя свойств компактного металла. Велика и доля отдельных поверхностных атомов, определяющих взаимодействие со средой, т. е. химические свойства. Системы, получаемые по схеме  $M + L$ , не равновесные. По закону Аррениуса с понижением температуры скорость реакции уменьшается. На этом основано применение низких температур для стабилизации активных частиц и продуктов их взаимодействия с лигандами. Очевидно, что чем активнее частица, тем ниже должна быть температура, при которой возможна ее стабилизация. Преимущества метода низкотемпературной соконденсации в исследовании наночастиц определяются:

- неограниченным выбором металла;
- отсутствием примесей типа ионов и продуктов окислительно-восстановительных реакций;
- возможностью изучения атомов и малых кластеров в инертных матрицах и их реакций в активных матрицах.

Таким образом, при низких и сверхнизких температурах мы имеем реальную нанохимию.

Атомы большинства металлов стабилизируются при температуре 4–10 К, в инертных матрицах типа аргона при разбавлениях в 1000 раз. Это метод матричной изоляции [1], который широко применяется для стабилизации активных частиц не только атомов и малых кластеров металлов, но и свободных радикалов типа  $OH$ ,  $CH_3$ ,  $NH_2$  и т. д.

Обсуждение использования метода матричной изоляции предварим общими замечаниями о влиянии температуры и размера частиц на реакционную способность. Экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры влияет на процесс в разных интервалах температуры по-разному. Если сравнивать две параллельные бимолекулярные реакции, различающиеся по энергии активации на 1 ккал, то при температурах, близких к комнатной, эти реакции невозможно различить, а при низких они идут с различными скоростями. В химии низких температур это явление носит название энергетического отбора и составляет основу создания безотходных



технологий. Например, хлорирование этилена вблизи температуры жидкого азота осуществляется с образованием хроматографически чистого дихлорэтана. Радиационное гидроборирование этилена при низких температурах дает медицинский бромистый этил, используемый для анестезии. Оба примера связаны с исключением дорогой ректификации. Применение низких температур для установления механизма реакции и оптимальных температур их осуществления на примере галогенирования и гидрогалогенирования рассмотрено в монографии [2].

На рис. 33 приведена схема влияния размера частиц металла на их относительную химическую активность при разных температурах. Наибольшей активностью обладают наименьшие частицы. В процессе конденсации, если он не осложнен агрегацией, атомы и малые кластеры металлов могут образовывать молекулярные комплексы и даже вступать в реакции при сверхнизких температурах. При этом активность димеров может быть выше активности атомов.

В настоящее время накапливается информация о том, что зависимость активности от размера частицы изменяется не линейно, как показано на рис. 33, а имеет оптимум. Поиск таких оптимумов — одна из задач нанохимии. Осуществление конкурирующих криохимических реакций с участием частиц металлов зависит от многих факторов. Наиболее важные факторы, влияющие на активность частиц, и некоторые методы изучения процессов с участием наночастиц металлов приведены на рис. 34.

Наиболее интересные результаты в нанохимии получены в газовой фазе и методом матричной изоляции, который заключается в накоплении веществ в условиях, мешающих реакциям. Например, в твердом инертном веществе при низких температурах матрица препятствует диффузии, и активные частицы практически неподвижны (стабильны), заморожены в среде, которая не способна с ними реагировать.

В матричной изоляции основными методами исследования являются ИК- и УФ-спектроскопия, что и определяет следующие требования к матрицам:

- жесткость, т. е. отсутствие заметной диффузии стабилизируемых частиц, для исключения их рекомбинации и агрегации;
  - инертность — отсутствие химических реакций с матрицей.
- В этом проявляются отмечавшиеся ранее противоречия метода матричной изоляции с препаративной криохимией;

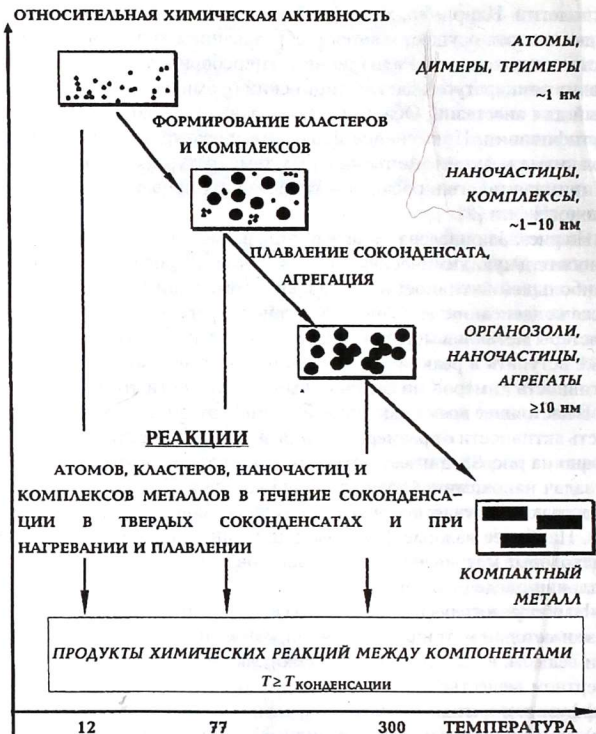


Рис. 33. Относительная активность частиц разных размеров

- оптическая прозрачность, обеспечивающая возможность исследования конденсата спектральными и радиоспектральными методами.

В качестве матриц широко используют инертные газы. Ниже для инертных газов приведены температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  при атмосферном давлении и давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст.:

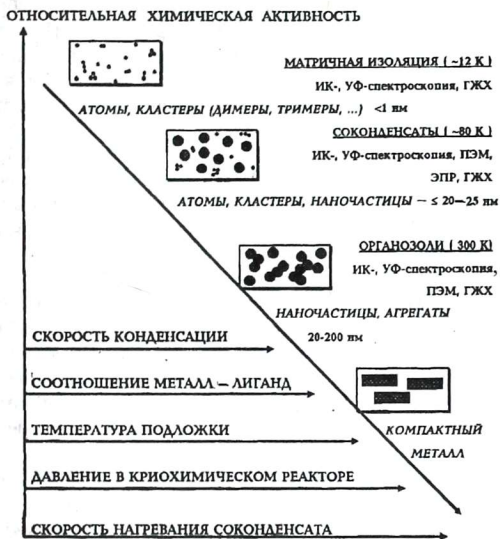


Рис. 34. Зависимость относительной химической активности частиц металлов от различных факторов и методы исследования

|   | Ne | Ag | Kr  | Xe  |
|---|----|----|-----|-----|
| $T_{пл}$ , К (P = 760 мм рт. ст.)       | 25 | 83 | 116 | 161 |
| $T_{пл}$ , К (P = $10^{-3}$ мм рт. ст.) | 11 | 39 | 54  | 74  |

Для P =  $10^{-3}$  мм рт. ст. указаны температуры верхнего предела, но целесообразно работать при  $T_{оп} = 1/3 T_{пл}$ . Оптимальные температуры для перечисленных газов составляют соответственно 8, 28, 40, 50 К.

В качестве поверхностей (подложек) для снятия ИК-спектров используют NaCl, KBr, CaF<sub>2</sub>, CsI. Дифторид кальция применяют и в ИК-, и в УФ-области. Вакуум в установках матричной изоляции  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  мм рт. ст.

Образование атомов металлов эндотермично. Теплота образования изменяется от 60 до 800 кДж/моль (например, для Hg она равна 62, а для Re — 791 кДж/моль). Приведенные значения определяют разницу в энергиях между твердым и атомарным состояниями. Энергия атомов металлов в низкотемпературных инертных матрицах мало изменяется по сравнению с газовой фазой [3]. Это означает, что кинетическая энергия, выделяющаяся при конденсации, лишь небольшая часть общей энергии. Изменение энергии в ходе реакции может быть вычислено из энергий образования связей. Например, теплота реакции  $M_i + L_i \rightarrow M_iL_i$  примерно равна энергии связи  $M-L$  ( $i$  — индекс стабилизированных структур, близких к газовой фазе). Процессы разрешены термодинамически.

Соединение  $ML$  может быть выделено в индивидуальном виде в качестве продукта, когда его разложение затруднено по кинетическим причинам. Таким образом, число соединений, которые могут быть получены в условиях матричной изоляции, превышает число соединений, получаемых в препаративном синтезе. Например, соединение  $Ni(N_2)_4$  существует в матрице аргона и не наблюдается при температуре 77 К.

Итак, можно сформулировать методическое значение низких температур для нанохимии. Оно заключается в получении новых, ранее неизвестных соединений, в улучшении способов получения известных соединений, в уточнении механизмов реакций. Примеры приведены в следующих разделах этой главы.

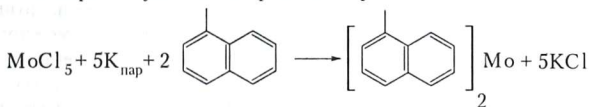
Взаимодействие между лигандом и нанокристаллическим неорганическим (металлическим) ядром можно рассматривать как образование комплекса ядро — лиганд. Стабильность таких комплексов зависит от силы взаимодействия между лигандом и поверхностью атомов ядра. Стабильность комплекса, в свою очередь, определяет возможности их практического применения. Это обуславливает постоянные поиски новых типов стабилизирующих лигандов. В качестве стабилизаторов предложен ряд гидрофильных органических дендронов и наноразмерных пустот. Кроме того, развиты новые подходы к изучению стабилизаторов, основанные на образовании покрытий из меченых лигандов. Типичные лиганды-стабилизаторы представлены аминами, тиолами и производными фосфорной кислоты. Для этих лигандов возможно изменение взаимодействия ядро — лиганд при уменьшении pH. Например, лиганд может быть протонирован, переходить в раствор и дестабилизи-

ровать частицу. Подобная ситуация может стать критичной для систем с лигандами, имеющими биологические функции. Среднее значение рН в желудке человека близко к 2. В данном случае отдельные лиганды могут привести к появлению токсичных нанокристаллов [4].

При проведении реакций в инертных и активных матрицах возникает проблема установления связи реакции с числом атомов металла в частице. Последующее изложение химии нанореакторов осуществляется в основном по группам элементов периодической системы, при этом рассматриваются не все элементы, а только те, для которых получены более четкие и интересные результаты.

### 5.2. Щелочные и щелочно-земельные элементы

Процессы стабилизации и спектральные свойства атомов щелочных и щелочно-земельных элементов рассмотрены детально в [1]. Сложнее выделить работы, показывающие, что в реакцию вступают несколько атомов, т. е. частица металла определенного размера. Щелочные металлы были использованы как реагенты для восстановления галоидных соединений других металлов. При низких температурах в жидкой фазе осуществлена реакция отрыва:



Подобные реакции привлекательны как новый путь получения бисареновых соединений металлов. Здесь имеет место замена трудно испаряемого молибдена на легко испаряемый калий. Реакция с компактным калием не идет, что, возможно, связано с тем, что в присутствии локального избытка калия может происходить разложение получаемого продукта.

Исследованы методом ЭПР частицы  $\text{Li}_3$ ,  $\text{Li}_7$ ,  $\text{Na}_7$ ,  $\text{K}_7$  в низкотемпературных матрицах [3]. Щелочные частицы из трех атомов дают наиболее устойчивую планарную структуру в форме треугольника с симметрией  $D_{3h}$  и обнаруживают сигналы ЭПР.

Пять атомов имеют планарную структуру симметрии  $C_{2v}$ . Для частиц из пяти атомов спектры ЭПР не обнаружены. Это непонятно, так как частицы с нечетным числом атомов имеют спин  $1/2$ , должны

быть парамагнитны и давать спектры ЭПР. Возможное отсутствие спектра было связано со сложной анизотропией и сложной сверхтонкой структурой [5]. Частицы, содержащие более пяти атомов, уже дают трехмерные структуры.

Из щелочных и щелочно-земельных металлов особый интерес вызывают частицы магния, что связано с целым рядом причин:

- магний относительно легко испаряется без примесей, так как примеси имеют более высокую  $T_{пл}$ ;
- для магния изучены спектры в газовой фазе;
- имеет значение металлоорганика с участием магния, на примере которой создан реагент Гриньяра;
- атом магния и его небольшие кластеры поддаются неэмпирическим квантово-химическим расчетам;
- на примере магния при низких температурах были получены реагенты Гриньяра со свойствами, отличными от реагентов, синтезируемых в растворах. Сольватированные (нормальные) реагенты с ацетоном дают третичные спирты. Несольватированные, с енольной формой ацетоны ведут к углеводородам [1];
- магний входит как составляющая в важные сплавы и материалы.

Для понимания реакций с участием частиц магния важна информация о процессе агрегации атомов. Исследования в матрицах инертных газов позволяют изучать свойства атомов металлов и возможность их агрегации при конденсации или нагреве матрицы. Спектры поглощения атомов магния неоднократно изучались в матрицах разных инертных газов и сопоставлялись со спектрами в газовой фазе. На основании данных по межатомным расстояниям для вандерваальсовых комплексов магний — инертный газ и диаметрам ячеек инертных газов установлено, что в аргоне атом магния располагается только одним способом [1]. Поглощение атома в области 285 нм отнесено к переходу  $3p^1P_1 \leftarrow 3s^1S_0$ . Изменяя соотношение металл — инертный газ, можно получать конденсаты, содержащие при низких температурах значительные количества димеров магния и более крупных частиц.

Обнаружение частиц магния в матрице аргона дает основание предположить, что они образуются в момент конденсации, когда атомы имеют подвижность. Только атомы магния не удается стабилизировать, даже увеличивая разбавление инертным газом: одновременно с полосами их поглощения в спектре всегда наблюдаются полосы в области 345 нм, обусловленные поглощением частиц  $Mg_2$ , а также полосы

димера. Это обстоятельство и тот факт, что при повышении температуры поглощение более крупных кластеров убывает быстрее атомов, позволяют сделать вывод, что при температуре 77 К реагируют частицы магния, а не его атомы, таким образом, мы осуществляем нанохимические взаимодействия.

Методом матричной изоляции исследованы и другие щелочно-земельные элементы. Все они также образуют димеры из своих атомов, обнаружены и смешанные димеры типа CaMg, BaMg. Область поглощения смешанных димеров лежит между поглощениями димеров составляющих их элементов. Положения максимума поглощения димеров в аргоне и криптоне приведены в табл. 16.

Таблица 16

**Максимумы поглощения димеров щелочно-земельных элементов в инертных газах**

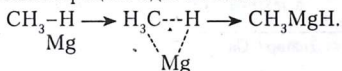
| Димер \ Инертный газ                  | Ca <sub>2</sub> | Sr <sub>2</sub> | CaMg | SrMg | BaMg | SrCa |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------|------|------|------|------|
| $\lambda_{\text{макс}}$ , нм, аргон   | 648             | 710             | 545  | 596  | 635  | 685  |
| $\lambda_{\text{макс}}$ , нм, криптон | 666             | 730             | 557  | 604  | 638  | —    |

Димеры щелочно-земельных элементов являются вандерваальсовыми частицами. Эффективность стабилизации атомов в зависимости от природы инертного газа уменьшается в ряду Xe > Kr > Ar > Ne [1]. Подобная зависимость объяснена образованием комплексов между атомами металла и инертного газа за счет сил Ван-дер-Ваальса. Самые прочные комплексы образуют наиболее поляризующиеся атомы инертных газов. Диффузия связанного таким образом в комплекс металла либо прекращается, либо сильно замедляется [1].

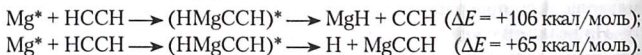
Из реакций с участием магния особое внимание уделяется получению реагентов Гриньяра. О неослабевающем интересе к проблеме синтеза, использования и понимания механизма этой важной реакции получения магнийорганических соединений свидетельствуют материалы недавно опубликованной коллективной монографии [6]. Наиболее важный результат этой работы — данные о возможности

получения реактивов Гриньяра, включающих несколько атомов магния. Низкотемпературные соконденсаты галогенбензолов и магния после нагрева и удаления избытка растворителя давали бесцветные кристаллы. Гидролиз, элементный анализ и использование время-пролетной масс-спектрометрии позволили предположить образование реактива Гриньяра, включающего четыре атома магния [7]. Проведение рентгеноструктурных исследований получаемых кристаллов реагентов Гриньяра позволило бы получить дополнительные доказательства существования подобных необычных соединений.

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



Образование метилмагнийгидрида подтверждено данными ИК-спектроскопии. Дальнейшие исследования показали, что с внедрением атома магния конкурирует эмиссия излучения из возбужденного триплетного состояния [8]. В твердом пердейтерометане интенсивность эмиссии повышается до пяти раз, и приблизительно во столько же уменьшается выход продукта внедрения. Это указывает на то, что в процессе внедрения участвует атом магния в триплетном состоянии, а между фотофизическими и фотохимическими процессами существует взаимосвязь. Наблюдающийся изотопный эффект связан с наличием барьера на пути реакции и с разницей в нулевых энергиях  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$ . Возбужденный магний реагирует с ацетиленом, образуя  $\text{MgCCH}$ ,  $\text{CCH}$ ,  $\text{MgH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ . Предложено два возможных механизма реакции [9]:



Оценки энергий получены на основе вычислений методом функционала плотности. По мнению авторов работы [9], второй механизм предпочтительнее, так как возбужденный атом магния имеет энергию 63 ккал/моль.



Реакции атомов магния, связанные с образованием ассоциатов из нескольких атомов, или их взаимодействие с другими реагентами зависят от сочетания ряда условий. С увеличением степени дисперсности магния возрастает реакционная способность частиц. Однако подобные частицы требуют специальной стабилизации, в частности применения сверхнизких температур, что в сочетании со стабильностью валентной оболочки и высоким потенциалом ионизации магния оказывает ингибирующее влияние на активность частиц магния. В результате реакции с их участием зависят от многих факторов, таких, как способ испарения металла, скорость конденсации, температура поверхности конденсации.

Например, частицы магния, полученные термическим испарением, при конденсации со смесью кислорода и аргона не образуют продуктов окисления, а при лазерном облучении обнаруживается ряд различных оксидов магния [10]. Среди продуктов наличие  $MgO$  минимально. Основные продукты — линейный изомер оксида магния  $MgOMgO$  и линейное соединение  $OMgO$ . Использование изотопно замещенных кислорода и магния и расчеты позволили отнести колебательные частоты и предложить в качестве основной стадии реакцию  $Mg + O_2 \rightarrow OMgO$ . Согласно расчетам, эта реакция эндотермична, барьер 12 ккал/моль. Для атомов магния, получаемых в основном состоянии при резистивном испарении, такой барьер велик, и реакция не осуществляется. При лазерном испарении атомы находятся в возбужденном состоянии и легко вступают в реакцию с кислородом при соконденсации. Высказано предположение, что оксид магния образуется в результате реакции типа  $Mg + O_2 \rightarrow O + MgO$ , а димер — реакции  $Mg + OMgO \rightarrow MgOMgO$ .

Электронная спектроскопия позволяет в аргоновых матрицах при низких температурах осуществлять идентификацию атомов, димеров, тримеров и более сложных частиц щелочно-земельных элементов. Этот факт использован для изучения сравнительной активности частиц магния и кальция в их реакциях с различными галогенметанами типа  $CH_3X$ , где  $X = F, Cl, Br, I$  [11]. Эксперимент проводился сравнительным изучением систем аргон — кальций или магний с системами, в которые добавляли небольшие количества различных галогенметанов, затем система при температуре 9 К выдерживалась определенное время. Добавление  $CH_3Cl$  по-разному влияет на реакционную способность частиц кальция, димеры кальция и частицы

$\text{Ca}_x$  взаимодействуют с хлористым метилом, а количество атомов кальция в системе аргон — хлористый метил даже увеличивается (рис. 35).

Аналогичные опыты с различными галогенметанами и магнием помогли выявить ряд необычных тенденций в реакционной способности частиц разного размера. Приведенные в табл. 17 данные позволяют по активности расположить частицы кальция и магния в следующий ряд:  $\text{Ca} \approx \text{Ca}_2 > \text{Mg}_x > \text{Mg}_4 > \text{Mg}_3 \approx \text{Mg}_2 > \text{Ca} > \text{Mg}$ .

Атом магния оказывается самой неактивной частицей. Необычно, не в соответствии с прочностью связи углерод — галоген изменяется и активность галоген-метанов. Они располагаются в ряд:  $\text{CH}_3\text{J} > \text{CH}_3\text{F} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl}$ . С метаном не реагирует ни одна из исследованных частиц магния и кальция.

Для объяснения полученных результатов было предположено, что по связи углерод — галоген внедряются кластеры магния, а не его атомы. Возможно также, что более низкая энергия ионизации кластеров

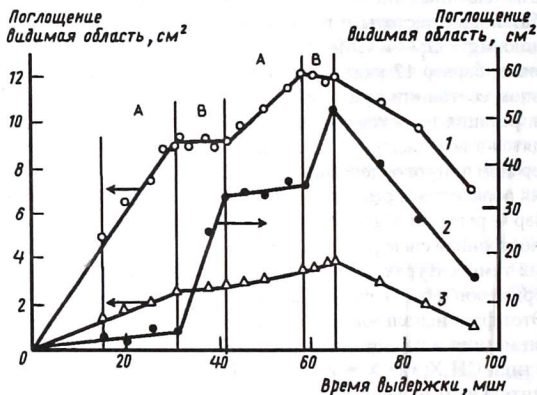


Рис. 35. Реакционная способность частиц кальция в аргоне и смеси аргон — хлорметан [11]: 1 —  $\text{Ca}_x$ ,  $\lambda \approx 472$  нм; 2 —  $\text{Ca}$ ,  $\lambda \approx 415$  нм; 3 —  $\text{Ca}_2 + \text{Ca}_x$ ,  $\lambda \approx 505$  нм. Область А — аргон, область В — смесь аргона с хлорметаном

Таблица 17

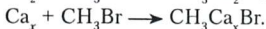
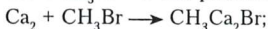
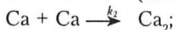
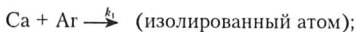
Реакционная способность частиц кальция и магния  
с галогенметанами в матрице аргона

| Алкилгалоид        | Частица металла |                 |                 |    |                 |                 |                 |                 |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                    | Ca              | Ca <sub>2</sub> | Ca <sub>x</sub> | Mg | Mg <sub>2</sub> | Mg <sub>3</sub> | Mg <sub>4</sub> | Mg <sub>x</sub> |
| CH <sub>3</sub> I  | +               | +               | +               | -  | +               | +               | +               | +               |
| CH <sub>3</sub> Br | -               | +               | +               | -  | +               | +               |                 | +               |
| CH <sub>3</sub> Cl | -               | +               | +               | -  | -               | -               | -               | -               |
| CH <sub>3</sub> F  | +               | +               | +               | -  | -               | -               | +               | +               |
| CH <sub>4</sub>    | -               | -               | -               | -  | -               | -               | -               | -               |

может способствовать начальной передаче электрона, которая предшествует разрыву связи. Например, процесс идет по реакции:



Более детальная схема возможных реакций имеет следующий вид:



Здесь  $k_1, k_2, k_3$  — константы скорости соответствующей реакции.

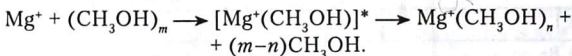
Возможно выделение атома кальция, например, по реакции



Реакции атомов ограничены кинетически. Большое значение для их реакции имеют потенциал ионизации частиц разных размеров, энергия связи металл — металл, энергия связи металл — галоген, сродство к электрону галогенметана. Появление на частицах металла заряда от переноса электрона существенно меняет значение энергий связи. Например, в незаряженном димере магния энергия связи Mg—Mg  $\approx$  1,2 ккал, и частица представляет вандерваальсов комплекс.

В заряженном димере магния энергия связи возрастает до 23,4 ккал. Важное значение в осуществлении реакции принадлежит и энергии образуемых связей металл — галоген.

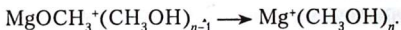
Реакции сольватированных ионов металлов ( $M^+Sn$ ), где  $M^+ = Mg, Ca, Sr, Ba$  изучены в газовой фазе с использованием времяпролетного масс-спектрометра [12]. Установлено протекание реакций:



Частица  $Mg^+(CH_3OH)_n$  стабилизируется или за счет испарения молекулы  $CH_3OH$ , или при столкновении с газом носителем. При значении  $n \geq 5$  частица  $Mg^+(CH_3OH)_n$  претерпевает превращение

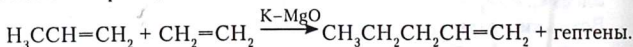


Когда значения  $n$  достигают 15, то происходит реакция



Интерпретация получаемых частиц основана на неэмпирических квантово-химических расчетах. Аналогичные реакции ранее были обнаружены и при взаимодействии с водой.

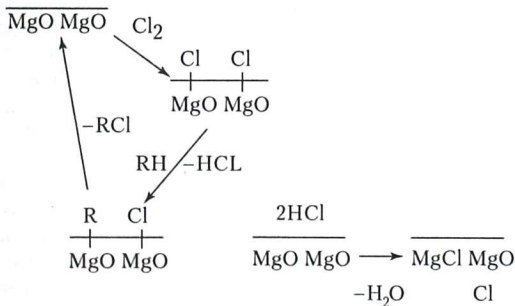
В последнее время наночастицы оксида магния использовались в ряде каталитических реакций. Кристаллиты  $MgO$  размером 4 нм были обработаны различным количеством паров калия. На поверхности оксида образовались места  $K^+$  и  $e^-$ . Места связывания электронов с поверхностью приводили к появлению суперосновных зон [13]. При взаимодействии с алкенами происходил отрыв протона, и возникали аллильные анионы, которые участвовали в алкилировании этилена по реакции



Сравнение глубины конверсии нано- и микрокристаллов оксида магния, допированного парами калия, показало, что при температуре 210 °С выход возрастает с 15 % для микрокристаллов до 60 % для нанокристаллов. Считается, что наблюдаемый эффект связан с увеличением площади поверхности для нанокристаллов и, соответственно, с ростом числа основных мест на поверхности. Приведенный пример показывает, что специальные каталитические места более легко достигаются нанокристаллами по сравнению с микрокристаллами.

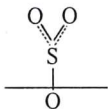
На нанокристаллах оксида магния осуществлено каталитическое хлорирование алканов [14]. Когда значительное количество газообразного хлора адсорбируется на поверхности оксида магния, то молекула хлора становится более подобной атому хлора. Известно, что в темноте молекулы хлора не хлорируют алканы, а образованная описанным ранее способом система  $\text{MgO}-\text{Cl}_2$  может хлорировать углеводороды. Отметим также, что селективность аддукта  $\text{MgO}-\text{Cl}_2$  иногда выше, чем атома хлора. В данном случае возможна аналогия с хорошо известной активностью и селективностью радикального хлорирования в ароматических растворителях.

Отмеченные особенности системы  $\text{MgO}-\text{Cl}_2$  позволяют предположить, что на нанокристалле  $\text{MgO}$  происходит диссоциативная хемосорбция молекулы хлора и стабилизируется атомно подобная частица, в которой электронная плотность поделена с поверхностными анионами кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ). Хлорирование метана и других углеводородов, вероятно, осуществляется в специфическом каталитическом режиме, когда вторичные реакции  $\text{MgO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  идут более медленно по сравнению с хлорированием и регенерацией оксида. Ниже приведена возможная схема последовательных превращений при хлорировании алканов на нанокристаллах оксида магния:

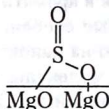


Для более полного понимания химического механизма реакции необходимо выяснить, взаимодействует ли алкильный радикал  $\text{R}$  с атомом хлора на поверхности или в газовой фазе, связывается он с  $\text{Mg}^{2+}$  или с  $\text{O}_2^-$ .

Нанокристаллы как частицы с хорошо развитой поверхностью должны обладать повышенной способностью к адсорбции различных молекул. Например, нанокристаллы MgO при комнатной температуре и давлении 20 мм рт. ст. прочно хемосорбируют 6 молекул SO<sub>2</sub> на 1 нм<sup>2</sup> поверхности, в то же время микрокристалл — только 1,8 молекулы SO<sub>2</sub> на 1 нм<sup>2</sup> [13]. Кроме того, на нанокристаллах доминирует образование единичной связи, а на микрокристаллах — двойной. Это объясняется особенностями морфологии двух типов кристаллов и схематично отражено на приведенных ниже структурах:



нанокристалл, адсорбирующий  
монослой при давлении 20 мм рт. ст.

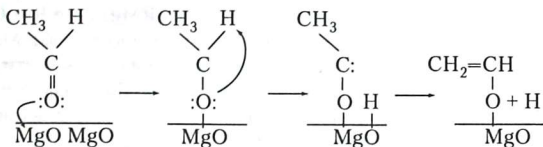


микрокристалл, адсорбирующий  
1/3 монослоя при давлении 20 мм рт. ст.

При увеличении давления связь адсорбируемых на микрокристалле молекул ослабевает, что приводит к формированию упорядоченных и уплотненных мультислоев в силу преобладания определенного направления взаимодействия. Таким образом, и для адсорбции имеют значение форма и размер кристалла. Аналогичные особенности обнаружены и в случае адсорбции на нанокристаллах MgO других газов, обладающих кислотными свойствами: CO<sub>2</sub>, HCl, HBr, SO<sub>3</sub> [13]. Однако когда при повышенных давлениях происходит многослойная адсорбция, то более важное значение приобретает упорядоченность поверхности микрокристаллов. Предполагается, что в процессе адсорбции изменяются и поляризация, и морфология. В подобных случаях оксид магния можно рассматривать в качестве участника стехиометрического процесса. В кристаллах оксида магния с размером 4 нм до 30 % общего числа ионов сосредоточено на его поверхности. При адсорбции монослоя SO<sub>2</sub> используются именно эти доступные ионы оксида магния, т. е. практически реализуется обычная реакция газ — твердое тело.

На нанокристаллах оксида магния осуществляются и процессы деструктивной адсорбции при взаимодействии с альдегидами, кетонами и спиртами [13]. Реакция нанокристалла оксида магния с альдегидами экзотермична, и почти моль ацетальдегида на каждый моль оксида

подвергается деструктивной адсорбции. Предполагается, что реакция осуществляется по схеме



В поверхностных реакциях наблюдаются потеря протона альдегидом вследствие координации карбонильного кислорода с  $\text{Mg}^{2+}$  и последующий перенос протона к поверхности. Анализ инфракрасных спектров показывает, что интенсивность полос поглощения C–H связи в альдегиде быстро уменьшается, а связей C=O и C=C — постепенно увеличивается. Предполагается, что взаимодействие с новыми молекулами альдегида ведет к образованию полимеров, и это указывает на то, что количество деструктивно адсорбированного альдегида больше, чем монослой. Подобная деструкция не имеет места на углеродистых адсорбентах с высокоразвитой поверхностью. Следовательно, нанокристаллические оксиды металлов и их высокоактивная и полярная поверхность обладают новыми полезными свойствами.

Нанокристаллические оксиды, в частности MgO, использованы для уничтожения различных бактерий, вирусов, в том числе спор, токсинов, при применении хлорированных аддуктов [13]. Механизм взаимодействия и гибели биологически активных частиц при реакции с системой наноразмерный оксид — хлор нуждается в дальнейших исследованиях, которые представляют интерес для борьбы с биологическим оружием и различными биотоксикологическими заболеваниями.

В последнее время изучение частиц магния вновь привлекло внимание теоретиков. Связано это прежде всего с тем, что в отличие от многих элементов небольшие частицы магния (димеры, тримеры, тетрамеры) связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса, что обусловлено квазизакрытым характером  $^1\text{S}$  основного состояния атома магния.

Расчеты методом функционала плотности показали, что в частице  $\text{Mg}_3$ , образующей равнобедренный треугольник, энергия связывания составляет 0,14, а в тетраэдре  $\text{Mg}_4$  — 0,3 эВ на атом, т. е. в два раза больше. Длина связи между атомами в  $\text{Mg}_3$  — 329, а в  $\text{Mg}_4$  — 309 пм, что ниже, чем в компактном металле, где она равна 319 пм [15].

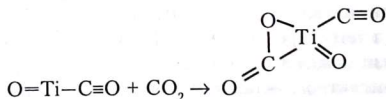
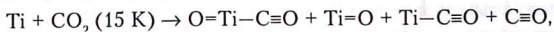
Метод функционала плотности использован и для изучения влияния степени сольватации диэтиловым эфиром на структуру и силу связи углерод – магний соединений Гриньяра  $\text{RMgX}$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , а  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  [16]. Отмечено, что на энергию связи  $\text{Mg}-\text{C}$  оказывает влияние не природа галоида, а органический заместитель и сольватация. Например, связь в  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Mg}$  на 70 кДж/моль сильнее, чем в  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{Mg}$  и увеличивается на 40 кДж/моль при сольватации, составляя 322 кДж/моль для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

Небольшие частицы магния являются сложным объектом для квантовой химии, и применение различных методов расчетов энергии связывания в подобных частицах ведет лишь к качественному согласию с экспериментом [15]. Основные выводы из развернувшихся теоретических исследований:

- высокая стабильность частиц  $\text{Mg}_4$ ,  $\text{Mg}_{10}$  и  $\text{Mg}_{20}$ ;
- немонотонное изменение металлических свойств с увеличением размера частицы;
- необходимость дополнительного изучения структуры частиц различного размера и процессов их превращения в компактный металл.

### 5.3. Переходные металлы III–VII групп периодической системы

Эти группы включают такие важные элементы, как титан, ванадий, хром, молибден, марганец, ниобий, вольфрам и др. Из реакций этих элементов наиболее детально изучено взаимодействие с диоксидом углерода. Когда  $\text{Ti}$  и некоторые другие элементы III–VII групп соконденсируют с диоксидом углерода, то происходит перенос электрона и внедрение металла по связи  $\text{C}-\text{O}$ . Образующееся промежуточное соединение типа  $\text{O}-\text{M}-\text{CO}$  может в дальнейшем реагировать с диоксидом углерода [17]. Реакции с титаном представлены схемой:

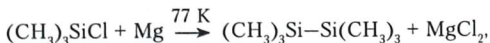




Работ, где четко прослеживается зависимость химической активности от размера частицы, немного, поэтому приходится пользоваться косвенными данными. Например, если мы соконденсируем пары металла и какого-либо лиганда на поверхность, охлаждаемую до температуры 77 К, и при этом не наблюдаем химических превращений, то с большой долей вероятности можно утверждать, что имеет место стабилизация атомов и кластеров металла. Если в процессе последующего нагревания происходят химические превращения, то можно говорить об образовании наночастиц различных размеров и их реакциях с лигандом, которого, как правило, в избытке.

Процесс низкотемпературной соконденсации паров металлов и паров различных органических соединений активно используется химиками для получения новых металлоорганических соединений с необычными свойствами. В этом направлении успешно работают ученые разных стран. Как пример можно привести установку, разработанную в Оксфордском университете (рис. 36) [18]. С ее помощью можно получать граммовые количества вещества за несколько часов работы. Подобная установка была использована для синтеза соединений РЗЭ. Более простой подход применяют японские исследователи. В литровый объем, охлаждаемый жидким азотом, испаряется и конденсируется на стены лиганд, затем конденсируется металл. Выдерживается около 60 минут, медленно нагревается и анализируется. Как правило, получают новые металлоорганические соединения.

Здесь важно еще раз подчеркнуть тонкости подобных нанохимических экспериментов. Японские исследователи детально изучили реакции различных производных кремния с Са и Ge в условиях описанной методики, получили продукты внедрения по связям Si-Cl и Ge-Cl типа Si-M-Cl и ввели их в реакции с различными лигандами. В то же время они не обнаружили внедрения магния по связям Si-Cl при его взаимодействии, например, с  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . В режиме молекулярных пучков показано, что при совместной конденсации Mg и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  образуется кремниевый аналог реагента Гриньяра. В условиях классического органического синтеза подобная реакция не происходит. Предложена следующая схема конкурирующих реакций:





На получение кремнийорганического аналога реагента Гриньяра указывает взаимодействие  $R_3SiMgCl$  с парами воды, хлористого водорода, третичного бутилового спирта. Получаемый в результате этих взаимодействий  $R_3SiH$  идентифицировали по характеристической частоте  $\nu = 2120 \text{ см}^{-1}$  связи Si—H.

Возможный механизм реакций:

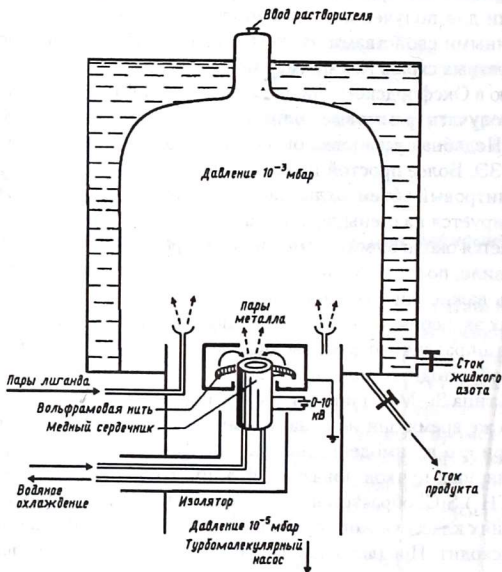
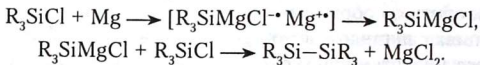
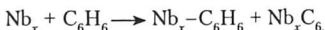


Рис. 36. Установка для препаративного получения металлоорганических криоконденсатов

Вероятнее всего, в реакцию с хлорсиланами вступают кластеры магния.

В настоящее время наиболее подробно исследованы в газовой фазе частицы  $Nb_x$ . Применение пульсирующих через сопла пучков позволило получить частицы  $Nb_x$ , где  $x = 5-20$ . С подобными частицами проведен ряд химических реакций. Взаимодействие частиц  $Nb_x$  с бензолом идет по схеме:



Частицы  $Nb_x$  получали сочетанием лазерного испарения со сверхзвуковым расширением. Были использованы импульсный метод и давление гелия 3–5 атм. Столкновение с гелием охлаждало горячие атомы ниобия и уменьшало их скорость. В потоке осуществлялось образование кластеров, которые, проходя через реактор, смешивались с различными реагентами (в данном случае с бензолом), вводимыми с гелием. Смесь затем расширяли, чтобы предотвратить столкновения, и подвергали селекции на времяпролетном масс-спектрометре [19].

Измерялась потеря интенсивности пика частицы определенного размера от добавленного реагента. Было показано, что реакция с бензолом активно начинается с кластерами при  $x = 4$ . Изменение относительной реакционной способности отражено на рис. 37.

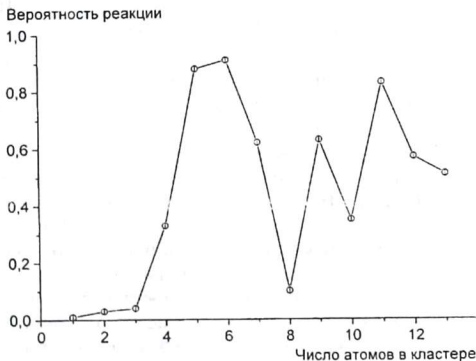


Рис. 37. Реакция частиц ниобия  $Nb_x$  с бензолом

Минимумы при  $x = 8$  и  $x = 10$  связаны с высокой стабильностью частиц  $Nb_8$  и  $Nb_{10}$ . Наблюдающееся резкое возрастание реакционной способности для  $x = 4$  или 5 может быть обусловлено и термодинамикой, и катализом. Чтобы реакция началась, важно образование какого-то минимального числа связей Nb—C. Это термодинамическая особенность, каталитический эффект может быть вызван необходимостью простого якорного привязывания бензольных колец для облегчения процесса дегидрогенизации.

На основании изучения бензола и других неароматических молекул сделано два вывода:

- в исходной молекуле должна быть хотя бы одна двойная связь;
- имеет место потеря только четного числа атомов водорода.

Первое заключение предполагает механизм вовлечения в реакцию  $\pi$ -электронной системы, второе — образование испаряющихся молекул водорода.

На примере взаимодействия  $Nb_x$  с  $BrCN$  показано, что размер кластера может влиять на селективность процесса. Частица ниобия отрывает от молекулы  $BrCN$  или атом брома, или радикал  $CN$ :



Небольшие кластеры способствуют отрыву группы  $CN$ . При  $x \geq 7$  оба направления перестают зависеть от размера частицы. Полученные результаты были объяснены на основе характера столкновений кластера ниобия с молекулой  $BrCN$ . Для небольших кластеров доминируют столкновения импульсивного типа, для больших предполагается образование комплексов, разложение которых может вести к образованию обоих продуктов.

Стерический эффект в реакции также может изменяться с размером частицы. На рис. 38 приведены результаты для двух алкилбромидов —  $CH_3CH_2Br$  и  $CH_3CHBrCH_3$  — в их реакциях с кластерами  $Nb_x$ . Для небольших кластеров ниобия ( $x \leq 4$ ) выход  $Nb_xBr$  не зависит от природы бромида. Однако когда в реакции начинают участвовать частицы с  $x \geq 5$ , выход продукта значительно (приблизительно на 20 %) снижается, что для бромистого изопропила связано со стерическими эффектами реакции. В этом случае приближение кластера к бромю затруднено, и оно усиливается с увеличением размера кластера для  $Nb_5$ ,  $Nb_6$ ,  $Nb_7$  и т. д. Другими словами, для частиц большого размера уменьшается количество эффективных столкновений.

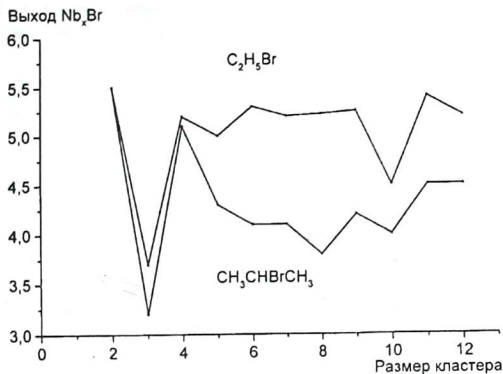


Рис. 38. Связь размера частиц ниобия со стерическим эффектом

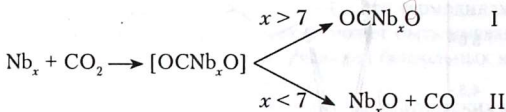
На примере частиц ниобия показано и влияние размера частицы на направление реакции. Такое влияние наблюдается, если при взаимодействии лиганда с кластером формируется комплекс, который может реагировать с образованием двух различных продуктов. При этом, если одно из направлений энергетически или стерически предпочтительней другого, то можно ожидать изменений в распределении продуктов в зависимости от размера кластера. Подобное явление действительно наблюдается на примере взаимодействия частиц ниобия с галогенолефинами:



Показано, что образованию  $Nb_x RC_2R$  способствуют большие кластеры. По-видимому, это означает, что малым кластерам легче атаковать бром. Большие кластеры, в свою очередь, вероятно, легче образуют  $\pi$ -комплекс с двойной связью, что и способствует дегидрированию.

Другой интересный пример влияния размера частицы на направление реакции обнаружен на примере взаимодействия кластеров ниобия с  $\text{CO}_2$ .

Реакция идет по схеме



Видимо, в реакции образуется общее промежуточное соединение, так как выходы продуктов I и II связаны между собой обратно пропорционально, что было показано с помощью изотопно-меченого диоксида углерода. Следовательно, малые кластеры с  $x = 3-7$  способствуют образованию  $\text{Nb}_x\text{O}$ , большие —  $\text{OCNb}_x\text{O}$ . Возможно, это связано и с тем, что большие кластеры могут за счет диссипации энергии стабилизировать «горячие» промежуточные соединения  $\text{OCNbO}$ , в то время как аддукты  $\text{CO}_2$  с малыми кластерами разлагаются.

Приведенные примеры, с одной стороны, проясняют ряд вопросов, связанных с реакционной способностью наночастиц, с другой — поднимают новые проблемы. В использованной для получения наночастиц ниобия методике отмечается ряд моментов, которые могут оказывать влияние на проходящие реакции. Так, серьезный недостаток методики состоит в том, что неизвестна температура кластеров, кроме того, в процессе реакции большие кластеры могут фрагментировать по схеме  $\text{Nb}_x + \text{R}_x \longrightarrow \text{Nb}_y\text{R} + \text{Nb}_z\text{X}$ . Подобный процесс будет влиять на столкновения и реакции. Имеются и некоторые неопределенности в стадии лазерного детектирования, особенно при получении нейтральных частиц, когда возможны и процессы фрагментации, и побочные реакции.

Можно сделать еще несколько общих замечаний. Взаимодействие кластеров  $\text{Nb}_x$  с углеводородами, такими, как циклогексан, циклогексен, циклогексадиен, свидетельствует о чувствительности к ненасыщенным связям. Небольшие кластеры не реагируют с насыщенными углеводородами, но интенсивно дегидрируют алкены и диены.

Для кластеров  $\text{Nb}_x$ , где  $x = 1-3$ , были обнаружены комплексы  $\text{Nb}_x-\text{C}_6\text{H}_6$ . Для больших кластеров с  $x = 4-9$  преобладают ионы, особенно для  $x = 9$ . Поэтому большие кластеры более интенсивно дегидрируют бензол и образуют связь  $\text{Nb}-\text{C}$ , создавая карбидоподобные структуры. Для бензола найдено, что  $\text{Nb}_5$ ,  $\text{Nb}_6$ ,  $\text{Nb}_7$ ,  $\text{Nb}_9$  и  $\text{Nb}_{11}$  были

относительно активнее по конверсии  $C_6H_6$  в  $C_6$  по сравнению с  $Nb_8$  и  $Nb_{10}$ . Этот интригующий результат был также подтвержден тем, что  $Nb_8$  и  $Nb_{10}$  не взаимодействовали с водородом и азотом. Была изучена диссоциативная хемосорбция водорода на  $Nb_7^+$ ,  $Nb_8^+$  и  $Nb_9^+$ . Как и для нейтральных кластеров, найдено, что  $Nb_7^+$  активнее  $Nb_8^+$ . Аналогичная активность нейтральных и заряженных частиц не согласуется с простой электростатической моделью процесса диссоциативной хемосорбции.

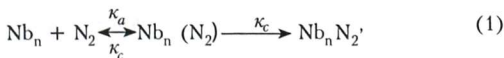
Исследования активности кластеров ниобия позволяют отметить и несколько общих для нанохимии металлов проблем. Вероятно, большие кластеры необходимы, чтобы управлять энергетическим дегидрированием при протекании в конкурирующих реакциях. Частицы  $Nb_8$  и  $Nb_{10}$ , по-видимому, структурно неактивны, так как имеют закрытые оболочки. Определенное число Nb—C-связей должно образовываться, чтобы контролировать процесс



В целом вопросов пока больше, чем ответов, и основной среди них — почему одни частицы активны, а другие не активны.

На примере частиц ниобия ( $n = 2-20$ ) в сопоставимых условиях при разных температурах проведено кинетическое сравнение реакционной способности водорода, дейтерия и азота [20]. Экспериментальные результаты сопоставлены с оценками, полученными на основе функционала электронной плотности. Результаты взаимодействия азота и дейтерия с частицами ниобия при разных температурах приведены на рис. 39.

Обнаружены сильная зависимость реакционной способности от размера частицы и необычная зависимость от температуры. Скорость реакции уменьшается с повышением температуры в интервале 280–370 К. Подобная зависимость объяснена прохождением реакции через промежуточный слабо связанный комплекс по схеме



где  $\kappa_a$ ,  $\kappa_d$  и  $\kappa_c$  — константы скоростей процессов ассоциации, диссоциации и хемосорбции соответственно.

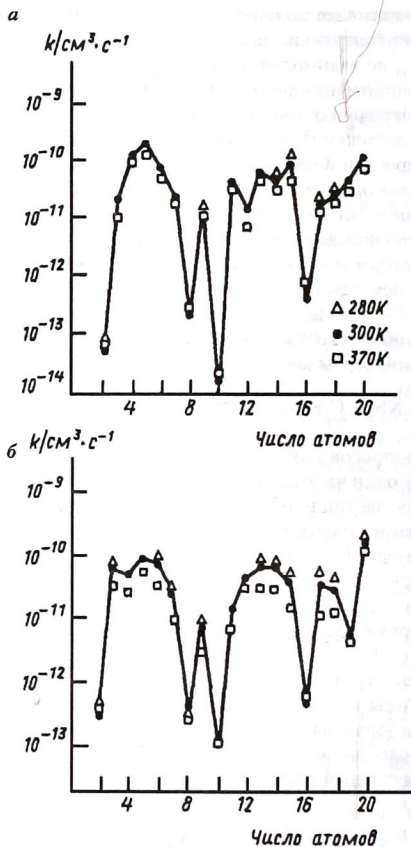


Рис. 39. Константы скорости реакции второго порядка дейтерия (а) и азота (б) с частицами  $\text{Nb}_n$  в зависимости от числа атомов ниобия в кластере при температурах 280, 300 и 370 К



Аналогичный механизм был предложен и для взаимодействия азота с частицами молибдена. Из кинетических данных в соответствии со схемой (1) для кластеров молибдена разных размеров определена величина  $\Delta E = E_d - E_c$ , где  $E_d$  — энергия диссоциации,  $E_c$  — энергия хемосорбции. Найдены значения  $\Delta E$ , равные 8,0 ккал/моль для  $\text{Mo}_{15}$ , 5,0 ккал/моль для  $\text{Mo}_{16}$  и 6,5 ккал/моль для  $\text{Mo}_{24}$ .

Анализ температурной зависимости схемы (1) для частиц Nb дает основание полагать, что  $\text{N}_2$  и  $\text{D}_2$  в комплексе связаны молекулярно, а в продукте реакции — диссоциативно. Рассматривается и возможность прямого образования реагентов, минуя равновесную стадию промежуточного комплекса. Сочетание расчетных и экспериментальных данных приводит к заключению, что схема с участием комплекса необходима, но недостаточна для описания сложной зависимости от температуры скорости реакции азота и дейтерия с частицами ниобия разных размеров. Расчеты на основе функционала плотности взаимодействия атома, димера и тримера ниобия с  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  позволили определить конформацию, симметрию, энергию связывания и перенос заряда для частиц  $\text{Nb}_2\text{N}_2$ ,  $\text{Nb}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Nb}_3\text{H}_2$ .

Значение потенциала ионизации обычно коррелирует с реакционной способностью кластера. В реакции частиц ниобия с азотом для  $n = 8, 10$  и  $16$  имеет место антикорреляционная зависимость. В данном конкретном случае она нашла объяснение как высота барьера на пересечении нейтрального потенциала отталкивания и ионного потенциала притяжения [20]. Для реакционной способности кластера важно и расположение заряда на его поверхности. Обычно он находится около центра масс, но может быть и удален от реакционного места на поверхности. Это означает, что более крупные частицы имеют меньший стабилизирующий ионный потенциал поверхности, даже несмотря на уменьшение потенциала ионизации с увеличением размера частицы. Следовательно, большие кластеры должны быть менее реакционно способны, что для частиц ниобия не согласуется с опытом. Противоречие было устранено введением в рассмотрение эффективного потенциала ионизации, учитывающего радиус кластера и энергию его поляризации. На основе анализа отмечено, что вклад электростатической энергии в потенциал ионизации не влияет на реакционную способность частицы. Контролируют процесс остальные факторы, определяемые электронной структурой кластера. Для корректной интерпретации реакционной способности

частиц ниобия перенос заряда необходимо дополнять потенциалом незаряженных частиц, что соответствует представлениям о влиянии температуры и участии промежуточных комплексов в реакции.

На примере реакций частиц ниобия с дейтерием показано, что анионы, катионы и нейтральные кластеры имеют аналогичную реакционную способность. Это приводит к выводу, что модели переноса электрона как основание для объяснения реакционной способности нуждаются в модернизации. В частности, геометрия наночастиц может определять адсорбционные процессы и активность кластеров металлов.

Частицы с магическим числом атомов являются стабильными благодаря наличию электронных или геометрических закрытых оболочек. Обычно такие частицы имеют высокую энергию связывания на атом, большие потенциалы ионизации, существенную разницу в энергии между ВЗМО и НСМО. Например, частицы ниобия  $Nb_8$ ,  $Nb_{10}$ ,  $Nb_{16}$ , имеющие замкнутые оболочки, активны при адсорбции водорода [21]. Независимость активности частиц ниобия от наличия заряда указывает на значение геометрической структуры. Видимо, модель переноса заряда и модель, основанная на рассмотрении геометрической структуры частицы, могут дополнять друг друга. К сожалению, геометрическая структура небольших кластеров пока не может быть исследована прямыми экспериментальными методами и определяется расчетными методами.

Существенное различие потенциала ионизации нейтральных и заряженных частиц указывает на то, что потенциал ионизации не является основным фактором, контролирующим реакции кластеров. В реальной ситуации имеют место более сложные явления. В частности, наличие зарядов на кластерах возмущает их потенциалы взаимодействия с молекулами, возможно и существование кластерных изомеров с разными потенциалами ионизации и разной активностью. Появление биэкспоненциальной кинетики может свидетельствовать об образовании структурных изомеров и их разной активности.

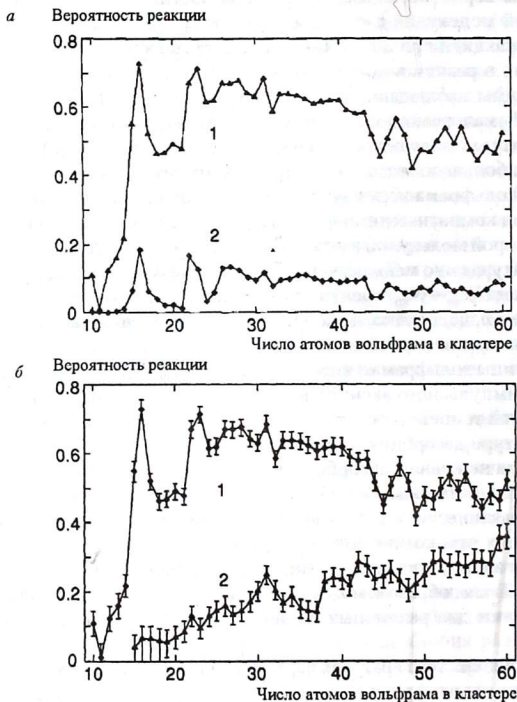
Высокая реакционная способность частиц ниобия разных размеров с азотом и водородом обусловлена относительно небольшим числом валентных электронов. В аналогичных реакциях кластеров молибдена, имеющих больше валентных электронов, важнее становится взаимодействие орбиталей, связанное с процессами отталкивания. В этом случае определяющими в реакциях уже являются стерические эффекты, зависящие от геометрии кластеров.

В условиях одиночных столкновений изучена молекулярная и диссоциативная адсорбция азота на частицах вольфрама размером  $W_{10}-W_{60}$  [22]. Вероятность реакции с первой и второй молекулами азота была измерена для частиц вольфрама при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Данные рис. 40 отражают более высокую вероятность взаимодействия частиц вольфрама  $W_{10}-W_{60}$  с первой молекулой азота при температуре около 80 К по сравнению с реакцией при 300 К. Отмечается также значительная немонотонность в реакционной способности. При комнатной температуре максимумы наблюдаются для кластеров  $W_{15}$ ,  $W_{22}$  и  $W_{23}$ . Интервал  $W_{10}-W_{14}$  малореакционен при комнатных температурах. При низких температурах малоактивна только частица  $W_{11}$ , а кластер  $W_{15}$  проявляет наибольшую активность. При низких температурах активность частиц вольфрама всех изученных размеров выше, чем при комнатных. При комнатных температурах взаимодействие частиц вольфрама со второй молекулой азота практически отсутствует, а при низких температурах оно меньше, чем с первой молекулой азота. Для частиц вольфрама  $W_{20}-W_{60}$  вероятность реакции медленно возрастает с увеличением  $n$ , но, однако, не коррелирует с изменением активности от величины  $n$  для первой молекулы азота (см. рис. 40).

Частицы вольфрама с молекулами азота подвергались нагреванию светом импульсного эксимерного лазера. Образцы, полученные при комнатной температуре и 77 К, вели себя по-разному. При комнатной температуре десорбция азота не наблюдалась, при низкой — имела место значительная десорбция молекул азота, для кластеров всех изученных размеров. Остающееся после десорбции число молекул азота практически близко к количеству молекул азота, получаемых в образцах при комнатной температуре. Доля неадсорбированных молекул азота выше для частиц, обладающих более высокой активностью. Таким образом, можно полагать, что на кластерах вольфрама существуют два различных по энергии места связывания молекул азота.

При низких температурах первая молекула азота взаимодействует с частицами вольфрама, и вторая молекула связывается уже с частицами  $W_n N_2$ . Тот факт, что вторичных молекул азота адсорбируется меньше, чем первичных, может быть следствием отрицательной зависимости реакционной способности от температуры. Одно из объяснений основано на более высокой температуре частицы  $W_n N_2$  по

сравнению с  $W_n$  из-за возможной диссоциации части молекул азота при низких температурах. Диссоциативное связывание азота при низких температурах может быть также вызвано более эффективным поглощением на молекулярном предшественнике. Если молекулы



**Рис. 40.** Зависимость вероятности  $S$  реакции одной (*a*) и двух (*b*) молекул азота с частицами  $W_n$  при температуре 80 (1) и 300 К (2) от числа атомов вольфрама в кластере

азота диффундируют по поверхности кластера, то они имеют возможность локализоваться в местах с высокой энергией связывания. Вероятность диссоциации в этом случае увеличивается. С другой стороны, процесс диссоциации имеет активационный барьер. Поэтому не исключено, что диссоциация или десорбция может происходить и в процессе нагревания светом лазера.

Для частиц ванадия размером  $V_{10}-V_{60}$  зависимости реакционной способности от количества атомов и температуры кластера обнаружены в реакциях с CO, NO, O<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> [23]. Найдено, что при низких температурах реакция и с первой, и со второй молекулами CO, NO и O<sub>2</sub> практически не зависит от количества атомов ванадия. Для молекул дейтерия и азота наблюдается зависимость от температуры, а также сильное влияние на реакционную способность размера частицы при комнатной температуре, причем регистрируются пилообразные зависимости. Для частиц, содержащих менее 20 атомов ванадия, адсорбция CO, NO и O<sub>2</sub> приводит к фрагментации кластера, которая, вероятно, происходит через испарение атома металла. Частицы  $V_{13}$  и  $V_{15}$  более стабильны, чем  $V_{14}$ .

Германиевые нанопроволоки диаметром ~ 4 нм, допированные бором (p-тип) и фосфором (n-тип), получены методом химического осаждения паров (CVD) из тетрагидрида германия (GeH<sub>4</sub>) при 275 °С. Процесс катализировали частицами золота диаметром 2–20 нм. Для определения размера германиевых проволочек использовали просвечивающую электронную микроскопию, испарения проводили на сеточках, покрытых золотом [24]. Полученные германиевые проволочки использованы для создания полевых транзисторов.

Знание физико-химических особенностей изолированных кластеров определенных размеров в газовой фазе необходимо для понимания свойств частиц, внедренных или стабилизированных в матрицах. Наиболее интересны свойства частиц, содержащих несколько атомов, которые определяют химические особенности системы.

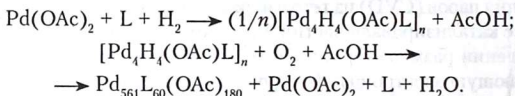
Все более широкое распространение получают гибридные наноматериалы на основе органических и неорганических компонентов. Это обусловлено тем, что органическая химия позволяет синтезировать огромное количество соединений, обладающих различными физическими свойствами. Кроме того, свойства гибридных структур не только зависят от органической или неорганической составляющей, но и приобретают межфазные свойства, что позволяет использовать

направленно органическую составляющую материала. Осуществлен синтез кристаллических ламинарных наноструктур иттрия при реакции бензилового спирта с изопропилоксидом иттрия [25]. Предложен возможный механизм реакции, определено, что толщина иттриевых пластин около 0,6 нм, а толщина органического слоя регулируется природой органического соединения. Для бензилового спирта она составляет 1,74 нм, а для 4-трет-бутилбензилового спирта 2,21 нм. Допирование структуры ионом  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к сильной люминесценции в красной области спектра, типичной для оксидных матриц.

#### 5.4. Элементы VIII группы периодической системы

Типичными представителями VIII группы, или поздних переходных элементов, являются железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина.

На примере палладия осуществлен важный цикл работ, связанных с получением наночастиц определенного стехиометрического состава [26]. Идентифицирована частица состава  $\text{Pd}_{561}\text{L}_{60}(\text{OAc})_{180}$ , где L — 1,10-фенантролин и группы OAc образуют лигандную оболочку. Формирование кластера палладия происходило в две стадии:

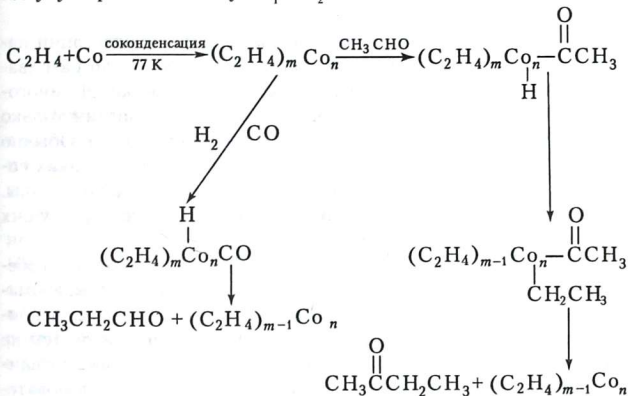


Получаемые частицы палладия относятся к «магическим», то есть содержащим строго определенное число атомов металла: 13, 55, 147, 309, 561, ... Подобные числа соответствуют полностью заполненным оболочкам кубооктаэдрических кластеров.

Получение частиц, содержащих 561 атом палладия, инициировало работы по синтезу кластеров палладия с различным числом заполненных оболочек. Механизм синтеза частиц с фиксированным числом атомов окончательно не выяснен. Считается, что в случае кластера с ядром  $\text{Pd}_{561}$  металлическая частица формирует кристаллическую решетку в последней стадии термической обработки, когда она приобретает форму икосаэдра.

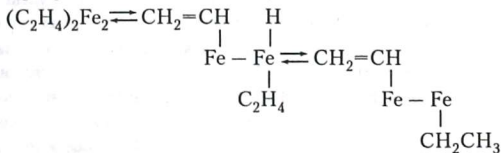
Ниже приведена схема реакции координационно-ненасыщенных соединений кобальта с этиленом [3]. Процесс представляет интерес

как способ увеличения углеродной цепи и относится к химии одно- и двухуглеродных молекул  $C_1$  и  $C_2$ .



Продукт низкотемпературной соконденсации  $Co$  и  $C_2H_4$  обозначен на схеме как  $(C_2H_4)_m Co_n$ . Он может легко реагировать с ацетальдегидом ( $CH_3CHO$ ), формальдегидом ( $HCHO$ ) и, что более важно, со смесью  $CO-H_2$ . Использование меченных дейтерием соединений позволило уточнить схему. Реакция с добавлением других субстратов проходит успешно только в том случае, если их температура плавления  $T_{пл}$  достаточно низкая, чтобы обеспечить подвижность в матрице  $Co-C_2H_4$  до разложения комплекса  $(C_2H_4)_m Co_n$ . К сожалению, реакции не селективны, и часть продуктов образуется самопроизвольно.

Интересно, что в аналогичных условиях при температуре 77 К с железом образуются более мобильные комплексы  $(C_2H_4)_2Fe_2$ . Получение и превращение комплексов происходит по схеме:



Комплексы типа  $(C_2H_4)_m Fe_n$  устойчивы только при температуре  $< 18$  К, а с никелем при температуре 77 К получены комплексы  $Ni(C_2H_4)_3$ , которые не удалось выделить.

С применением метода низкотемпературной соконденсации паров металлов и различных лигандов созданы и успешно развиваются новые направления металло- и элементоорганики. Из многочисленных в этой области направлений кратко рассмотрим только получение дисперсий сольватированных атомов металлов. Обычно синтез проводят при температуре 77 К. При нагревании таких соконденсатов атомы мигрируют и образуют кластеры и наночастицы. Рост кластера конкурирует с процессом взаимодействия растущих кластеров с материалом среды.

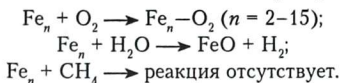
Некоторый контроль размера получаемых частиц может быть обеспечен выбором материала матрицы (ксенон, углеводороды, ароматические соединения) и условиями нагревания. В то же время неконтролируемый рост — довольно распространенная проблема. Тем не менее метод оказался весьма полезным для получения новых каталитических и биметаллических систем. В настоящее время исследователи уделяют много внимания физическим свойствам частиц типа  $M_x$ . Например, обнаружено немонотонное изменение энергии ионизации кластера с его размером. Димер железа имеет энергию ионизации 5,9 эВ, а тример и тетрамер — около 6,4 эВ. Однако для частиц  $Fe_{9-12}$  энергия уменьшается до 5,6 эВ, в то время как для  $Fe_{13-18}$  до 5,6.

Подчеркнем, что магнитные свойства наночастиц Fe, Co, Ni также зависят от их размера.

Исследована зависимость реакции  $Fe_n$  с  $H_2$  от размера и температуры отжига. Наблюдалось интересное явление: повышение температуры кластер-гелиевого потока приводило к понижению активности частиц. Возможно, это связано с тем, что начальный рост кластеров контролируется кинетически и, вероятно, ведет к формированию более дефектных и вследствие этого более активных кластеров. При отжиге кластер способен принимать другую форму, например коллапсировать в более термодинамически стабильную структуру, которая может быть менее активна. С изменением размера частицы изменяются активность взаимодействия  $Fe_n$  с  $H_2$  и энергия связывания адсорбированных  $NH_3$  и  $H_2O$ . Видимо, все описанные явления имеют одно и то же происхождение и обусловлены изменениями в структуре голого кластера. Для  $Fe_n$  ( $n = 2-165$ ) образцы с хемо-



сорбированным  $\text{NH}_3$  указывают на существование метастабильных структур. Изучены также реакции частиц  $\text{Fe}_n$  с  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$  [27]:



Кроме того, отмечено, что атомы железа не взаимодействуют ни с одним из реагентов, а при увеличении размера частицы возрастает и ее активность. Однако для частиц, включающих 6 и больше атомов, такая зависимость исчезает.

В сопоставимых условиях исследована хемосорбция дейтерия на нейтральных и положительно заряженных кластерах железа [28]. Частицы  $\text{Fe}_n$  и  $\text{Fe}_n^+$  показывают немонотонную зависимость скорости реакции от числа атомов  $n$ . Активность изменяется (рис. 41) в  $10^4$  раз между  $n = 1$  и  $n = 31$ . Наличие заряда также влияет на скорость. Результаты качественно объяснены изменениями валентной электронной структуры кластера. Важна и геометрическая структура кластера, определяющая число, энергию и пространственную ориентацию валентных орбиталей, которые могут эффективно взаимодействовать с водородом.

Активность образцов аналогична для частиц  $\text{Fe}_n$  и  $\text{Fe}_n^+$  при  $n \geq 20$  (см. рис. 41). Существенные различия наблюдаются для  $n < 20$ . Частица  $\text{Fe}_n^+$  имеет более острый пик при  $n = 4-6$ . В то же время активность частиц  $\text{Fe}_4^+$  и  $\text{Fe}_5^+$  приблизительно в 1200 и 1000 раз соответственно выше, чем частицы  $\text{Fe}_3^+$ . Она сопоставима с активностью частицы  $\text{Fe}_{18}^+$  и приближается к  $\text{Fe}_{23-31}^+$ . Активность кластеров  $\text{Fe}_{9-11}^+$  подавлена по сравнению с окружающими кластерами, что контрастирует с незаряженными частицами, которые имеют широкий максимум в той же области с пиком на частице  $\text{Fe}_{10}$ .

Химический синтез наночастиц и наноматериалов контролируемой формы пока не получил широкого распространения. Известно только несколько работ, где были получены гетероструктуры размером меньше чем 20 нм [29, 30]. Предложен и химический метод синтеза гетеродимеров [31]. Для получения гетеродимеров  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  сначала готовили наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Их растворяли, например, в гексане или дихлорбензоле, полученный раствор добавляли к водному раствору нитрата серебра и смесь обрабатывали ультразвуком. Предполагается, что под влиянием ультразвука в микроэмульсии

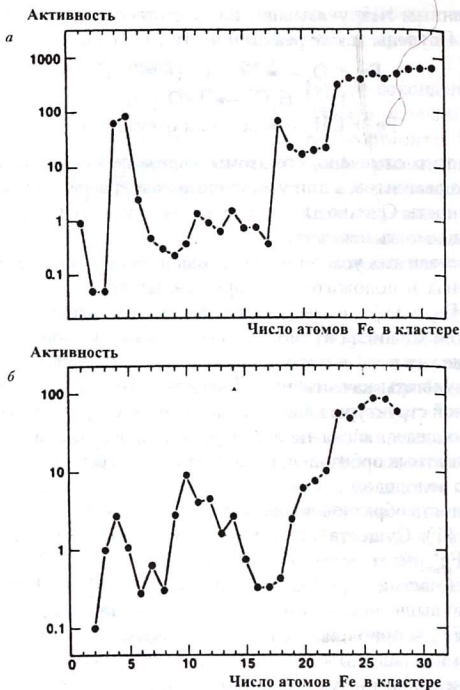


Рис. 41. Влияние размера на активность заряженных (а) и нейтральных (б) частиц железа

происходит процесс самоорганизации на границе жидкостей. При этом несколько мест Fe(II) на поверхности действуют как каталитические центры восстановления ионов  $\text{Ag}^+$ , образуя центры формирования наночастиц серебра. Через 30 минут после начала реакции органический слой, отделяемый центрифугированием, содержит хорошо диспергированные гетеродимеры  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  размером 13,5 нм.

По данным ПЭМ, диаметр ядра около 8 нм, частиц серебра 5,5 нм. По аналогичной методике были получены гетеродимеры FePt–Ag и Au–Ag. Достоинство описанного процесса в том, что можно связывать с серебром различные биомолекулы.

Геометрия и энергия связывания в частицах никеля  $Ni_n$  ( $n \leq 23$ ) определяются с помощью эмпирического многочастичного потенциала и моделирования на основе молекулярной динамики [32]. Среднее межатомное расстояние найдено как функция размера частицы. Показано, что оно изменяется монотонно до  $n = 9$ , далее отмечаются небольшие колебания. Среднее расстояние в  $Ni_{23}$  равно 2,25 Å, что на 10 % меньше, чем среднее расстояние в компактном металле. В димере никеля длина связи составляет 2,01 Å. Интересно, что равновесные геометрии частиц  $Ni_{12}$ – $Ni_{16}$  аналогичны наблюдаемым в кластерах инертных газов и в кластерах с закрытыми электронными оболочками, такими, как у  $Mg_n$ . В отличие от частиц щелочных металлов в кластерах никеля для энергии связывания, приходящейся на один атом, отсутствуют магические числа. В сравнении с другими частицами повышенную стабильность имеют частицы  $Ni_2$  и  $Ni_{13}$ .

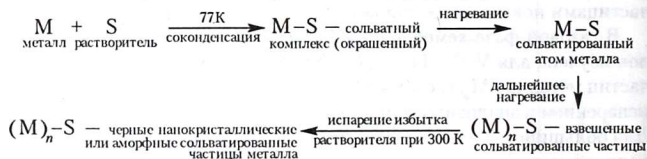
В газовой фазе хемосорбция CO кластерами различных металлов изучена для V, Co, Fe, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Ir, Pt, для частиц металлов  $M_n$ , где  $n = 1-14$  [33]. Кластеры получали лазерным испарением и анализировали на времяпролетном масс-спектрометре. Для большинства переходных металлов наблюдается следующая закономерность: когда  $n \geq 5$ , кластеры легко хемосорбируют CO, а активность больших кластеров уменьшается в 2–3 раза. Отмечено, что атомы металлов и частицы  $M_2$ ,  $M_3$  и  $M_4$  относительно мало активны с оксидом углерода. Явление было объяснено возможной конкуренцией между мономолекулярными разложениями и стабилизацией при столкновениях.

На кластерах платины изучены реакции с более тяжелыми углеводородами, чем этан [34]. Показано, что степень дегидрирования увеличивается с размером кластера. Например, в случае циклогексана образуется диаддукт бензола типа  $(C_6H_6)_2Pt_n$  и выделяется 6 молекул водорода. В то же время бензол сам может дегидрироваться на частицах, содержащих три и более атома платины. Температура, при которой идут реакции частиц платины с углеводородом, оценена приблизительно в 300–600 К, а время — в 100 мкс. Представляет интерес изучение подобных реакций при более низких температурах

и больших временах процесса. Подобные исследования невыполнимы на импульсных пучках, лучше для этого подходит непрерывная струя.

Рассмотрим химию в матрицах и холодных жидкостях. Низкие температуры, как уже было отмечено, — это естественные условия для стабилизации и исследования химической активности атомов, кластеров и наночастиц металлов. Однако здесь есть свои проблемы, связанные с тем, что лишь при очень низких (4–10 К) температурах мы можем говорить о свободных, или безлигандных, кластерах, да и то лишь в таких инертных средах, как аргон. В отличие от газовой фазы в жидкой фазе мы имеем дело с сольватированными частицами, что, естественно, влияет на их химическую активность. Тем не менее реальные материалы — это твердые или жидкие системы, чем и обусловлено внимание исследователей к физико-химическим свойствам частиц металлов в твердой и жидкой фазах.

Ниже приведена общая стадийная схема получения сольватированных частиц металлов в органических средах [3].



Первая стадия — процесс соконденсации при температуре 77 К. При этом обычно образуется слабосольватированный комплекс, как правило, окрашенный из-за переноса заряда, — КПЗ или донорно-акцепторный комплекс. В криохимии подобные комплексы имеют огромное значение. Они превращают двухкомпонентную систему в однокомпонентную и снимают диффузионные ограничения. Во многих случаях без комплексов химические реакции при низких температурах не осуществляются. Образовался комплекс — реакция есть, нет комплекса — нет и реакции. Вторая стадия — нагревание, ведущее к образованию системы М — раствор. Третья стадия — дальнейшее нагревание, ведущее к формированию кластеров  $M_n$  — находящихся в вязкой слипшейся среде, типа жидкой глины. Наконец, последняя, четвертая стадия — удаление избытка растворителя и получение системы типа  $M_n$  — растворитель. Это могут быть и кристаллические,

и аморфные состояния. Данный процесс часто сопровождается не только формированием кластеров металлов, но и их реакциями с растворителем.

Окончательный, конечный размер частицы и ее состояние, например кристалличность, зависят от концентрации металла, активности растворителя и условий нагрева. Фактически во время роста кластеров могут происходить необычные и неожиданные реакции с растворителем при низких температурах. Например, с никелем получили системы с такими небольшими кристаллами, что они не были ферромагнитными. Растущие кластеры интенсивно взаимодействовали с алканами (растворителями) и активировали С–Н и С–С-связи во время нагревания при температуре 150 К [3].

Подчеркнем, что реакция имеет место при низких температурах и растущие кластеры более активны, чем чистые металлические поверхности. Последнее предполагает образование и существование дефектов во время роста кластеров. Необычная природа процесса в органических средах обуславливает новые особенности. Кинетический контроль приводит к возникновению дефектов и полостей. Образование подобных мест на растущей частице металла может обеспечивать лучшее сочетание энергии орбиталей и способствовать расщеплению С–Н-связи. Возможны и реакции с растворителем. На получение частиц влияют концентрация металла, активность растворителя, условия нагревания, добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ).

С использованием растворителей также получены частицы, включающие два различных металла. Одна из схем подобного синтеза на примере марганца и кобальта с использованием метода дисперсий сольватированных атомов приведена на рис. 42 [3].

Полученная система была использована как катализатор гидрирования бутена-1 при температуре 213 К. Оказалось, что скорость гидрирования выше у биметаллического катализатора, чем у индивидуальных кобальта и марганца. В данном случае наблюдается явление синергизма. Подобные каталитические системы либо активно вводятся в поры цеолитов, либо синтезируются в них.

Для металлов VIII группы ( $M = Ru, Os, Rh$ ) обнаружены реакции окислительного присоединения. Например, реакции типа  $M + CH_4 \longrightarrow [M-H-CH_3] \longrightarrow CH_3MH$  идут легко, без энергии активации при температуре 10 К в матрице аргона. Реакции способствует высокая

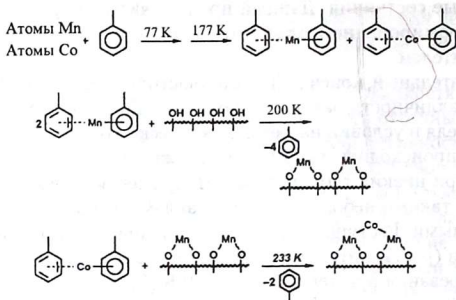
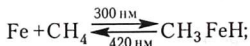


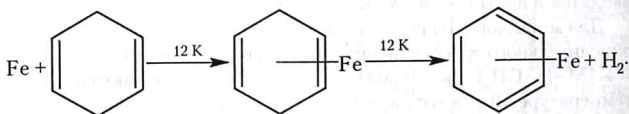
Рис. 42. Получение частиц Co–Mn из диспергированных сольватированных атомов этих металлов

(50–60 ккал/моль) энергия связи металл — водород. Реакционная способность частиц коррелирует с теплотой испарения металлов, и, следовательно, большое значение имеет кинетическая энергия атомов.

Кобальт, никель и железо взаимодействуют с метаном только под влиянием света при длине волны  $\lambda \approx 300$  нм, а свет с длиной волны  $\lambda \approx 420$  нм приводит к обратной реакции [3]. На примере железа процесс идет по схеме

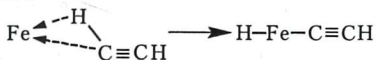


Частица металла атакует С–Н-связь. Возможный механизм реакции связан с образованием  $\sigma$ -комплекса. Аналогично метану реагируют и другие углеводороды —  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Железо взаимодействует и с циклопропаном, атакуя связь углерод — углерод. С бензолом по ИК-спектрам обнаружены соединения типа  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ . В аргоновых матрицах при температуре 12 К и под влиянием света железо взаимодействует с 1,4-циклогексадиеном по реакции



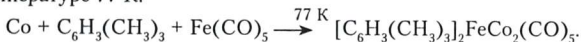
В аргоновых матрицах железо и никель вступают в реакцию с диазометаном ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) [3]. В качестве продуктов образуются частицы  $\text{M}=\text{CH}_2$  или  $\text{N}_2\text{MCH}_2$ . Освещение матрицы светом с длиной волны  $\lambda = 400\text{--}500$  нм увеличивает выход  $\text{N}_2\text{NiCH}_2$ . Предполагается, что большое значение может иметь фотоиндуцированная диффузия.

Обнаружены интересные реакции частиц металлов из VIII группы с тройными связями [3]. В аргоне при температуре 15 К железо и никель с ацетиленом дают соединения  $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)$ . При этом для железа скорее образуется  $\sigma$ -, а не  $\pi$ -комплекс, так как изменений в ИК-спектрах тройной связи не отмечено, а имеет место изменение связи  $\text{C-H}$  в области  $\nu = 3270$   $\text{cm}^{-1}$ . Предполагается, что процесс идет по схеме



Для никеля, вероятно, предпочтительнее образование  $\pi$ -комплекса. Приведенные примеры показывают чувствительность сходных реакций к перегруппировкам и воздействию света.

Анализ взаимодействия никеля с  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  проведен в работе [35]. Предложен интересный метод получения новых тринуклеарных соединений на основе реакций атомов металлов с металлоорганикой [36]. В частности, описана реакция соконденсации при температуре 77 К:



Последний пример подтверждает сложность проблем, с которыми имеет дело нанохимия. Пока трудно записать стехиометрическое уравнение реакции и определить количество атомов в частице металла, вступающего в химическое взаимодействие. Маловероятно, чтобы такие активные частицы, как атомы кобальта, не образовывали более крупные кластеры уже в процессе конденсации при температуре 77 К. Однако некоторая неопределенность в размере частицы металла не должна ограничивать усилия химиков, направленные на изучение новых химических превращений и получение новых соединений.

Геометрия, электронная структура и магнитные свойства частиц  $\text{Co}_n$  ( $n = 2\text{--}8$ ) с использованием нелокального функционала плотности рассмотрены в работе [37]. Показано, что небольшие клас-

теры кобальта можно описывать набором разных геометрических структур, не сильно различающихся по энергии. В указанной работе предложено уравнение

$$\lg v = kn(E_{cb} - E_0),$$

которое описывает зависимость относительной скорости реакции  $v$  частиц кобальта с дейтерием от числа атомов кобальта  $n$  и энергии связывания  $E_{cb}$ ,  $E_0$  и  $k$  — константы. С применением этого уравнения обработаны данные по реакции  $Co_n$  и  $D_2$ . Полученные результаты приведены на рис. 43.

Низкая активность кластера  $Co_6$  может быть объяснена большой энергией связывания и его повышенной стабильностью. В свою очередь, частицы  $Co_7$  и  $Co_8$  имеют более низкую энергию связывания на атом, чем  $Co_6$ , и это может приводить к их более высокой активности.

Одним из типов химических нанореакторов являются различные типы мицелл. С применением толуола и ПАВ получены, например, частицы кобальта размером 3 нм [38]. Схема подобного синтеза приведена на рис. 44. В таких синтезах размер получаемых частиц определяется размером полости мицеллы. Частицы кобальта имеют

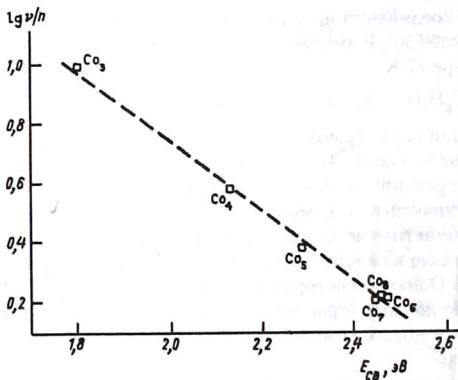


Рис. 43. Зависимость относительной скорости  $v$  реакции между частицами кобальта и дейтерием от числа атомов кобальта ( $n$ )



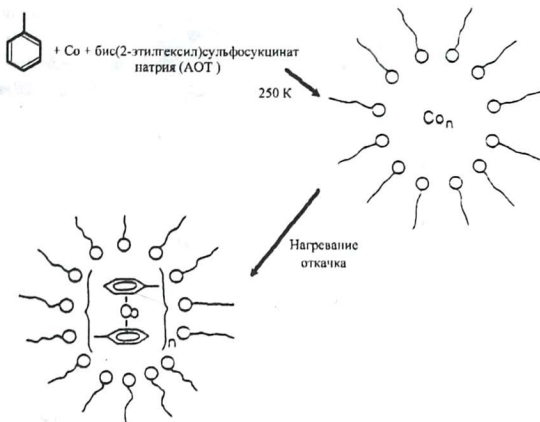


Рис. 44. Синтез и стабилизация наночастиц металлов в мицеллах

тенденцию к образованию стержнеобразных частиц с длиной 11 нм и диаметром 3–4 нм.

Под влиянием ультразвука в спиртовых растворах обратных мицелл порфиринов кобальта получены наностержни с расстоянием между атомами кобальта в 0,25 нм и длиной до 200 нм. В агрегированную частицу входит около 800 молекул порфирина кобальта [39].

Нанокристаллы диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) размером  $4,4 \pm 0,5$  нм, допированного кобальтатом, синтезированы в обратных мицеллах. Тонкие пленки, образованные из этих нанокристаллов, показали сильный ферромагнетизм при комнатной температуре [40]. Особенность метода заключалась в использовании ионного предшественника кобальта и реакции окисления, приводящих к металлическому кобальту.

Оригинальные частицы получены при использовании органических растворителей и двух металлов. При этом очень важно, что удалось смешать металлы, не смешивающиеся в обычных условиях. На рис. 45 приведен один из таких примеров [3]. Атомы паров железа и лития улавливаются в холодном пентане при температуре 77 К.

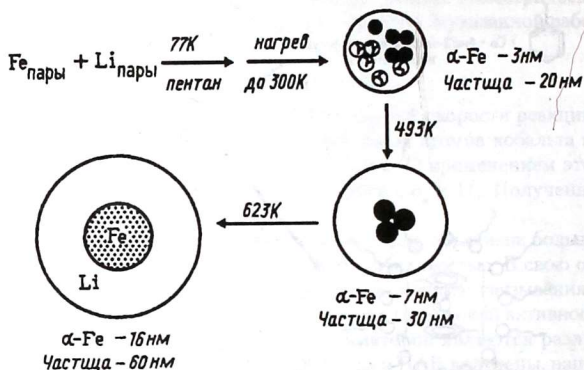


Рис. 45. Получение частиц несмешивающихся металлов

При последующем нагревании осуществляется агрегация атомов. Происходит, как мы видим, образование кластеров Fe–Li. Кинетический контроль роста в холодном жидком пентане ведет к получению кристаллов  $\lambda$ -железа размером 3 нм, окруженных средой из некристаллического лития. Общий размер частиц 20 нм. Порошок пирофорен. Площадь поверхности  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ . Контролируемое окисление для защиты от воспламенения и нагревание этого кластера приводят к луковичной типа ядро – оболочка гибридной структуре. Ядро состоит из кристаллов  $\alpha$ -Fe, оболочка – из металлического лития или его оксида.

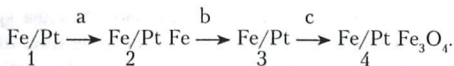
Подбором условий нагревания и окисления удается контролировать размер кристаллов  $\alpha$ -Fe в пределах от 3 до 32 нм. Они защищены покрытием  $\text{Li}_2\text{O}$  или  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и в силу этого устойчивы в присутствии воздуха в течение нескольких месяцев. Аналогичным способом синтезированы и частицы Fe–Mg.

Получение различного типа наносистем типа ядро – оболочка привлекает внимание исследователей, которых особенно интересует вопрос, как в таких системах сохраняются или изменяются свойства индивидуальных компонентов. Найдено, что осаждение драгоценных металлов на магнитные ядра и наоборот меняет магнитные,

оптические и химические свойства по сравнению с индивидуальными компонентами [41]. Например, наночастицы оксида железа, покрытые оболочкой из кремния, пропитанного красителем, сохраняли магнитные свойства ядра и проявляли люминесцентные свойства органического красителя. Недавно был развит новый способ получения бифункциональных нанокристаллов, комбинирующих свойства магнитных наночастиц и полупроводниковых квантовых точек [41]. Полученные кристаллы ядро — оболочка Co—CdSe имели размер ядра 11 нм, оболочки — 2–3 нм.

Платина — один из основных катализаторов в производстве азотной кислоты, восстановлении выхлопных газов автомобилей, крекинге нефти, протоно-мембранном обмене в топливных элементах. Во всех перечисленных областях применения платина обычно используется в сильно диспергированном виде. Для катализа, в частности, перспективно использование нанотрубок или нанопроволок, обладающих по сравнению с наночастицами большей активной поверхностью. Получение платиновых нанопроволок диаметром 3 нм и длиной до 5 мкм с использованием органическо-неорганических мезопористых кремниевых веществ как темплатов предложено в работе [42].

Биметаллические наночастицы FePt представляют интерес для использования при хранении информации и как высокостабильные магниты. Эти частицы привлекали внимание и для получения растворимых в воде систем, включающих биомолекулы. Структурные и магнитные свойства наночастиц FePt зависят и от их размера, и от состава частицы. Предложен одностадийный синтез наночастиц FePt контролируемого состава и управляемого размера [43]. Предполагаемый процесс можно представить схемой:



На первой стадии синтезируется сферическое ядро частиц Fe/Pt, обогащенных платиной. Они образуются восстановлением  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  при температуре выше 200 °С или атомов железа при разложении  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , или обоих соединений. На стадии (а) происходит дополнительное покрытие атомами железа и формируется частица (2) размером 7 нм. На стадии (b) имеет место межфазная диффузия. Контакт

этой частицы с воздухом приводит к формированию системы (4) типа ядро — оболочка  $\text{FePt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  размером 7 нм/1,2 нм.

Получение металлических частиц из двух металлов и их нанесение на твердые носители важны для катализа. При этом удается получать самые разные системы. На носитель может осаждаться преимущественно один металл или оба, послойно или сразу. Так как процесс нанесения идет при низких температурах (до 200 К), то возможно образование метастабильных соединений из двух металлов и даже таких, которые термодинамически не дают стабильных сплавов, из так называемых несмешивающихся металлов.

Морфология одной пары может весьма существенно отличаться от морфологии другой, поэтому практически невозможно предсказать свойства получаемых каталитических систем. В биметаллических кластерах один элемент влияет на свойства другого. Детальное исследование свойств подобных систем позволит синтезировать новые катализаторы с высокой активностью. Синтез криоорганодисперсий и их нанесение на адсорбенты также даст возможность получить новые каталитические системы.

### *5.5. Подгруппы меди и цинка*

В эти подгруппы периодической системы входят важные и интересные металлы —  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ .

Одна из основных особенностей данных металлов состоит в том, что они достаточно легко образуют кластеры, в которых металл находится в нуль-валентном состоянии, что дает возможность работать с ними в различных средах. Эти металлы образуют классические коллоиды.

На примере серебра предложена и реализована идея криофотохимии. Атомы серебра, изолированные в матрице инертного газа, под влиянием света легко кристаллизуются. Так были получены  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$ ,  $\text{Ag}_4$ ,  $\text{Ag}_5$  и т. д. Фотовозбуждение изолированного атома сопровождается передачей энергии матрице и ее нагреванием в процессе релаксации атома серебра в основное состояние. Размягчение матрицы облегчает движение атома и образование кластеров. Процесс идет последовательно, но является сложным. Например, под влиянием света  $\text{Ag}_3$ , присоединяя атом серебра, превращается в  $\text{Ag}_4$ , а может

превратиться в  $Ag_2$  и Ag. Интересный метод получения частиц разных размеров осуществлен в работе [44]. Он основан на сочетании масс-спектральной селекции с последующей конденсацией частиц в матрицах инертных газов. Таким способом были получены димеры и тримеры большого числа металлов. Исследование подобных кластеров и кластеров с большим числом атомов металла ( $M_5$  и  $M_7$ ) методом ЭПР дало информацию о распределении электронной плотности и по отдельным атомам. Распределение по атомам неравномерное, с чем, вероятно, связаны и различия в реакционной способности кластеров разных размеров.

Переходные металлы представляют интерес для изучения процессов формирования структуры с увеличением размера частицы. Атомы переходных металлов содержат и локализованные 3d-электроны, и делокализованные 4s-электроны. Предполагается, что эти состояния находятся в разной зависимости от размера частицы. Например, атомная структура меди —  $3d^{10}4s^1$ , и, подобно щелочным металлам, медь имеет неспаренный s-электрон на внешней оболочке. Однако 3d-подуровень находится ниже по энергии и влияет на свойства кластера. В компактной меди 3d-подуровень обеспечивает значительный вклад в уровень Ферми, что и приводит к высокой электропроводности меди. В кластерах меди 4s-подуровень делокализован, что приводит к дискретным и зависящим от размера изменениям. В то же время 3d-подуровень изменяется с размером частицы монотонно.

Изучение структурных и электронных особенностей частиц  $Cu_n$  ( $n \leq 18$ ), осаждаемых на пленку  $MgO(100)$ , было основано на теории функционала плотности [45]. Расчет включал полную релаксацию поверхности перекрывания уровней 3d–4s-орбиталей меди и 2p-кислорода. Обнаружена конкуренция между взаимодействием атомов меди и их взаимодействием с поверхностью оксида. Вычисленная средняя энергия адсорбции на атом меди уменьшается с увеличением размера частицы, а средняя энергия взаимодействия Cu–Cu возрастает. Отмеченная особенность объясняет предпочтительное образование 3-мерных структур для  $n \geq 5$ . В этом случае система получает больше энергии от связывания атомов меди, чем от их взаимодействия с поверхностью.

Изучение безлигандных кластеров металлов позволило установить существование закрытых электронных оболочек [46]. Они

существуют для сферических частиц  $M_n$ , где  $n = 2, 8, 18, 20, 34, 40$  и т. д. Именно эти кластеры являются термодинамически более стабильными и относительно широко распространенными. Для таких частиц наблюдаются более высокая энергия ионизации, низкое сродство к электрону и пониженная реакционная способность по сравнению с частицами, имеющими открытую оболочку.

Возможность присоединения химических реагентов к кластерам с открытой оболочкой исследовалась на примере частиц меди. Изучались  $Cu_6$ ,  $Cu_7^+$ ,  $Cu_{17}^+$  и другие кластеры. Атомы металлов моделировали как одноэлектронные системы, используя эффективный потенциал ядра, его поляризуемость и хемосорбцию оксида углерода на различные места кластера [46]. Полученные результаты приведены в табл. 18.

Таблица 18

**Энергия хемосорбции (эВ) оксида углерода на нейтральных и заряженных частицах меди**

| Кластер   | Нейтральная частица | Катион |
|-----------|---------------------|--------|
| $Cu_1$    | 0,10                | 1,18   |
| $Cu_2$    | 0,60                | 1,06   |
| $Cu_3$    | 0,93                | 1,00   |
| $Cu_4$    | 1,03                | 1,04   |
| $Cu_5$    | 0,46                | 1,19   |
| $Cu_6$    | 1,06                | 1,23   |
| $Cu_7$    | 0,59                | 1,42   |
| $Cu_8$    | 0,44                | 0,93   |
| $Cu_9$    | 0,72                | 0,88   |
| $Cu_{10}$ | 0,31                | 0,66   |

Если рассматривать оксид углерода как лиганд с двумя электронами, а каждый атом меди как донор одного электрона, то закрытые электронные оболочки должны иметь  $Cu_6CO$  и  $Cu_7^+CO$ . Теоретическое моделирование в соответствии с экспериментом показывает, что

это справедливо. Действительно, частицы  $\text{Cu}_6\text{CO}$  и  $\text{Cu}_7^+\text{CO}$  имеют наибольшую энергию хемосорбции (см. табл. 18). Более стабильна и частица  $\text{C}_{17}^+\text{CO}$ , также имеющая закрытую оболочку. Эффект влияния типа оболочки менее заметен на малых кластерах. Возможно, это связано с тем, что одиночная пара электронов может присоединиться к незаполненной 1р-оболочке кластера.

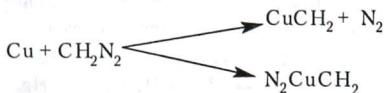
Методом низкотемпературной соконденсации удобно получать и коллоидные частицы. Атомы золота, например, конденсировали с ацетоном, этанолом, тетрагидрофураном, триметиламином, диметилформалином, диметилсульфатоксидом. Конденсаты нагревали и получали стабильные частицы золота размером около 6 нм [3]. Особенность перечисленных растворителей заключается в том, что не было обнаружено никаких реакций. Имела место только стабилизация частиц золота растворителем. Это «чистые» коллоидные растворы, которые последующим распылением можно использовать для получения пленочных покрытий различной толщины. Некоторые растворители могут частично входить в пленку, но их можно удалить нагреванием.

Обнаружено, что частицы золота размером 3 нм обладают каталитической активностью в реакциях гидрирования двойных связей. Так, при гидрировании бутена до бутана найдено, что частицы золота размером 3 нм в этой реакции по своей активности не уступают обычно используемой в таких реакциях палладиевой черни.

На примере золота решена еще одна проблема нанохимии, которую условно можно сформулировать как пересольватацию, т. е. перевод частиц из одного растворителя в другой без изменения размера (рис. 46) [3].

При нагревании образуется коллоидный раствор Au в перфторн-трибутиламине (ПФТА) темно-коричневого цвета, при экстракции ацетоном раствор обесцвечивается, а верхний слой ацетона за счет частиц золота приобретает пурпурный цвет [3].

Из других реакций элементов подгруппы меди отметим ее взаимодействие с диазометаном при температуре 12 К. В аргоновой матрице образуются два продукта по схеме



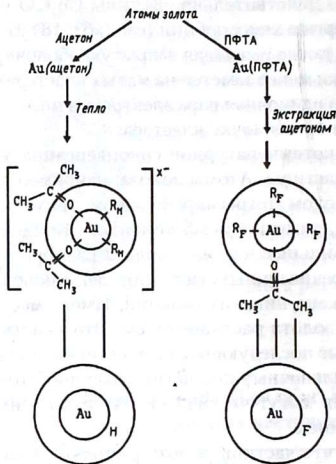
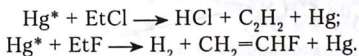


Рис. 46. Агломерация атомов золота в ацетоне и перфтор-н-трибутиламине  $(CF_3CF_2CF_2CF_2)_3N$  ПФТА.  $RH$  – фрагмент ацетона,  $RF$  – фрагмент ПФТА

Под влиянием света в матрице аргона  $N_2CuCH_2$  может диссоциировать. Иная картина наблюдается в матрице азота: образуется только  $N_2CuCH_2$ , который не подвергается диссоциации под влиянием света. Данные о составе продуктов получены из анализа ИК-спектров.

Оригинальное исследование взаимодействия кадмия, цинка и ртути с галогенэтилдами при низких температурах в матрице криптона проведено в работах [47]. Выбор объектов связан, во-первых, с тем, что указанные металлы не реагируют с галогенэтилдами в газовой и жидкой фазах, во-вторых, с тем, что эти системы можно промоделировать расчетами. Соотношение металл : галогеналкил : матрица было равно 1 : 100 : 1000. На примере возбужденной ртути найдено различие в реакциях с разными галогеналкилами:





Установлено, что атом металла внедряется в связи C–Cl и C–Br и не внедряется в связь C–F. Взаимодействие Zn, Cd, и Hg (металлов с Зр-орбиталями) с галогенэтилами — один из ярких примеров осуществления реакций в твердой фазе при сверхнизких температурах. Образующийся при этом галогенводород (HX) при низких температурах связан в комплекс с этиленом, и только при нагревании получают продукты, указанные в первой реакции. Необычная реакционная способность галогенэтилов нашла объяснения при рассмотрении энергетических диаграмм системы металл — галогенэтил.

На примере меди, серебра и золота исследовано взаимодействие с этиленом и пропиленом при температурах 77 и 4 К. В углеводородных матрицах при температуре 77 К образуются комплексы  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ ,  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ,  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  [48]. При температуре 4 К найдены комплексы с пропиленом типа  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6)$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ ,  $\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6)$ ,  $\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ . Интересно, что комплексы с серебром не были обнаружены. Это указывает на то, что образование комплексов исключительно чувствительно к энергетическим уровням взаимодействующих орбиталей.

Разработан метод получения наночастиц меди, стабилизированных в полиэтилене [49]. По данным спектров EXAFS и электронной микроскопии, средний размер частиц меди составлял 17 нм и в основном соответствовал строению кристаллов металлической меди. Высокодисперсная фаза формировалась разложением диацетата меди. Найдено, что наночастицы меди в полиэтиленовой матрице не окисляются при хранении на воздухе.

Высокая каталитическая активность наночастиц меди, включенных в п-пара-ксилилен в реакции изомеризации 3,4-дихлорбутена-1 в транс-1,4-дихлорбутен-2, обнаружена в работе [50]. Полученная криохимическим методом активность меди в поли-п-ксилилене на два порядка превышает активность высокодисперсной меди на силикагеле. Каталитическая активность зависит от содержания меди в поли-п-ксилилене и коррелирует с изменением проводимости образцов.

Исследована реакционная способность нанопорошков меди и ряда других металлов, полученных электрическим взрывом [51]. Химическая активность нанопорошков изучалась на примере реакций фотовосстановления о-, п-, м-нитроанилинов, образования фталоцианина меди и окисления изопропилбензола. Предложено окисление

изопропилбензола использовать как модельную реакцию для характеристики свойств электровзрывных порошков.

Сочетанием методов испарения и конденсации паров получены тетрастручковые наночастицы ZnO и ZnS. Синтезированы нанопроволоки, наностержни и наноленты ZnSe [52].

Наночастицы оксида цинка — перспективный материал для создания различных устройств в электронике и оптоэлектронике. При этом основные усилия сосредоточены на получении одномерных структур типа наностержней. Наряду с высокотемпературными парофазными синтезами много внимания уделяется и низкотемпературным процессам образования наностержней оксида цинка. Среди этих реакций наиболее успешно реализованы процессы, основанные на росте наноколонн ZnO длиной 50–2000 нм и шириной 50–100 нм вокруг зерен на субстратах, покрытых наночастицами оксида цинка [53].

Продемонстрировано образование наностержней оксида цинка на микроструктурах самоорганизующихся органических шаблонов [54]. Синтез наностержней осуществляли на полученных испарением в электронном пучке пленках серебра с нанесенной на поверхность 11-меркаптодекановой кислотой ( $\text{HSC}_{10}\text{H}_{20}\text{COOH}$ ) погружением на несколько часов в водный раствор нитрата цинка и гексаметилентетрамина ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) при температуре 50–60 °С. Получены наностержни диаметром 2 мкм. Возможный механизм селективной нуклеации основан на сочетании определяемого pH-средой взаимодействия заряженных частиц и изменении условий перенасыщения вблизи раздела пленка — раствор.

Наноструктуры на основе частиц золота и серебра находят применение в различных областях науки и техники. Из наиболее интересных можно отметить оптику и катализ, оптоэлектронику и электронику, сенсорную и клиническую диагностику. Частицы серебра активно используются в обнаружении поверхностно-расширенного рамановского рассеивания.

Все более широкое применение находят различные структурные комбинации на основе частиц из золота и серебра, в частности наноструктуры типа ядро — оболочка. Подобные структуры в отличие от индивидуальных частиц характеризуются двумя полосами поверхностного плазмонного резонанса. Найдено, что полосы этого резонанса для золота, нанесенного в виде оболочки на диэлектри-

ческие ядра типа шариков кремния или латексных полимеров, могут сдвигаться от 500 к 1200 нм и изменяться в зависимости от диаметра частицы ядра и толщины оболочки [55].

Показано, что наночастицы золота диаметром в 1–2 нм эффективно адсорбируются на поверхности кремниевых шариков, которые предварительно были получены с монослоями 3-амино-пропил-триметилсилана. Отложение наночастиц золота выполняет функции мест нуклеации для осаждения больших количеств и образования завершенных оболочек на каждом шарике кремния. Ультразвук в водных растворах  $\text{HAuCl}_4$  или  $\text{AgNO}_3$  также используется для осаждения наночастиц золота и серебра на шарики кремния, образуя оболочко-подобные структуры [56]. По схеме «слой на слой» и самоорганизации противоположно заряженных коллоидных частиц золота и полимерных цепей получены полимерные композиты, покрытые золотом. Последовательным повторением стадий осаждения золота и кремния получены наночастицы с многократной концентрической оболочкой золота и кремния. Показано также, что частицы золота могут быть покрыты двойной оболочкой из кремния и полимера. Удалением кремния травлением в растворе  $\text{HF}$  из «сэндвича» между золотом и полимером получают кольцеобразные наноструктуры [57]. Размер ядра, толщину оболочки и их разделение можно контролировать, меняя условия эксперимента.

Для частиц золота, палладия и платины описано получение пустотных наноструктур с четко определенными внутренними размерами и толщиной стенок, которые имеют контролируемую пористость поверхности. Осуществлен также синтез нанотруб с многократными слоями из золота и серебра.

Получение нанокорлец, состоящих из ядра, которое содержит сплав  $\text{Au-Ag}$  и оболочку из того же сплава, описано в работе [58]. В этой же работе приведен синтез наноразмерных «матрешек» — структур, в которых неоднократно повторяется процесс получения нанооболочки/нанотрубки на основе сплава  $\text{Au-Ag}$ . В процессе использованы наночастицы серебра как начальные темплаты и последующие безэлектронные реакции замещения между серебром и  $\text{HAuCl}_4$ . Полученные наносистемы проявляют интересные оптические свойства с хорошо разделенными полосами поглощения, одна из которых относится к сплаву ядра  $\text{Au-Ag}$ , а другая — к сплаву оболочки  $\text{Au-Ag}$ .

### 5.6. Подгруппа бора и мышьяка

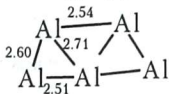
В подгруппу бора входят элементы В, Al, Ga, In, Tl. Наиболее подробно экспериментально и теоретически из них исследован алюминий. Широкое развитие расчетных методов анализа кластеров металлов связано с тем, что безлигандные кластеры металлов не удается получать в больших количествах для проведения экспериментальных исследований. Кроме того, небольшие частицы, как правило, нестабильны.

Детальный теоретический анализ частиц алюминия проведен в работе [59]. Методами теории функционала плотности исследованы нейтральные и заряженные частицы  $Al_n$  ( $n \leq 15$ ). Для кластеров алюминия изучено влияние размера на энергию связывания, относительную стабильность, каналы фрагментации частиц, ионизационный потенциал, вертикальное и адиабатическое сродство к электрону. Найдено, что для частиц, содержащих менее шести атомов, характерна двумерная структура, а для частиц, включающих более шести атомов, — трехмерная. Изменение геометрии сопровождается и соответствующей трансформацией электронной структуры, отражающейся в концентрации S- и P-электронов на ВЗМО. Энергия связывания изменяется монотонно с увеличением размера частицы, но  $Al_7$ ,  $Al_7^+$ ,  $Al_7^-$ ,  $Al_{11}^-$ ,  $Al_{13}^-$  имеют большую стабильность по сравнению со своими соседями. По мнению авторов работы [59], это, вероятно, обусловлено существованием смешанных валентных состояний. Для частиц с числом атомов меньше 7 характерно одновалентное, а для частиц, где число атомов больше 7, — трехвалентное состояние алюминия.

Найдено, что ширина запрещенной зоны составляет 1,5 эВ для аниона  $Al_{13}$  и много больше — 0,3 и 0,4 эВ — для частиц  $Al_{12}$  и  $Al_{14}$  соответственно. Число 13 является менее магическим для нейтрального и положительно заряженного кластера. Другой магический кластер —  $Al_7$ , но только если он заряжен положительно. Вычисленная ширина запрещенной зоны равна 1,6; 0,4 и 0,45 эВ для частиц  $Al_7^+$ ,  $Al_6^+$  и  $Al_8^+$  соответственно.

Исследована и серия частиц, включающая пять атомов. Наиболее подробно изучены кластеры  $Al_5^-$ ,  $Al_5$  [60]. Были использованы квантово-химические расчеты уровня  $MP2/6-311 + G^*$  и гибридный метод, включающий методы Хартри—Фока и функционала плотности

в комбинации с фотоэлектронным спектром аниона  $Al_5^-$ . Найдено, что экспериментальные и расчетные данные лучше всего согласуются в плоской структуре  $C_{2v}$ . Анализ электронной структуры и молекулярных орбиталей кластеров привел к выводу, что возникновение плоских и пятичленных структур обусловлено четырехцентровыми периферическими связями. Для кластеров  $Al_5^-$ ,  $Al_5$  оптимальное согласие с экспериментом дает структура



(длины связей приведены в ангстремах). По мнению авторов работы [60], причины планарности подобных структур нуждаются в дополнительном исследовании.

Для алюминия изучены реакции его кластерных ионов  $Al_n^+$  с дейтерием [61]. Обнаружены и химические реакции, и образование метастабильных аддуктов. Образование метастабильных частиц связано с отсутствием стабилизирующих столкновений. Энергия активации образования аддуктов возрастает с увеличением размера кластера и проявляет колебания в зависимости от четности и нечетности кластера. Большие  $E_{акт}$  имеют нечетные кластеры. Уменьшение  $E_{акт}$  для кластеров с четным числом атомов, вероятно, может быть связано с уменьшением отталкивания в переходном состоянии из-за присутствия неспаренного электрона на высшей занятой молекулярной орбитали. Приведем основные продукты химической реакции: для небольших кластеров это  $Al_{n-1}D^+$ ,  $Al_{n-2}^+$  и  $Al^+$ , для больших кластеров  $Al_nD^+$  и  $Al_{n-1}D^+$ .

Анализ влияния размера частицы и энергии столкновений приводит для реакций  $Al_n$  с кислородом к следующим выводам.

1. Сечение реакций увеличивается с размером частицы, и хемосорбция  $O_2$  на кластерах сопровождается быстрой потерей двух молекул  $Al_2O_3$ . Остающиеся частицы  $Al_{n-4}^+$  обладают достаточным избытком энергии, чтобы выделить один или несколько атомов алюминия.
2. Нейтральные  $Al_n$  и заряженные частицы по-разному реагируют с  $O_2$ . Нейтральный аддукт  $Al_nO_2$  может быть просто кластером алюминия со свободно связанным кислородом.

Много внимания уделяется и соединениям галлия с мышьяком, на основе которых создаются полупроводниковые приборы. Алюминий также активно используется для получения тонких пленок.

Реакционная способность частиц, включающих различное число атомов металлов, исследуется и в направлении определения реакционной способности наиболее активных кластеров в зависимости от природы взаимодействующих молекул. В табл. 19 приведена относительная реакционная способность частиц алюминия  $Al_n$  ( $n = 1-30$ ) с молекулами различных веществ [62]. Частицы алюминия получали лазерным испарением, продукты анализировали на времяпролетном масс-спектрометре. Реакционная способность частиц алюминия изменяется в ряду  $O_2 > CH_3OH > CO > D_2O > D_2$ . Метан не реагирует ни с одной из частиц алюминия. Считается, что все реакции представляют собой хемосорбцию молекул, и их активность рассмотрена на основе изменения энергии взаимодействия молекулярных орбиталей. Основная идея работы состоит в промотировании электрона от кластера металла на антисвязывающую орбиталь присоединяемой молекулы. Объяснение реакционной способности частиц разных размеров связано с реакциями роста кластеров типа  $Al_n + Al \rightarrow Al_{n+1}$  или  $Al_n + Al_2 \rightarrow Al_{n+2}$ . Подобные реакции могут превращать активные частицы в неактивные и, наоборот, неактивные в активные.

Таблица 19

**Реакционная способность частиц алюминия  
с разными молекулами**

| Молекула | Относительная реакционная способность | Наиболее активные кластеры       | Продукт реакции                                 |
|----------|---------------------------------------|----------------------------------|---|
| $CH_4$   | Не реагирует                          | —                                | —   |
| $D_2$    | 4                                     | $Al_6$                           | $Al_n D_2$ ( $6 \leq n \leq 15$ )               |
| $D_2O$   | 200                                   | $Al_{10}, Al_{17-20}$            | $Al_n (D_2O)_y$ ( $n \geq 8, y = 1-3$ )         |
| $CO$     | 400                                   | $Al_6$                           | —   |
| $CH_3OH$ | 2000                                  | $Al_{10}, Al_{16-17}$            | $Al_n (CH_3OH)_y$ ( $n \geq 3, y = 1-2$ )       |
| $O_2$    | 6000                                  | $Al_2, Al, Al_n$<br>( $n > 25$ ) | $Al_2O_3, Al_n (O_2)_y$ ( $n \geq 7, y = 1-2$ ) |

Для получения частиц алюминия использован конденсационный метод, разработанный в конце 50-х гг. в Институте химической физики АН СССР. Усовершенствованный вариант метода, названный левитационно-струйным, основан на бесконтактном удерживании и нагреве испаряющейся капли металла полем высокочастотного индуктора в потоке инертного газа. Метод позволяет, изменяя давление инертного газа и скорость его потока, регулировать размер получаемых наночастиц металла. Огромным преимуществом является также отсутствие контакта капли с какими-либо примесями, благодаря чему наночастицы металла не содержат лишних загрязнений.

Синтезированные левитационно-струйным методом частицы алюминия со средним размером 5,6; 37 и 100 нм исследованы в процессах адсорбции и реакций с обычной и дейтерированной водой, оксидами углерода, парами уксусной кислоты, гексаметилдисилозаном и акриловой кислотой [63]. Адсорбция паров воды проводилась при комнатной температуре, десорбцию изучали в режиме линейного температурного программирования, продукты реакции определяли масс-спектральным анализом. Найдено, что частицы меньших размеров имеют более широкое распределение по энергии поверхностных активных центров. Адсорбция воды на свежую поверхность происходит с образованием сильной химической связи и не зависит от среднего размера частиц. Один цикл адсорбция – десорбция приводит к полной гибели активных центров адсорбции воды.

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



Обнаружено, что частицы размером 6 нм имеют дополнительные активные центры и образуют более сильные связи с адсорбированными молекулами, которые не препятствуют взаимодействию поверхности наночастиц алюминия с парами воды и атмосферным кислородом.

Подгруппа мышьяка включает элементы As, Sb и Bi, которые образуют нанополупроводники. При испарении из ячейки Кнудсена некоторых металлов и их смесей был идентифицирован ряд интер-

металлических полярных соединений, например  $Cs_2Sb_2$ ,  $Cs_2Sb_4$ . Образуются также  $Cs_6Sb_4$ ,  $Cs_6Sb_4Bi$ ,  $Cs_6Sb_2Bi_2$ ,  $Cs_2Sn_2Sb_3$ ,  $CsInSb_3$ . Предполагается, что предшественниками соединений, содержащих цезий и сурьму, являются атомы Cs и молекулы  $Sb_2$  и  $Sb_4$ . (Аналогичным образом синтезированы  $Na_2Te_2$ ,  $Na_2Te_3$ ,  $Ce_2Te_2$ ,  $Ce_2Te_3$  [3].)

В газовой фазе получены также частицы  $In_xP_y$ , содержащие 5–14 атомов [64]. Нечетные кластеры по сравнению с четными более сильно поглощают свет. Энергия возбуждения изменяется от 0,84 до 1,84 эВ. Четные кластеры более распространены, чем нечетные, и имеют более высокую энергию диссоциации. Считается, что четные кластеры имеют закрытую оболочку и синглетное основное состояние, а нечетные — открытое мультиплетное основное состояние. Интересно, что адсорбционные спектры поглощения кластеров сравнимы со спектрами контактного полупроводника.

Нитрид индия привлекает внимание как перспективный материал в оптоэлектронике. Методом CVD из смеси  $In_2O_3$ , In и  $NH_3$  на Si/SiO<sub>2</sub>, покрытом слоем золота толщиной 20 нм, получены нанопроволоки InN диаметром 15–30 нм [65].

### 5.7. Ансамбли с участием наночастиц

В различных вариантах синтеза наночастиц металлов методами конденсации процесс начинается с формирования наночастиц из отдельных атомов металла, и его можно рассматривать как самосборку или самоорганизацию атомов с образованием ансамблей. Самоорганизацию определяют как набор пересекающихся многокомпонентных процессов самоассоциации. Это сложный самопроизвольный процесс, ведущий к возникновению порядка в пространстве и/или во времени [66] и даже к появлению различных размерных эффектов. Он включает структурный и динамический порядок равновесных и неравновесных структур.

Применительно к наночастицам металлов принято рассматривать ансамбли как самих частиц, так и стабилизирующих защитных слоев. Особое внимание уделяется влиянию на процессы самоорганизации химической природы стабилизирующих соединений.

Достаточно общий подход к процессам управления самоорганизацией ансамблей из наночастиц металлов и композитных материалов из углеродистых нанотрубок и металлов предложен в работе [67].



Основная идея авторов состоит в использовании в качестве посредника молекулярных пленок из сильно разветвленных тиоэфиров типа  $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{CH}_2\text{SMe})_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ), а в качестве темплата — тетраалкиламмония бромида [67]. На примере частиц золота размером от 4,8 до 6,4 нм, покрытых монослоем тетраалкиламмонийбромида, показано, что посредник обеспечивает координационные, а темплат — геометрические особенности получаемой ассамблеи. Изменяя соотношения посредника и темплата, удается управлять размером и формой частиц в создаваемых ансамблях.

Многие разделы нанотехнологии используют материалы, основанные на наночастицах. Таким образом, реализуется способность наночастиц связываться в ансамбли контролируемого размера и формы, которые обеспечиваются особыми межчастичными взаимодействиями. Проблемам получения наночастиц различного размера и формы, а также особенностям их организации и самоорганизации уделяется большое внимание.

Различные применения наночастиц металлов и полупроводников в значительной степени определяются химическими свойствами их поверхности. Для частиц с размером менее 2 нм более половины атомов локализованы на поверхности и влияют на поведение нанокристалла. Нескомпенсированные поверхностные атомы могут действовать как своеобразные ловушки, например, для фотогенерации носителей зарядов, и в случае полупроводников могут уменьшать эффективность эмиссии.

Изменение природы лигандов, взаимодействующих с наночастицей, позволяет управлять ее получением, стабилизацией и химической активностью. Поверхностные лиганды предохраняют индивидуальные наночастицы от агрегации. В то же время они могут обеспечить дисперсию нанокристаллов в различных растворителях, что особенно важно для биологических меток в водных растворах. Поверхностные лиганды, содержащие функциональные группы, могут способствовать взаимодействию с наночастицей других молекул или макромолекул и созданию новых гибридных материалов. Найдено, что во многих случаях тиолы с одной или двумя тиольными группами или комбинации из нескольких лигандов определяют размерные и функциональные особенности наночастиц. В то же время в случае наночастиц CdSe тиолы, покрывающие частицу, легко фотоокисляются, образуя дисульфиды, ведущие к осаждению кристаллов [68].

Процессы организации и самоорганизации наночастиц наиболее широко исследуют на примере частиц серебра и золота.

Размер частиц золота влияет на процессы самоорганизации стабилизирующих додекантиолов. Конформация алкильных цепей тиолов более упорядочена на крупных частицах. Характер упаковки изменяется с размера 4,4 нм. На частицах большего размера формируется двумерный слой, а для частиц меньшего размера наблюдают элементы трехмерной упаковки.

Методология получения материалов, основанная на использовании «кирпичей и связующих», была предложена в работе [69]. Сцепление между полимером и частицами золота, связанными с тимином как протектором, достигалось за счет образования водородных связей. Установлено, что процесс самоассоциации в агрегаты, их размер и морфология контролировались температурой. Из исходных наночастиц золота размером 2 нм при температуре 23 °С формировались сферические агрегаты размером  $97 \pm 17$  нм, а при температуре -20 °С — сферические агрегаты диаметром 0,5–1 мкм, в свою очередь состоявшие из более мелких агрегатов как отдельных субъединиц. При температуре 10 °С из сферических наночастиц образовывалась вытянутая цепочка длиной около 50 нм. Подобные процессы самоассоциации исследовали методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Предполагалось, что образование несферических агрегатов при 10 °С является промежуточной стадией в процессе формирования более крупных ансамблей при -20 °С, так что эти агрегаты могут быть использованы в качестве предшественников наноразмерных ассоциатов других форм и размеров.

Самоассоциацию стержневидных частиц золота диаметром 12 нм и длиной 50–60 нм изучали методом электронной микроскопии высокого разрешения [70]. Подбирая концентрацию этих наночастиц, дисперсию их распределения, условия испарения растворителя, ионную силу и концентрацию ПАВ, путем электролиза можно получать одно-, двух- и трехмерные структуры. В качестве растворимого в воде электролита использовали смесь гексадецилтриметиламмонийбромид и тетраоктиламмонийбромид, причем последний обуславливал образование частиц цилиндрической формы, а соотношение двух ПАВ определяло отношение диаметра к длине получаемых наностержней золота. Электролиз проводили в течение 4,5 минуты.

Наностержни золота формировались на частично погруженной в раствор медной сетке на линии контакта раствора и сетки. По мнению авторов статьи [70], в процессе дальнейшей самоассоциации стержней наиболее важны два фактора: конвективный перенос частиц из раствора к тонкой пленке, вызываемый испарением воды, и взаимодействие между частицами в пленке, приводящее к образованию различных структур [70]. Одна из возможных причин, обуславливающих параллельное расположение частиц стержнеобразной формы, связана с капиллярными силами, действующими между параллельно расположенными стержнями, хотя для объяснения наблюдаемой анизотропии ансамбля, по мнению авторов работы, необходим более детальный теоретический анализ.

В процессе самоассоциации наночастиц возникает не только трансляционное, но и ориентационное упорядочение. Ориентационный порядок характерен для частиц с хорошо определенной формой. Методом электронной микроскопии высокого разрешения исследованы структурные изменения наноразмерных стержней золота после воздействия фемто- и наносекундных лазерных импульсов. Энергия импульсов была ниже необходимой для плавления стержней золота, но достаточной для начала процессов деформации, приводящих к изменению их формы: наблюдалось превращение из наностержней в наносферы. Данные статистического анализа распределения по размерам и форме наностержней до и после воздействия лазером приведены в работе [71].

В связи с проблемой создания новых электронных наноприборов внимание исследователей привлекает задача синтеза наночастиц, защищенных монослоями протекторов. Разработаны методы получения подобных слоев на частицах золота с использованием растворов гексантиолов и гександитиолов в органических [72] и водных средах [73].

Стабильные пленки золота, состоящие из частиц размером  $\approx 4$  нм, получены взаимодействием низкомолекулярных ( $M \leq 4000$ ) полимеров, таких, как полиэтиленмин или поли-L-лизин, с частицами золота, покрытыми карбоновыми кислотами. Обнаружено, что морфология пленок зависит от природы кислоты, покрывающей частицы золота. Использование меркаптододекановой и меркаптоянтарной карбоновых кислот приводит к образованию более упорядоченных пленок.

Тонкие пористые пленки золота на стеклянных подложках получены при использовании коллоидных кристаллов в качестве темплатов. Пленки изучены методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и применены в качестве модельного соединения в комбинационном рассеянии.

Микроструктура, смачиваемость и термическая стабильность самоорганизующихся монослоев частично фторированных алкантиолов типа  $F(CF_2)_{10}(CH_2)_nSH$  ( $n = 2, 6, 11, 17$  и  $33$ ) изучены на частицах золота в работе [74]. Введение фторуглеродных цепей в качестве концевых групп в алкантиолы увеличивает стабильность самоорганизующихся монослоев. Монослой нефторированных алкантиолов на золоте теряет свою упорядоченность при температуре около  $100^\circ C$ . Фторированные соединения с числом метиленовых звеньев в цепи  $n = 11, 17$  и  $33$  образуют хорошо упорядоченные монослои, при меньшем числе звеньев степень порядка уменьшается. Смачиваемость монослоев также зависит от числа метиленовых звеньев. Термическая стабильность самоорганизованных монослоев возрастает с увеличением  $n$ , и для  $n = 33$  полученные монослойные пленки стабильны на воздухе при температуре  $150^\circ C$  в течение часа.

Изучено влияние природы субстрата на морфологию двух- и трехмерных сверхрешеток, образованных покрытыми додекантиолом нанокристаллами сульфида серебра размером  $5,8$  нм. В качестве субстратов использовались ориентированный пиролитический графит и дисульфид молибдена. Процесс самоассоциации контролировали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и АСМ. Установлено, что самоорганизация в сверхрешетки зависит от природы субстрата и определяется вандерваальсовыми взаимодействиями частица — частица и частица — субстрат.

Самоорганизованные монослои 4'-гидрокси-4-меркаптобифенила, 4-(4-меркаптофенил)пиридина и их смесей с 4'-метил-4-меркаптобифенилом получены на поверхности золота и использованы как темплаты для выращивания кристаллов глицина. Морфология полученных кристаллов глицина зависит от свойств используемых поверхностей и определяется водородными связями между молекулами глицина в возникающем слое и функциональными группами на поверхности самоорганизующихся монослоев. При этом считается, что взаимодействие за счет водородных связей между группами  $CO_2^-$  и  $NH_3^+$  глицина и гидроксильной группой на поверхности монослоя,

состоящего из молекул  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$ , сильнее, чем взаимодействие между группой  $\text{NH}_3^+$  глицина и атомом азота пиридина на поверхности монослоя из молекул  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$ .

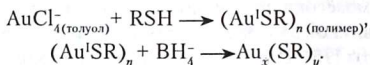
Для изучения самоассоциации монослоев различных веществ на наноразмерных частицах и пленках металлов, как правило, используют рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, эллипсометрию, сканирующую электронную микроскопию и дифракционные методы. Успешное применение электронной спектроскопии для исследования самоассоциации монослоев металлопорфиринов и металлофталоцианинов на ультратонких пленках золота осуществлено авторами работы [75]. Пленки золота на слюде толщиной 1,3–10 нм получали с помощью высоковакуумного испарителя при низких температурах. Скорость осаждения изменяли в пределах 0,2–0,4 Å/с. Пленки отжигали при температуре 250 °С в течение 2,5–4 часов и изучали с применением сканирующего силового микроскопа, электронной спектроскопии и рентгенографии. Найдено, что на поверхности слюды образуются отдельные структурированные островки, размер и оптические свойства которых контролируются условиями испарения и последующего отжига. На электронных спектрах таких пленок наблюдается пик поверхностного плазмона золота, длина волны которого сдвигается от 606 до 530 нм при уменьшении толщины пленки от 10 до 1,3 нм. Данные по кинетике оптического поглощения использованы для полуколичественной оценки характера связывания, химических и структурных свойств монослоев. Показано, что поглощение в области полосы поверхностного плазмона золота, вызываемое ассоциацией молекул, может быть использовано для дозиметрии молекул, не содержащих нехромофорные группы.

В качестве темплат для самоорганизации используются не только соли АОТ, но и его производные с другими металлами. Для правильной интерпретации влияния темплат на процессы самоассоциации частиц металлов необходимо знать фазовые диаграммы таких систем. На примере использования в качестве темплат системы  $\text{Cu}(\text{АОТ})_2$  — изооктан — вода показано, что нанокристаллическая форма частиц может сильно изменяться под влиянием небольших концентраций различных солей [76].

В настоящее время при получении наночастиц металлов и их стабилизации особый интерес представляет разработка методов, обеспечивающих синтез частиц определенного, контролируемого размера.

В этом направлении большинство работ посвящено применению тиолатов и получению наночастиц золота. Использование монослоев алкантиолов обеспечивает синтез частиц золота стабильных как в растворе, так и в сухом виде. В свою очередь, это расширяет возможности химических превращений путем введения новых функциональных групп.

Образование наночастиц золота и возникновение защитного слоя при применении алкантиолов происходят в две стадии [77]:



Данные реакции сочетают процессы нуклеации и пассивации. При этом увеличение мольного отношения  $\text{RSH} : \text{Au}$  и скорости присоединения восстановителя приводит к формированию частиц с металлическими ядрами меньших размеров. Кратковременная остановка реакции вызывает образование более толстых покрытий при очень малых ( $< 2$  нм) размерах ядра.

Исследована динамика роста ядра золота в присутствии многослойных защитных покрытий [77]. Применение просвечивающей электронной микроскопии позволило изучить процесс медленного изменения размера ядра частицы золота, следующего за активной начальной стадией реакции. Например, найдено, что при использовании в качестве стабилизирующего покрытия гексантиола размер ядра частицы из атомов золота увеличивается до 3 нм в течение первых 60-часов реакции, после чего стабилизируется. Понимание механизма роста и отжига наночастиц даст возможность усовершенствовать методы получения более мелких и монодисперсных частиц.

### *Контрольные задания*

1. Охарактеризуйте преимущества низких температур при изучении реакций с участием частиц металлов.
2. Охарактеризуйте особенности метода матричной изоляции и требования к матрицам.
3. Что такое нанореакторы?
4. Почему частицы магния пользуются особым вниманием исследователей? Приведите примеры.

5. Объясните особенности реакций и активности частиц магния и кальция с моногалогенматенами.
6. Приведите примеры реакций с участием нанокристаллов оксида магния.
7. Охарактеризуйте особенности реакций частиц ниобия с различными молекулами.
8. Объясните особенности размерного эффекта в кинетике реакций частиц ниобия с дейтерием и азотом.
9. Приведите примеры размерных эффектов с участием частиц вольфрама и ванадия.
10. Приведите примеры реакций немонотонной зависимости от числа атомов железа.
11. Охарактеризуйте особенности процесса получения сольватированных частиц металлов.
12. Приведите примеры реакций с участием наночастиц кобальта.
13. Охарактеризуйте особенности получения биметаллических частиц FePt.
14. Охарактеризуйте специфику реакций заряженных и нейтральных частиц меди.
15. Что такое пересольватация частиц металла? Приведите примеры.
16. Приведите примеры получения частиц разной формы.
17. Приведите примеры и проанализируйте особенности реакций с участием частиц алюминия.
18. Приведите примеры реакций с участием четных и нечетных частиц.
19. Охарактеризуйте самоорганизацию частиц и стабилизирующих лигандов. Приведите примеры.
20. Приведите примеры и объясните процессы самоорганизации сферических и стержнеобразных частиц.
21. Сформулируйте условия, влияющие на самоорганизацию наночастиц.
22. Перечислите и охарактеризуйте методы исследования самоорганизации наночастиц.

# Глава 6

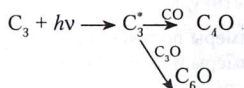
## Группа углерода

Значение углерода в нанохимии, связанное с открытием фуллеренов и нанотрубок, очень велико, поэтому элементам группы углерода посвящена отдельная глава. Кроме того, здесь будут рассмотрены частицы кремния.

### 6.1. Маленькие частицы углерода и кремния

В матрицах пары углерода при взаимодействии с оксидом углерода дают  $C_4O$  и  $C_6O$ , молекулы которых находятся в триплетном состоянии [1]. Они были исследованы методом ЭПР и идентифицированы с использованием меченых углерода  $^{13}C$  и кислорода  $^{17}O$ . Считается, что молекулы имеют линейную структуру.

Обнаружено, что молекулы  $C_4O$  и  $C_6O$  образуются только под влиянием света, т. е. с  $CO$  или  $C_3O$  реагируют лишь молекулы  $C_3$  в возбужденном состоянии:



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

Наряду с кластерами углерода получены и кластеры кремния. Кластеры  $Si_n^+$  хемосорбировали аммиак со скоростями, различающимися на три порядка. Частицы кремния, где  $n = 21, 25, 33, 39$  и  $45$ , малоактивны, в то время как кластер  $Si_{43}$  оказался наиболее активным [2]. Предполагается, что для некоторых кластеров может образовываться несколько структурных изомеров. Низкая активность частиц  $Si_{39}$ ,  $Si_{45}$  связана с тем, что они имеют стабильные кристаллические образования. Проведено исследование хемосорбции аммиака и на кластерных ионах кремния  $Si_n^+$  ( $n < 70$ ) [3]. При комнатной температуре практически все кластеры реагируют со скоростью, близкой к скорости столкновений. При температуре 400 К устанавливается равновесие и достигается энергия связывания аммиака около 1 эВ,



что, по-видимому, указывает на молекулярную адсорбцию. При высоких температурах происходит диссоциативная хемосорбция. Интересно, что при температуре 700 К вероятность прилипания аммиака к кластерным ионам была на 2–4 порядка меньше, чем к компактному кремнию.

В газовой фазе реакции кластеров кремния  $\text{Si}_n^+$  ( $n = 10-65$ ) с водой приводят к образованию серии аддуктов  $\text{Si}_n(\text{D}_2\text{O})_m^+$  [4]. Значительные изменения в реакционной способности наблюдались для кластеров кремния, содержащих меньше 40 атомов. Кластеры  $\text{Si}_n^+$  с  $n = 11, 13, 14, 19$  и  $23$  оказались малореакционными. Большие кластеры также были менее активны, чем компактный кремний. Эти данные предполагают возможность двухстадийного процесса. За быстрым первичным образованием аддукта следует медленная перегруппировка в более сильно связанную частицу.

Аналогичные результаты получены и для реакции кислорода с кластерами кремния  $\text{Si}_n^+$ , т. е. и здесь кластеры менее активны, чем компактный кремний. Небольшие кластеры при взаимодействии с кислородом дают  $\text{Si}_{n-2}^+$  и две дополнительные молекулы оксида кремния. Большие кластеры образуют аддукты типа  $\text{Si}_n\text{O}_2^+$ . Граница между двумя направлениями реакции находится в области кластеров, содержащих от 29 до 36 атомов кремния. Вероятно, опять имеет место двухстадийный процесс, при этом молекулярная хемосорбция сопровождается медленной диссоциативной хемосорбцией.

Чтобы объяснить низкую активность кластеров по сравнению с компактным кремнием, предположили наличие более активных мест в компактном кремнии по сравнению с его кластерами. Следовательно, кластеры еще обладают плотно упакованными структурами с несколькими обособленными связями, и такие структуры имеют больше сходства с закрытыми ядрами, чем поверхность компактного кремния. Эти особенности позволяют предполагать, что кластеры кремния похожи на фуллерены. Вероятно, только углерод и кремний в отличие от большинства элементов ведут себя необычно, когда кластеры менее активны, чем поверхности компактных элементов.

## 6.2. Фуллерены

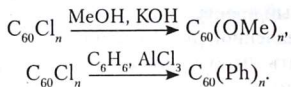
В настоящее время много внимания уделяется фуллеренам, открытым в середине 80-х гг. XX в. Им посвящено большое количество книг и обзоров, ссылки на которые можно найти, например, в работе [5].

Классическим считается фуллерен, содержащий 60 атомов углерода. Он представляет собой сферическую структуру, на поверхности которой шестичленные кольца связаны между собой пятичленными циклами. Не вдаваясь в детальное рассмотрение физико-химических свойств фуллеренов, приведем лишь отдельные примеры из химии этих соединений.

При комнатной температуре фуллерены  $C_{40}$ – $C_{80}$  не реагируют с такими активными молекулами, как оксид азота, кислород, оксид серы. Тем не менее ряд новых химических реакций с фуллеренами был обнаружен.

Получен и охарактеризован простейший фуллерен с водородом  $C_{60}H_2$ . Синтезированы галогенпроизводные фуллеренов. Прямым присоединением фтора получена серия  $C_{60}F_x$  и  $C_{70}F_y$ , где  $x \leq 48$ , а  $y \leq 56$ . Фторирование фуллеренов проанализировано в обзоре [6]. Проведены хлорирование и бромирование фуллеренов. Хлорирование осуществляют в нагретых до 250 °С трубках. Как правило, присоединяются 24 атома хлора. При температуре 400 °С полихлорфуллерены дехлорируются в исходный фуллерен.

Хлор фуллерена можно заместить. Например, осуществлены реакции



Химия фуллеренов обширна и многообразна, поэтому упомянем еще о двух аспектах. Осуществлено внедрение  $C_{60}$  в полимер, как ковалентно-связанное соединение. Это реакция с ксилиленовым бирадикалом. Полимер нерастворим, имеет сетчатую структуру с отношением ксилена к  $C_{60}$  как 3,4 : 1.

Проведено внедрение частиц металлов в фуллерены. Для подобных частиц предложена соответствующая символика: для атомов металла внутри фуллерена  $M@C_n$ , а для атомов металла снаружи —  $MC_{60}$ . В настоящее время в фуллерены включено большое число атомов различных металлов. Первое получение таких частиц было основано на лазерном испарении смесей солей лантана и графита. В высокотемпературной плазме ионы лантана восстанавливались до атома и включались в клетку фуллерена во время ее формирования.

Получен и ряд аддуктов фуллерена с металлами типа  $M_xC_{60}$ . Интерес к этим соединениям связан с тем, что одно из первых соединений  $K_xC_{60}$  обладало сверхпроводимостью. Для соединения  $K_3C_{60}$  сверхпроводимость наблюдали при температуре 19,3 К, а для пленки  $Cs_xRb_yC_{60}$  — 33 К. Сделан вывод, что сверхпроводимость подобных соединений определяется плотностью состояния уровня Ферми. Другая интерпретация явления основана на опытах с  $Ca_xC_{60}$ ,  $Sr_xC_{60}$ ,  $K_6C_{60}$ ,  $Ca_3C_{60}$  и связана с передачей электрона от металла к фуллерену [7].

На основе фуллеренов созданы не только соединения, обладающие сверхпроводимостью, но и вещества, по объемному модулю упругости и твердости превосходящие алмазы [8]. Сверхтвердые материалы синтезировали из фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  при давлении до 13 ГПа и температуре до 1600 °С.

Наряду с введением металлов в полость фуллерена  $C_{60}$  при высоких температуре (650 °С) и давлении (3000 атм) осуществлено внедрение инертных газов и небольших молекул [9]. Разработан ряд химических методов открытия в фуллеренах различных по размеру окон. Получение открытых фуллеренов позволило на примере гелия не только измерить скорость его выделения, но и определить энергию активации реакции и константу равновесия процесса введения и выведения гелия [10]. Энергия активации выделения гелия из фуллерена, модифицированного по методике работы, равна 22,8 ккал/моль. В интервале температур 50–60 °С константа равновесия слабо зависит от температуры, что свидетельствует о небольшой энергии связывания гелия с фуллереном и об эквивалентности барьера входа и выхода  $He^3$  в модифицированный фуллерен. Предполагается, что энергия активации зависит от размеров окна в фуллерене.

На примере фуллеренов с частицами металла внутри клетки  $M@C_{82}$  ( $M = Y, La, Ce$ ) проведено сравнение реакционной способности катионов и анионов [11]. Частицы  $M@C_{82}$  получали испарением в дуге, окисление и восстановление проводили в растворе 1,2-дихлорбензола, в качестве реагента для изучения химической активности использовали 1,1,2,2-тетракис(2,4,6-триметилфенил)-1,2-дисилян. Установлено, что положительно заряженные фуллерены типа  $[M@C_{82}]^+$  легко реагируют с дисилираном, а отрицательно заряженные типа  $[M@C_{82}]^-$  в эту реакцию не вступают. Различие в реакционной способности связано с электрофильностью металлфуллерена,

и по отношению к дисилирану она увеличивается окислением и уменьшается восстановлением, т. е. реактивностью  $M@C_{82}$  можно управлять путем ионизации фуллерена.

### 6.3. Углеродные нанотрубки

Открытие фуллеренов явилось существенным вкладом в развитие нанохимии неметаллов. В настоящее время, после открытия нанотрубок, считается, что с ними будет связан переход к реальным нанотехнологиям [12]. Методы получения углеродистых нанотрубок, их строение и физико-химические свойства подробно рассмотрены в работах [13, 14].

Однослойные и многослойные коаксиальные нанотрубки образуются в результате свертывания полос плоских атомных сеток графита в бесшовные цилиндры. Внутренний диаметр углеродистых нанотрубок может изменяться от 0,4 до нескольких нанометров, а в объем внутренней полости могут входить другие вещества. Однослойные трубки содержат меньше дефектов, а после высокотемпературного отжига в инертной атмосфере можно получить и бездефектные трубки. Тип строения трубки влияет на ее химические, электронные и механические свойства. Индивидуальные трубки агрегируют с образованием различных типов сростков, в которых имеется щель.

Не останавливаясь на деталях получения углеродистых нанотрубок, отметим только динамику их синтеза. Вначале основным методом было испарение графита в горящей электрической дуге в потоке инертного газа. Он продолжает активно использоваться и в настоящее время. Подобным способом в присутствии  $SeO_2$  и наноразмерного никеля получены однослойные углеродистые нанотрубки диаметром 0,79 нм. Дугу заменило испарение графитовой мишени в нагретой печи сканирующим лучом лазера. Сегодня все более распространенным становится каталитический пиролиз метана, ацетилена и оксида углерода [14]. Нанотрубки диаметром 20–60 нм получены при горении метана на проволоке Ni–Cr. Многослойные нанотрубки длиной 30–130 мкм с внутренним диаметром 10–200 нм синтезированы с высоким выходом пиролизом аэрозоля, приготовленного из раствора бензола с ферроценом при температуре 800–950 °С. Предлагаемый метод основан на использовании растворов углеводородов и катализаторов. Получение нанотрубок — трудно

контролируемый процесс, обычно он сопровождается образованием других форм углерода, от которых необходимо освободиться путем очистки.

Использование одностеночных углеродистых нанотрубок часто определяется равномерностью их распределения, иногда необходимо иметь трубки длиной 20–100 нм. Укорачивание и очистка свежеполученных трубок осуществляются в процессе окисления с участием азотной кислоты и ее смесей с другими окислителями ( $H_2SO_4$ ,  $KMnO_4$ ) [15]. При химическом окислении концы трубок, а нередко и боковые стенки покрываются группами, содержащими кислород. В процессе укорачивания трубок при химическом окислении необходимо контролировать возникновение различных дефектов и уменьшение массы обрабатываемого материала. Установлено, что использование раствора 4 : 1 (объем/объем 96 %  $H_2SO_4$  / 30 %  $H_2O_2$  — риганна solutions) позволяет при комнатных температурах укорачивать нанотрубки без создания новых дефектов на их стенках [16]. При температуре 70 °С отмечаются появление дефектов и селективное травление диаметра нанотрубок.

Термин «химия нанотрубок», по-видимому, впервые был использован в работе [17]. В настоящее время под этим термином подразумевают синтез, очистку и различные формы химического модифицирования внутренней и внешней поверхностей трубок. К химии нанотрубок можно также отнести внедрение других частиц в межтрубное пространство сростков, использование нанотрубок как матриц для получения различных материалов, включая адсорбенты, сенсоры и катализаторы.

Особенности строения углеродистых нанотрубок приводят к тому, что их химия отличается от химии и фуллеренов, и графита. Фуллерены имеют небольшой объем внутренней полости, в котором могут поместиться лишь несколько атомов других элементов, у углеродистых нанотрубок объем больше. Фуллерен может образовывать молекулярные кристаллы, графит — слоистый полимерный кристалл. Нанотрубки представляют промежуточное состояние. Однослойные трубки ближе к молекулам, многослойные — к углеродным волокнам. Отдельную трубку принято рассматривать как одномерный, а сросток трубок — как двумерный кристалл.

Химия углеродистых нанотрубок подробно рассмотрена в обзорах [18, 19].

## Заполнение внутренних полостей

Возможны два варианта заполнения углеродистых нанотрубок: в процессе синтеза и после получения трубок.

Для заполнения в процессе синтеза важны добавки веществ, предотвращающих закрытие канала трубки. К таким веществам относится, например, бор. Внутренние полости трубок удалось заполнить фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , подобные материалы представляют интерес как композиты. Интересно, что в продуктах лазерно-термического синтеза после их отжига в вакууме при температуре  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  обнаружены структуры типа наностручка [20]. В таких структурах диаметр трубки (1,4 нм) вдвое превышает диаметр молекулы  $C_{60}$  (0,7 нм), и молекулы фуллерена могут перемещаться и формировать пары.

Для заполнения полученных трубок необходимо раскрыть их концы, например, путем селективного окисления. Концы нанотрубок обычно закрыты 5- или 6-углеродными циклами, причем 5-членные циклы менее устойчивы к окислению. Окисление может быть проведено такими газообразными реагентами, как кислород, воздух, диоксид углерода. Можно использовать водные растворы. Раскрытие концов трубок происходит в концентрированной соляной кислоте. Возможна обработка и другими кислотами, наиболее часто используется азотная кислота. Механизм окисления окончательно не выяснен.

Заполнение внутренних полостей можно осуществлять в жидких средах, в частности, расплавленными оксидами различных металлов. При этом, если диаметр трубок менее 3 нм, образуется стекловидная, а не кристаллическая фаза. Интересные результаты получены при включении в нанотрубки расплава соли кристаллов йодистого калия [21]. В трубке диаметром 1,6 нм кристалл KI в сечении содержал всего 9 атомов и был сжат вдоль оси (001) на 0,695–0,705 нм по сравнению с компактным веществом. Координационные числа атомов сжатого кристалла составляли на гранях 5, а на ребрах 4. Доля таких атомов велика, поэтому различия в геометрии могут оказывать влияние на электронные свойства веществ, и типичные металлы могут превратиться в диэлектрики.

Вещества, вводимые в полости каналов углеродных нанотрубок, могут участвовать в различных химических реакциях. При термическом разложении оксидов и их восстановлении были получены

трубки, содержащие металлы, и осуществлено внутритрубное превращение оксида калия в его сульфид [22].

Заполнение внутренних полостей трубок также можно произвести путем химического осаждения из газовой фазы, используя, например, летучие соединения металлов.

### **Прививка функциональных групп. Трубки как матрицы**

Большой и важный раздел нанохимии углеродистых трубок посвящен получению различных функциональных групп на их боковых поверхностях. Реализация данного процесса возможна при длительной обработке трубок кислотами, при этом поведение однослойных нанотрубок зависит от способа их получения. С поверхности трубки функциональные группы можно удалить нагреванием при температуре выше 623 К.

Считается, что прямое протонирование одностеночных углеродных нанотрубок связано с образованием вокруг трубки оболочки из кислого слоя, который облегчает процесс последующего растворения трубки. Применение рентгенографии показало, что углеродистая нанотрубка может выполнять функции темплата для кристаллизации серной кислоты. Этот факт рассматривается как прямое доказательство ее протонирования.

Для использования углеродистых нанотрубок необходимо получить из них гомогенные дисперсии. Одностеночные трубки для этого оборачивают полимерами, например поливинилпирролидоном или поли(арилэтиниленом). Для растворения нанотрубок применяется также протонирование суперкислотами. При восстановлении однослойных трубок щелочными металлами образуются полиэлектролитные соли, растворимые в полярных растворителях типа диметилсульфоксида [23].

Присоединение функциональных групп к боковым поверхностям углеродистых трубок используют для придания различных функций зондам атомно-силовых микроскопов. Наилучшие результаты получаются при применении газов [24]. Схема процесса представлена на рис. 47. Используется разряд в среде  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  и смесей  $H_2$  и  $N_2$ . При модификации в атмосфере азота его атомы входят в состав гетероциклов кончика трубки. Модифицированные подобным образом зонды можно применять для изучения поверхности слоев с гидроксильными группами.

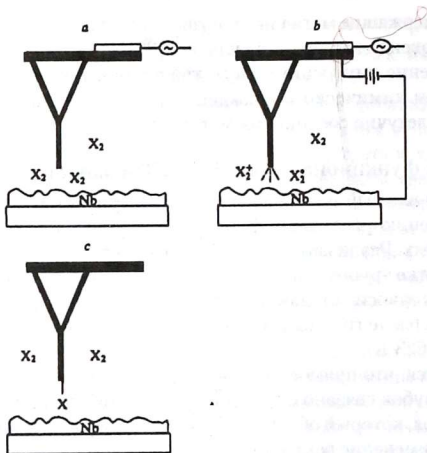
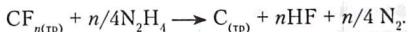


Рис. 47. Схема функционализации кантилевера АСМ: *a* — сканирование поверхности с напыленным ниобием колеблющимся зондом из нанотрубок в атмосфере газа  $X_2$ ; *b* — создание разряда между нанотрубкой и поверхностью; *c* — зонд с нанотрубкой, содержащей X

Для модификации боковых поверхностей трубки активно используют фторирование. Обнаружено, что фторирование углеродных трубок при температуре  $T \leq 325$  °C обратимо. При взаимодействии фторированных трубок с безводным гидразином атомы фтора удалялись, и первоначальная структура трубки восстанавливалась. Если фторирование проводили при температуре 400 °C, то структура не восстанавливалась. Частичное восстановление связано с реакцией:



При длительном, до семи суток, фторировании парами  $VgF_3$  многослойных трубок и наночастиц, полученных с использованием дуги, образуются частицы  $C_2F$  трубчатой или квазисферической формы [25]. С увеличением глубины фторирования диаметр трубок и межслоевые расстояния возрастают, и при достижении некоторой



критической глубины внешние слои разворачиваются, и образуются многослойные плоские частицы.

Применение углеродных нанотрубок в качестве матриц позволило получить частицы меди с узким распределением по размерам [26]. Исходные трубки с различным диаметром от 5–10 до 25–35 нм синтезировали каталитическим пиролизом метана. Изменяя концентрацию соли меди в водном растворе и отношение медь — трубка, получали после восстановления водородом либо наночастицы, либо нанопроволоки меди. Наименьший размер частиц меди (5–10 нм) достигался при низких концентрациях соли меди в растворе. Увеличение концентрации соли способствовало образованию нанопроволок меди диаметром от 100 нм до 5 мкм и длиной до сотен микрон.

### Внедрение атомов и молекул в многослойные трубки

Интеркалирование однослойных и многослойных трубок различно. В многослойных трубках интеркалируемые частицы располагаются между отдельными слоями, в однослойных — проникают в межтрубное пространство сростков.

Интеркалирование нанотрубок отличается от аналогичного процесса в фуллеренах. Фуллерены, например  $C_{60}$ , образуют комплексы с переносом заряда только с донорами электронов [5]. По данным спектроскопии комбинационного рассеивания и измерений проводимости, сростки однослойных трубок проявляют двойственность: они могут взаимодействовать и с донорами, и с акцепторами [27]. Кристаллические сростки однослойных трубок обнаруживают металлические свойства. В таких трубках наблюдается положительный температурный коэффициент. Внедрение брома или калия уменьшает сопротивление трубок при температуре 300 К в 30 раз и расширяет область положительного температурного коэффициента. Следовательно, трубки, легированные бромом или калием, можно отнести к синтетическим металлам [27].

Адсорбция газов нанотрубками может осуществляться на внешних и внутренних поверхностях, а также в межтрубном пространстве. Так, экспериментальное изучение адсорбции азота при температуре 77 К на многослойных трубках с мезопорами шириной  $4,0 \pm 0,8$  нм показало, что адсорбция имеет место на внутренней и внешней поверхностях трубки [28]. Причем на внешней поверхности адсорбируется в 5 раз больше частиц, чем на внутренней, и изотермы этих

процессов имеют различный вид. Адсорбция в мезопорах согласуется с классической теорией капиллярной конденсации, и вычисленный диаметр пор равен 4,5 нм. Некоторая специфика процесса связана с тем, что трубки открыты только с одного конца.

Сростки однослойных нанотрубок хорошо адсорбируют азот. Исходные неочищенные трубки имели внутреннюю удельную поверхность 233 м<sup>2</sup>/г, внешнюю — 143 м<sup>2</sup>/г. Обработка нанотрубок соляной и азотной кислотами увеличивала суммарную удельную поверхность и повышала адсорбционную емкость по бензолу и метанолу.

### *Контрольные задания*

1. Охарактеризуйте особенности химических реакций с участием фуллеренов.
2. Как получают нанотрубки? Какова химия нанотрубок?
3. Охарактеризуйте процессы заполнения нанотрубок.
4. Как осуществляют прививку функциональных групп к нанотрубкам?
5. Приведите примеры внедрения атомов и молекул в многослойные трубки.

## Глава 7

### *Размерные эффекты в нанохимии*

Изучение экспериментальных данных и реакций атомов, кластеров и наночастиц различных элементов периодической системы позволяет сформулировать следующее определение: размерные эффекты в химии — это явление, выражающееся в качественном изменении физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества, происходящее в интервале менее 100 атомно-молекулярных диаметров. Дальнейшие исследования по нанохимии дадут возможность уточнить предложенную дефиницию.

Сегодня уже доказано, что проявление размерных эффектов — одно из основных отличий нанохимии от химических превращений при обычных условиях проведения реакции.

Принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, и внешний. Внутренний связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате их самоорганизации ансамблей. Внешний эффект является размерно зависимым ответом на внешнее поле или действие сил, независимых от внутреннего эффекта.

Эксперименты с внутренним размерным эффектом направлены на решение проблем электронных и структурных свойств кластеров. К таковым относятся: химическая активность, потенциал ионизации, энергия связи между атомами в частице и между частицами, кристаллографическая структура. Температуру плавления и оптические свойства также можно рассматривать как функции размера частицы и ее геометрии. Зависимость пространственного расположения электронных уровней носит название квантового размерного эффекта.

#### *7.1. Модели реакций атомов металлов в матрицах*

Первое описание кластеров металлов в аргоновых матрицах стехиометрии  $M_x$  в зависимости от их размера было сделано на основе метода Монте-Карло. При сопоставлении с экспериментом было установлено, что агрегаты частиц металла образуются в матрице

в избытке, который в 10 и 1000 раз превышает прогнозируемые в статистических оценках [1].

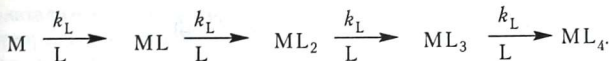
В системе последовательно-параллельных реакций взаимодействия атомов, димеров, тримеров и более сложных частиц металла с лигандами в низкотемпературных соконденсатах происходят сложные процессы. Атом металла и молекула лиганда, сталкиваясь с холодной поверхностью, некоторое время обладают подвижностью в верхнем слое соконденсата. В подвижном слое может существовать градиент температуры и концентрации. Предполагается, что подобные системы можно моделировать большим числом слоев от 1 до  $n$ , где первый слой — поверхность соконденсата. Замораживаясь, он становится вторым слоем, в котором атомы металла и лиганда теряют подвижность.

В первом приближении кинетику подобных диффузионно-контролируемых процессов можно описать двумя константами:  $k_M$  и  $k_L$  [1]. Рассматривали две модели — закалки и стационарного состояния. Для схемы металл (M) — лиганд (L) записывали систему дифференциальных уравнений, которая решалась численно. В модели закалки предполагается, что все реакции проходят за время  $\tau q$  и затем сразу замораживаются, т. е. константы скорости отдельных стадий заменяются одной неизменной средней константой скорости.

В модели стационарного состояния предполагается, что образец непрерывно осаждается и замораживается в течение длительного времени и возможно установление стационарного состояния в подвижной зоне, когда  $dL/dt = dM/dt = 0$ . В этом случае система дифференциальных уравнений модифицируется добавлением членов, учитывающих скорости конденсации и замораживания металла и лиганда.

Предположения, лежащие в основе модели, приводят к тому, что при обработке экспериментальных данных и определении соотношения между отдельными частицами не удастся разделить  $k_M$  и  $\tau q$  или  $k_L$  и  $\tau q$ . В модели закалки они являются произведением, а в модели стационарного состояния не разделяются частное  $k_M$  или  $k_L$  и скорость замораживания.

Сопоставление модели с экспериментальными результатами проведено для низких и высоких концентраций металла на примере взаимодействия никеля с молекулами азота и диоксида углерода. Наиболее подробно рассмотрена последовательность реакций, идущих в избытке лиганда по схеме



Решение системы дифференциальных уравнений позволило найти отношение:  $[ML] : [ML_2] : [ML_3] : [ML_4]$  и сравнить его с экспериментом. Для систем Ni-CO-Ag и Ni-N<sub>2</sub>-Ag результаты на основе модели закалки приведены в табл. 20.

Таблица 20

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по модели закалки

| Система     | Ni-CO-Ag |                 |                 |                 | Ni-N <sub>2</sub> -Ag |                 |                 |                 |
|-------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|             | ML       | ML <sub>2</sub> | ML <sub>3</sub> | ML <sub>4</sub> | ML                    | ML <sub>2</sub> | ML <sub>3</sub> | ML <sub>4</sub> |
| Отношение   |          |                 |                 |                 |                       |                 |                 |                 |
| Эксперимент | 1        | 0,55            | 0,17            | 0,05            | 1                     | 0,816           | 0,577           | 0,167           |
| Расчет      | 1        | 0,53            | 0,18            | 0,06            | 1                     | 0,8             | 0,43            | 0,24            |

Экспериментальные данные получены из анализа ИК-спектров при соотношении CO : Ag = 1 : 50 и содержании металла менее 1%. При расчете использовано:  $k_L \tau q \approx 50$  и  $[L] \approx 2 \cdot 10^{-2}$ .

Для системы Ni-CO-Ag получено хорошее согласие эксперимента и расчета, а для системы Ni-N<sub>2</sub>-Ag его можно рассматривать как удовлетворительное (см. табл. 20).

Модель закалки применялась и для анализа системы Ni-CO-Ag при высоких концентрациях металла (рис. 48). Согласие эксперимента и расчета, как отмечают авторы работы [1], является вполне приемлемым. Обработка экспериментальных данных по модели стационарных состояний привела к менее удовлетворительным результатам.

Создание более совершенных моделей для анализа химических реакций с участием частиц металлов разных размеров при низких температурах, в том числе в аргоновых матрицах, осложняется теоретическими и экспериментальными трудностями. Они связаны с влиянием способов получения образцов и различными состояниями твердых тел. При использовании метода матричной изоляции и препаративной химии исследователи стремятся исключить осложняющие химические превращения, которые могут быть обусловлены

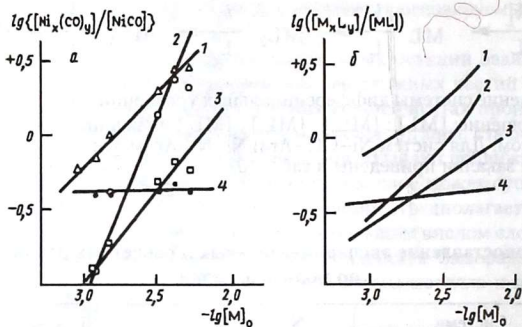


Рис. 48. Распределение продуктов в системе Ni-CO-Ag при высоком содержании металла: а — экспериментальные данные; б — расчетные данные; 1 —  $Ni_2CO$ ; 2 —  $Ni_3CO$ ; 3 —  $Ni(CO)_2$ ; 4 —  $Ni_2(CO)_2$

реакциями частиц разных размеров. Анализ примеров, приведенных в других главах, показывает, что в настоящее время исследование размерных эффектов в химии переместилось в газовую фазу.

## 7.2. Температура плавления

Изменение температуры плавления металлов в зависимости от размера частиц, по-видимому, один из первых эффектов, привлечших внимание многих исследователей. С уменьшением размера температура плавления может понижаться на несколько сотен градусов, а для золота при переходе от компактного металла, плавящегося при температуре 1340 К, к частицам размером 2 нм температура плавления уменьшается на 1000 градусов [2].

С температурой плавления связан переход из твердой фазы в жидкую, когда кристаллическая структура твердой фазы исчезает и заменяется неупорядоченным состоянием жидкости. Значительное понижение температуры плавления с уменьшением размера частиц металла может отражаться на их активности и селективности. Действительно, в последнее время обнаружена высокая реакционная способность наноразмерных частиц золота. Золото ранее не использовалось

в катализе, однако на его наночастицах осуществлен ряд химических превращений. Наночастицы золота активны в низкотемпературном горении, окислении углеводов, гидрировании ненасыщенных соединений, восстановлении оксидов азота.

Зависимость температуры плавления от размера частиц металла рассматривается на основе двух моделей: одна из них использует представления термодинамики, другая — колебания атомов.

С позиций термодинамики переход из твердого состояния в жидкое с увеличением температуры начинается с появления на поверхности наночастицы бесконечно малого жидкого слоя, когда ее ядро еще остается твердым. Подобное плавление обусловлено поверхностным натяжением, отражающим взаимодействие жидкое — твердое и изменяющим энергию системы. Детальное описание зависимости температуры плавления золота от размера до 2 нм проведено в работе [2]. При этом были использованы две феноменологические модели. Одна из них рассматривает равновесие в системе, образованной твердой частицей и жидкой частицей той же массы и их насыщенным паром. Вторая модель предполагает предварительное существование жидкого слоя вокруг твердой частицы и равновесие такой системы в присутствии паровой фазы. Обе модели согласуются с экспериментальными данными. Термодинамическое описание связи температуры плавления с размером частицы проведено в работе [3]. Более подробно термодинамические подходы к связи температуры плавления с размером частиц проанализированы в обзоре [4].

Высокочувствительный тонкопленочный сканирующий калориметр применен для исследования зависимости от размера температуры плавления пленок индия толщиной 0,1–10 нм, осажденных в высоком вакууме на поверхность нитрида кремния. Детальное изучение начальной стадии формирования пленок привело к обнаружению периодичности в температуре плавления, связанной с необходимостью образования оболочки из магического числа атомов [5]. Зависимость понижения температуры плавления пленок от их толщины, наблюдаемая калориметрически, рассмотрена с позиций классической термодинамики.

Зависимость температуры плавления наночастиц металлов от размера объясняется также на основе критериев, предложенных Линдеманом и развитых в работе [6]. Согласно представлениям

Линдемана, кристалл будет плавиться, когда среднеквадратичное смещение атомов  $\delta$  в кристалле становится больше доли внутриатомных расстояний  $a$ :  $\delta/a \geq \text{const}$ . Повышение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний. При некоторой температуре они становятся достаточно большими, разрушают кристаллическую решетку, и твердое тело начинает плавиться. Атомы поверхности связаны слабее, и в реальных условиях это может привести к большим амплитудам колебаний при той же температуре, чем у атомов, находящихся в объеме частицы. Данный эффект можно описать как среднеквадратичное смещение атомов на поверхности частицы  $\delta_s$  и внутри частицы  $\delta_v$ :  $\alpha = \delta_s/\delta_v$ . Значение параметра  $\alpha$  обычно изменяется в пределах от 2 до 4. Доля поверхностных атомов в сферических наночастицах размером 3 нм достигает приблизительно 50 %, и их колебания оказывают существенное влияние на критерий Линдемана. Это обстоятельство и было использовано для описания зависимости температуры плавления наночастиц от их размера без применения представлений термодинамики.

Модель, рассматривающая понижение температуры с уменьшением размера наночастиц, развита в работе [6]. Для описания свойств наночастиц предложено уравнение

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp\left[-(\alpha - 1)\left(\frac{r}{3h} - 1\right)^{-1}\right], \quad (1)$$

где  $T_m(r)$  и  $T_m(\infty)$  — температуры плавления нанокристалла и компактного металла соответственно, К;  $h$  соответствует высоте монослоя атомов в кристаллической структуре.

Уравнение (1) можно использовать для прогноза понижения температуры плавления нанокристаллов, если известен параметр  $\alpha$ , который обычно определяется из соответствующих экспериментальных данных. Результаты (рис. 49), полученные для зависимости температуры плавления золота от размера частиц, подтверждают [6], что уравнение (1) хорошо описывает экспериментальные данные, взятые из работы [2].

Некоторые нанокристаллические частицы являются материала-ми, в которых один металл включен в другой. В подобных случаях точка плавления частицы может как понижаться, так и повышаться по сравнению с компактным материалом при изменении размера частицы. На рис. 50 приведены данные по индию, взятые из работы [6].



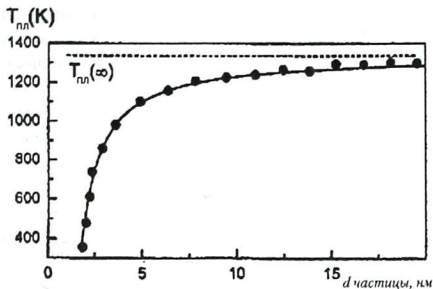


Рис. 49. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц: точки — экспериментальные данные; сплошная линия рассчитана по уравнению (1) при  $\alpha = 1,6$ ,  $h = 0,204$  нм

Когда нанокристаллы индия включены в железо, температура плавления наночастиц понижается, а при их включении в частицы алюминия — увеличивается. Отметим, что уравнение (1) можно применять для описания процессов, связанных с повышением температуры плавления при уменьшении размера частицы, если значение параметра  $\alpha < 1$ . В соответствии с равенством  $\alpha = \delta_s/\delta_v$  это имеет место, когда амплитуды колебаний атомов на поверхности меньше, чем в объеме. Подобная ситуация может возникнуть при сильном взаимодействии атомов, расположенных на поверхности с материалом основной матрицы, что тоже согласуется с экспериментом (см. рис. 50).

Таким образом, установлено, что у свободных наночастиц металлов всегда наблюдается понижение температуры плавления с уменьшением размера наночастицы. Для систем, состоящих из металлических матриц, с включенными наночастицами другого металла возможно как понижение, так и повышение температуры плавления с уменьшением размера частицы. Опыты по влиянию размера частиц металлов на их температуры плавления проводились в высоком вакууме без стабилизирующих агентов. Для нанохимии большое значение имеет решение вопроса о влиянии на температуру плавления размера частицы металла, стабилизированной различными лигандами.

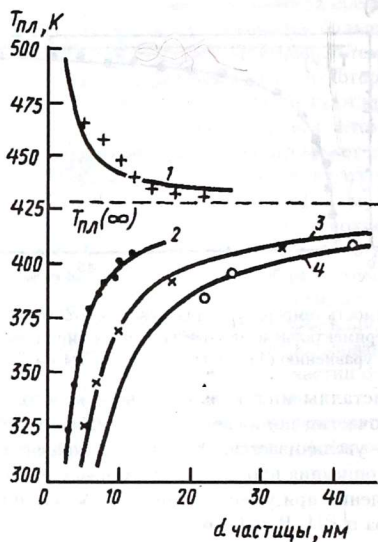


Рис. 50. Зависимость температуры плавления индия от размера частицы: точки — экспериментальные данные, сплошные линии рассчитаны по уравнению (1); 1 — индий в матрице алюминия,  $\alpha = 0,57$ ; 2, 3, 4 — индий в матрице железа,  $\alpha = 2,0$ ; 3,03; 4,04 соответственно

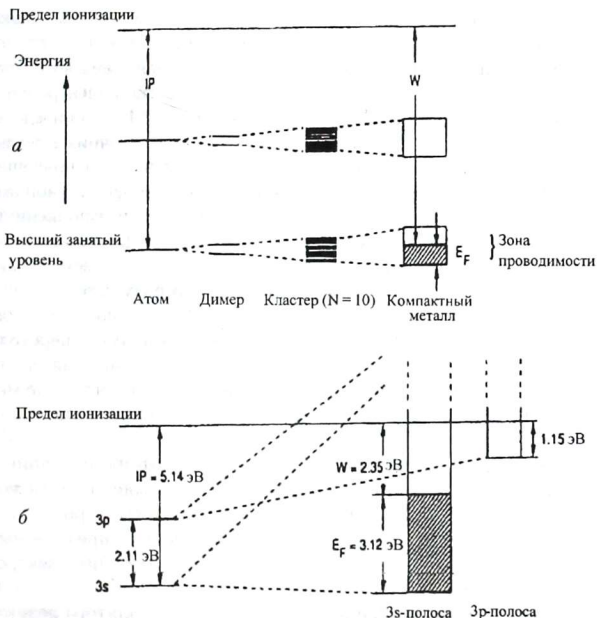
### 7.3. Оптические спектры

Для металлов важно появление металлических свойств в зависимости от размера частицы. Так, для кластеров ртути постепенный переход металл — изолятор наблюдается при  $N \approx 20$  и  $\approx 10^2$  атомов. Примером внешнего размерного эффекта является коллективное электронное или решеточное возбуждение, известное как Ми-резонанс.

Квантово-размерные эффекты обусловлены необычными спектрами энергетических уровней электронов, которые располагаются дискретно или квантованно.

На рис. 51 схематически представлены одноэлектронные уровни атомов, димеров, кластеров и компактных материалов [7].

При образовании димера уровень энергии атома расщепляется на два компонента. С увеличением размера кластера уровни продолжают расщепляться и наконец сливаются в квазинепрерывное поглощение твердого вещества. Полосы начинают наполняться электронами, появляется уровень Ферми, и возникает проводимость.



**Рис 51.** Диаграмма энергетических уровней: *a* — атомов димеров, кластеров и компактных материалов; *б* — схема уровней атомов натрия и компактного металла;  $IP$  — потенциал ионизации;  $W$  — работа выхода;  $E_f$  — энергия Ферми, пунктирные линии — расщепление уровней

Одновременно потенциал ионизации атомов и молекул превращается в функцию работы выхода компактного металла. Расщепление одноэлектронных уровней энергии  $\delta E$  приблизительно соответствует ширине квазиполосы кластера  $\Delta E$ , разделенной на число уровней  $N$ , т. е.  $\delta E = \Delta E/N$ . Для металлов значения  $\Delta E$  энергии уровня Ферми  $E_f$  обычно одного порядка и составляют около 5 эВ. Следовательно, расщепление уровней энергии  $\delta E$  на величину около 50 мэВ будет иметь место в кластере, состоящем из 100 атомов.

Схема, приведенная на рис. 51, качественно вполне корректна, однако не позволяет количественно предсказывать электронные или оптические свойства кластеров. В частности, одноэлектронная схема, вероятно, не адекватна реальной, так как эффект взаимодействия электронов в металлах выше. Это подтверждает нижняя часть рис. 51, где приведены энергетические уровни атома Na и его компактного состояния в реальной шкале энергий. Уровень 3s атома частично участвует в наполнении проводящей полосы твердого вещества и расширении предела ионизации. Уровень 3p также вовлекается в очень широкую незаполненную полосу, лежащую выше  $E_f$  и расширения предела ионизации. Оптические переходы D-линий атома натрия между 3s и 3p будут соответствовать переходу между соответствующими полосами в твердом теле.

Энергия перехода примерно составляет 1,2 эВ, однако при этом высока вероятность запрещенных переходов. Для прямого перехода между уровнями 3s и 3p в атоме натрия требуется энергия около 2,1 эВ. Диаграммы энергетических уровней весьма наглядны, но могут приводить к ошибочной интерпретации из-за их недостаточной периодичности.

В общем случае взаимодействие кластеров с фотонами не приводит к электронному и/или колебательному возбуждению и может вызывать процессы разложения и даже испарения кластеров.

Оптические спектры кластеров и их особенности, определяемые силой осциллятора, можно разделить на связанные с одним электроном и с коллективным возбуждением электронов.

Коллективное возбуждение отражает силу осциллятора делокализованных, проводящих электронов. Резонансные явления, которые определяют спектры и малых, и больших кластеров, вызывают коллективную осцилляцию электронов в кластере. Возбуждение коллективных осцилляторов проводящих электронов принято рассматривать как поверхностный плазмон.

Для очень малых кластеров относительно важен один электрон, а роль коллективного возбуждения окончательно не выяснена. Не совсем понятна и проблема расширения линий и уменьшения амплитуды возбуждения.

Оптические эксперименты с большими кластерами проводятся, как правило, в матрицах. Интерпретация спектров в этих системах дополнительно усложняется взаимодействием частица — частица и частица — матрица, а также широким распределением частиц по размерам.

Рис. 52 иллюстрирует сложные изменения оптических свойств от атома натрия до твердого компактного натрия. Атом натрия имеет хорошо разрешенный дублет D-линии с 589,0 и 589,6 нм (рис. 52а). Эти линии соответствуют переходу из основного состояния  $2s_{1/2}$  к первым возбужденным состояниям  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$ . С ростом кластера исчезают индивидуальные линии и появляются одиночные широкие полосы, хотя оптический спектр дает информацию об индивидуальных особенностях спектра (рис. 52б). В оптических спектрах кластера из 8 атомов натрия уже наблюдается одиночная широкая линия (рис. 52в). Аналогичную линию будет иметь и кластер, состоящий из  $10^5$ – $10^6$  атомов. График рис. 52г относится к поглощению большого кластера в матрице из соли хлористого натрия. Если твердый натрий получить в виде пленки (рис. 52д), то в видимой области спектр становится бесструктурным. Такой спектр отражает оптические свойства свободных электронов металла. В области промежуточных размеров более сложная картина спектров. Переходы, подобные рассмотренным для натрия, наблюдали для серебра, лития, меди [7]. Исследование кластеров серебра в фоточувствительных стеклах показало исчезновение молекулярной структуры с увеличением коллективного возбуждения в процессе роста кластера.

Если диаметр частицы больше 10 нм, то ее диэлектрическая проницаемость  $E(\omega)$  имеет значение компактного металла и не зависит от размера. Свойства таких кластеров рассматриваются на основе классической электродинамики. В спектрах подобных кластеров доминируют коллективные резонансы, называемые поверхностными плазмонами. Запаздывающее влияние электромагнитного поля поперек частицы может приводить к сдвигу и расширению резонанса при увеличении размера частицы. Таким образом, зависимость

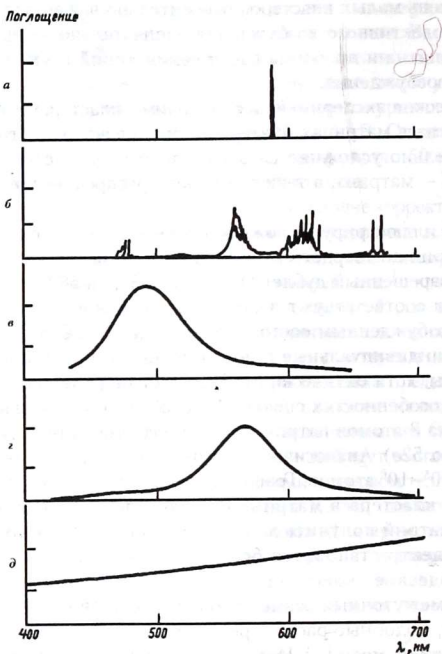


Рис. 52. Оптические свойства атомов, кластеров и наночастиц натрия:  $a$  —  $D$ -линия атома натрия;  $б$  — кластер  $\text{Na}_3$ ;  $в$  — кластер  $\text{Na}_8$ ;  $г$  — наночастица натрия  $2R < 10$  нм;  $д$  — тонкая пленка натрия толщиной 10 нм

оптических свойств от размера для больших кластеров является внешним размерным эффектом.

Для малых кластеров имеет значение внутренний размерный эффект, и диэлектрическая проницаемость зависит от размера частицы, т. е.  $E = E(\omega, R)$ . Все вышесказанное можно обобщить в форме результатов, представленных в табл. 21.

Таблица 21

**Зависимость размерного эффекта и диэлектрической  
проницаемости от радиуса частицы  $R$**

| Свойства \ Радиус кластера    | $R \leq 10$ нм           | $R > 10$ нм       |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------|
| Электродинамическая теория Ми | не зависит от $R$        | $f(R)$            |
| Оптические свойства материала | $\epsilon = \epsilon(R)$ | не зависит от $R$ |
| Размерный эффект              | внутренний               | внешний           |

В реальных системах спектры часто осложняются распределением кластеров по размерам и по форме. Для кластеров, нанесенных на различные поверхности, природа носителя также влияет на глубину проникновения электромагнитной волны.

Энергии взаимодействия разных металлов, имеющих одинаковое число атомов и адсорбированных на одной и той же поверхности, сравниваются в теоретической работе [8]. Взаимодействие квадратных плоских частиц серебра, меди, никеля и палладия с идеальной поверхностью MgO (001) исследовано для определения связи атомов металлов друг с другом в свободных образцах с позиции влияния поверхности оксида магния на связь металл — металл. Найдено следующее изменение энергии адсорбции:  $D(\text{Ag}_4/\text{MgO}) < D(\text{Cu}_4/\text{MgO}) \approx D(\text{Pd}_4/\text{MgO}) < D(\text{Ni}_4/\text{MgO})$ . Полученный ряд коррелирует с рассчитанной энергией связывания одного атома тех же металлов. Величина энергии связывания составляет 0,2–0,5 эВ на атом. Обнаружена сложная конкуренция между связями металл — металл и металл — кислород, зависящая от природы металла. Возможность экстраполяции полученных результатов на более крупные частицы тех же переходных металлов, которые формируются в процессе взаимодействия металла с поверхностью оксида требует изучения.

Внутренний размерный эффект может возникать по разным причинам и отражать изменения в структуре кластера, например переход к икосаэдрической структуре. Влияние поверхности, ведущее к увеличению локализации электронов, и изменение координационного числа также могут способствовать появлению размерного эффекта. Изменения свойств кластера проявляются в расстояниях между ближайшими соседями. В  $\text{Ag}_2$ , например, это 0,210 нм, в  $\text{Au}_2$  — 0,253, а в соответствующих компактных металлах — 0,325 нм [7].

Диэлектрическая проницаемость определяется как усредненная микроскопическая поляризуемость в кластерах. Она может изменяться из-за ограниченного объема усреднения, наличия поверхности, неоднородной плотности зарядов, локальной поляризуемости и т. д. Все это в совокупности отражает изменения атомной и электронной структуры кластера и приводит к возникновению оптических спектров, зависящих от размера кластера.

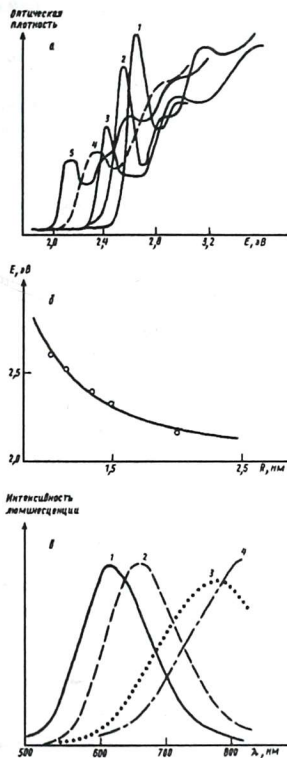
В последнее время для придания частицам CdSe различных функциональных свойств предложены новые лиганды — алкил- или арил-производные карбодитионовых кислот ( $R-C(S)SH$ ) [9]. Основное их преимущество состоит в том, что они легко обмениваются с фосфинами, устойчивы к фотоокислению и позволяют прививать другие молекулы, например электроактивный тетрамер анилина.

Зависимость оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов от их размеров открыла возможности для их использования в качестве новых строительных блоков в оптоэлектронике и биоинженерии. В свою очередь это стимулировало разработку синтеза полупроводников с контролируемым размером. Развита методика воздействия на размерные и оптические свойства нанокристаллов полупроводников путем создания неорганической оболочки или легирования. На оптические свойства полупроводников также можно воздействовать, компенсируя поверхностные дефекты введением органических молекул. Недавно предложен кинетический контроль оптических свойств 3,3 нм нанокристаллов CdTe, основанный на модификации поверхности 1-декантиолом [10].

На рис. 53 приведена зависимость энергии максимума поглощения наночастиц CdSe различных размеров. Полоса поглощения наночастиц Cd Se смещается в область коротких длин волн при уменьшении их размера (рис. 53а). Зависимость энергии максимума полосы поглощения наночастиц CdSe от их радиуса отражена на рис. 53б. Она рассчитана по данным рис. 53а и описывается зависимостью  $1/R^2$ .

Рекомбинация генерированных светом зарядов вызывает люминесценцию наночастиц, и наблюдается коротковолновый сдвиг при уменьшении размера (рис. 53в) Не найдено пока решение обратной задачи — определения размера частиц из спектра. Для этого необходимо дальнейшее развитие теории. Однако уже появились работы, в которых на основе сочетания данных сканирующей электронной





**Рис. 53.** Влияние размера наночастиц полупроводников на их оптические свойства: *a* – спектры поглощения наночастиц CdSe различных размеров ( $R$ , нм: 1 – 2,1; 2 – 2,2; 3 – 2,7; 4 – 3; 5 – 4); *б* – зависимость энергии максимума поглощения наночастицы CdSe от ее радиуса; *в* – спектры люминесценции коллоидных растворов наночастиц CdSe в ацетонитриле ( $R$ , нм: 1 – 2,5; 2 – 3,3; 3 – 3,7; 4 – 4,2)

микроскопии и электронной спектроскопии найдены зависимости ширины линии плазмона от размера частицы [11]. Например, ширина линии плазмона частиц серебра минимальна для больших частиц и максимальна для маленьких (рис. 54).

На свойства наночастиц металлов влияет эффект, связанный с изменением длины связи. В кластерах металлов, как правило, наблюдается уменьшение межатомных расстояний по сравнению с компактными металлами. Этот эффект, выражаемый как  $\Delta R/R$ , где  $R$  — радиус частицы, наиболее сильно проявляется в малых частицах. Например, в кластерах родия величина  $\Delta R/R$  составляет 17 % для  $Rh_2$ , 10,9 — для  $Rh_3$ , 7,4 — для  $Rh_4$  и 4,0 для  $Rh_{12}$  [12].

Если сканирующая туннельная микроскопия позволяет получать информацию о структуре частиц, находящихся на поверхности, то их внутреннюю структуру, в частности зависимость постоянной решетки от размера, исследуют на основе результатов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Значение межатомных расстояний непрерывно снижается с уменьшением размера частицы и составляет 90 % значения в компактном металле для частицы размером 1 нм (рис. 55) [13]. Постоянная решетки соответствует значению для компактного металла, когда размер кластера

Ширина линии  
плазмона, эВ

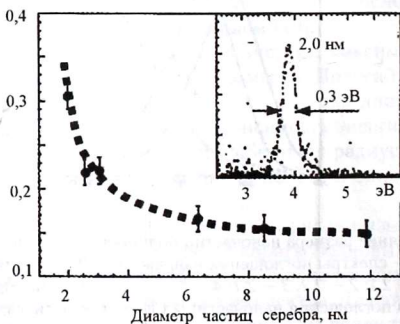
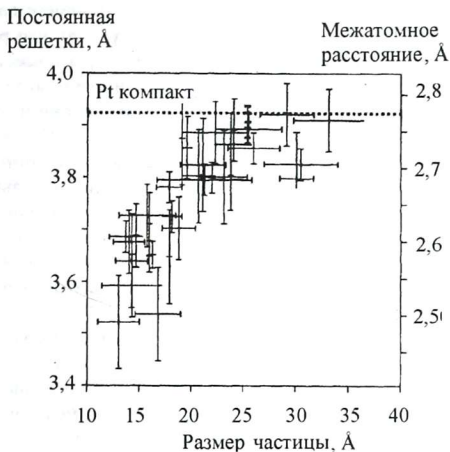


Рис. 54. Влияние размера ширины частицы на линии плазмона серебра



**Рис. 55.** Зависимость постоянной решетки и межатомных расстояний частиц платины на  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiAl}$  от размера: горизонтальные линии отражают длину и ширину частиц, вертикальные — ошибку измерения

платины достигает 3 нм. Аналогичные эффекты наблюдались на тонких пленках алюминия для частиц тантала и палладия. Сильные изменения постоянной решетки от размера должны оказывать влияние на химическую активность наночастиц. Для реагирующих систем диффузия между частицами и межатомные расстояния имеют не меньшее значение, чем размер частицы или ее морфология, и также должны контролироваться.

#### *7.4. Кинетические особенности химических процессов на поверхности наночастиц*

Реакции на поверхности имеют первостепенное значение в процессах стабилизации и поведения наночастиц. Для адсорбированных на поверхности наночастиц реагентов химическая реакция не может

рассматриваться как процесс в бесконечном объеме с постоянной средней плотностью (концентрацией) молекул, так как размер поверхности наночастиц мал и сопоставим с размерами частиц реагентов. В подобных системах кинетика бимолекулярной химической реакции является кинетикой в ограниченном объеме и отличается от классической.

Классическая кинетика не учитывает флуктуаций концентрации реагирующих веществ. Наночастицам, содержащим небольшое число взаимодействующих молекул, свойственны относительно большие колебания в количестве реагентов, что приводит к несовпадению изменений концентрации реагентов со временем на поверхности различных по размерам наночастиц. Отсюда и их разная, зависящая от размера частицы, реакционная способность.

Общий кинетический закон для макроскопического образца может быть получен усреднением кинетики по всем наночастицам. Описание процессов в подобных системах основано на использовании стохастического подхода, когда вместо концентраций учитывается количество молекул реагентов, которое является случайной величиной и определяется статистическими флуктуациями в числе реагирующих частиц [14].

Реакции с участием малого количества молекул обычно являются диффузионно-контролируемыми. Анализ подобных реакций проводят в предположении, что они могут быть охарактеризованы константой скорости, одинаковой для всех пар реагентов. На основе этого предположения был проведен анализ кинетики бимолекулярных реакций на поверхности. Для реакции  $A + A \rightarrow C$  кинетика гибели реагентов описывается уравнением

$$\frac{\bar{N}(t)}{\bar{N}(0)} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left[-\frac{1}{2}n(n-1)kt\right],$$

где  $\bar{N}(t)$  и  $\bar{N}(0)$  — средние по образцу, содержащему макроскопическое число наночастиц, текущая и начальная концентрации реагентов на поверхности наночастиц;  $B_n$  — сложная функция. При получении уравнения использована гипотеза о равенстве константы скорости  $k$  для всех пар реагентов. Данное предположение и, следовательно, само уравнение применимы только для наночастиц, размер которых как минимум на порядок превосходит размер частиц реагентов.

Для описания кинетики процессов на поверхности наночастиц можно также использовать метод Монте-Карло как метод стохастических испытаний [14] и способ решения математических задач при помощи моделирования случайных процессов. Здесь аппарат теории вероятности применяется для решения прикладных задач с помощью ЭВМ. Количество молекул реагентов на поверхности каждой наночастицы невелико, и расчеты не очень трудоемки. Параметры процесса, используемые в расчетах, подбираются так, чтобы получить оптимальное согласие расчетных и экспериментальных данных.

Анализ кинетики адсорбции, процессов аккомодации адсорбентов и их миграции по поверхности с образованием кластеров проведен в обзоре [15], а моделирование кинетики наноразмерных катализаторов — в обзоре [16].

Для понимания процессов стабилизации наночастиц металлов различными лигандами и изучения последующей реакционной способности таких частиц большое значение имеет реакция обмена с лигандами-стабилизаторами. Особое внимание в реализации подобных процессов обмена уделяется их зависимости от природы лигандов, размера стабилизированного атома металла и сосредоточенного на нем заряда. Установлено влияние размера ядра частицы золота на электрохимические и спектроскопические свойства стабилизирующих лигандов [17].

На примере частиц золота проведены исследования влияния на кинетику реакций обмена размера ядра и его заряда [18]. Установлено, что высокой кинетической активностью в реакции обмена обладают вершины и хребты частиц золота по отношению к местам поверхности, подобным террасам. Методом ЯМР исследована кинетика обмена частиц золота разного размера, стабилизированных монослоем фенилэтанттиола с паразамещенными арилтиолами ( $p\text{-X-PhSH}$ ), где  $X = \text{NO}_2, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$  и  $\text{OH}$ . Найдено, что константа скорости реакции первого порядка для частиц  $\text{Au}_{38}(\text{лиганд})_{24}$  близка к соответствующей константе для частиц  $\text{Au}_{140}(\text{лиганд})_{53}$ , т. е. химическая активность частиц разного размера на начальных участках кинетических кривых практически идентична [18]. Разное количество дефектов, связанных с наличием террас у частиц  $\text{Au}_{38}$  и  $\text{Au}_{140}$ , приводит к различиям в скоростях на более длительных временах обмена.

Таким образом, можно сделать вывод, что в кинетическом поведении ограниченных малоразмерных и неограниченных систем имеются существенные различия. Необходимо развивать эту новую область современной химии.

### 7.5. О некоторых термодинамических особенностях наночастиц

В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и доля их увеличивается с уменьшением размера частиц. Соответственно, возрастает и вклад поверхностных атомов в энергию нанокристалла.

Поверхностная энергия жидкости всегда ниже поверхностной энергии соответствующего кристалла. Уменьшение размеров наночастиц ведет к увеличению доли поверхностной энергии и, следовательно, к снижению  $T_{пл}$  нанокристаллов, которое, как показывает опыт, может быть весьма значительным.

С изменением размеров связан еще ряд термодинамических свойств наночастиц. Концентрация вакансий в наночастицах повышается с уменьшением их размера (под вакансией понимается замена атома в узле решетки), одновременно снижаются температуры полиморфных превращений и параметры решетки, возрастают сжимаемость и растворимость.

Поясним схематически влияние размерных факторов на сдвиг химического равновесия. Согласно химической термодинамике, равновесие в процессе превращения исходных реагентов  $A_i$  в продукты  $B_j$  запишется в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \mu_j B_j, \quad (1)$$

где  $\nu_i$  и  $\mu_j$  — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Константа равновесия при фиксированных давлении и температуре связана с изменением изобарного потенциала уравнением

$$-kT \ln K_p = \Delta G^0. \quad (2)$$

В стандартном состоянии  $\Delta G^0$  выражается уравнением

$$\Delta G^0 = \sum_j \mu_j G_{B_j}^0 - \sum_i \nu_i G_{A_i}^0 = G_f^0 - G_{in}^0. \quad (3)$$

Изменение  $\Delta G^0$  можно записать и в виде уравнения

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

через изменение стандартной энтальпии и энтропии. В справочниках приводят  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  только для массивной фазы.

Использование высокодиспергированных частиц может значительно сместить равновесие системы. Теоретические исследования термодинамики малых частиц и эксперимент показывают, что размер частицы является активной термодинамической переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы.

Размер «выполняет роль» температуры. Это обстоятельство можно использовать для реакций, равновесие которых смещено в сторону исходных продуктов. В данном случае, если полная свободная энергия  $G_{in}^0$  исходных реагентов меньше  $G_f^0$ , то  $\Delta G^0 > 0$  и процесс не идет.

Участие наночастиц может изменить ситуацию. Значение потенциала Гиббса дисперсного реагента отличается от стандартных значений массивной фазы. При диспергировании реагента  $i$  изменение можно записать в виде [19]

$$\delta G_i = \frac{2}{3} \frac{A}{N_a} \frac{\sigma_i F_i}{\rho_i V_i} - kT(C_R - C_\infty) = \frac{A}{\rho_i N_a} \frac{2\sigma}{R_i} - kT(C_R - C_\infty), \quad (5)$$

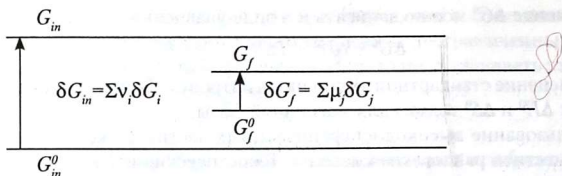
где  $\delta$  — поверхностное натяжение,  $F$  — площадь поверхности,  $V$  — объем диспергированной частицы,  $\rho$  — плотность,  $C_R = C_\infty \exp(2\delta/R \cdot \Delta V/kT)$  — относительное число вакансий на атом,  $R$  — радиус частицы,  $\Delta V$  — изменение объема при замене атома в узле решетки вакансией,  $C_\infty$  — концентрация вакансий в массиве,  $A$  — атомная масса,  $N_a$  — число Авогадро.

В уравнении (5) первое слагаемое отражает вклад поверхностной энергии, второе — вакансий. Если конечный продукт также диспергирован, то и потенциал Гиббса сдвигается согласно уравнению (5).

Изменение изобарного потенциала  $\Delta G = G_f - G_{in}$  для реакции (1) с участием дисперсных реагентов можно записать в виде уравнения

$$\Delta G = \Delta G^0 + \sum_j \mu_j \delta G_j - \sum_i \nu_i \delta G_i, \quad (6)$$

где суммирование идет по дисперсным реагентам. Реакция возможна, если  $G_{in}$  превышает  $G_f$ , т. е.  $\Delta G < 0$ , как это показано на следующей схеме:



Подстановки (5) в (6), а затем (6) в (2) дают выражение для константы равновесия  $K_p$  в виде

$$K_p = K_p^\infty \exp\left\{ \frac{2}{N_A} \left[ \sum_i v_i \frac{\sigma_i A_i}{\rho_i R_i} - \sum_j \mu_j \frac{\sigma_j A_j}{\rho_j R_j} \right] \right\} \frac{1}{kT} - \sum_i v_i (C_R^i - C_\infty^i) + \sum_j \mu_j (C_R^j - C_\infty^j).$$

В этом уравнении  $K_p^\infty$  — константа массивного образца, определяемая по уравнению (4). Значение радиуса  $R_i$  характеризует размерный эффект. Оценки  $\delta G_i$  для частиц с  $R < 10^3$  Å приводят к значениям 0,1–1,0 эВ на атом. Полученные величины означают, что диспергирование может инициировать химические реакции с таким барьером.

Интересные размерные термодинамические особенности обнаружены на примере влияния изменения pH на поведение нанокристаллов халькогенидов кадмия, покрытых тиолатами (депротонированными тиолами) [20]. Кинетическую стабильность полупроводниковых нанокристаллов небольших размеров в растворах обеспечивает их покрытие органическими лигандами.

Такие типичные лиганды, как тиолаты, являются основаниями Льюиса. Поверхность нанокристалла может быть заряжена положительно и выступать как кислота Льюиса, а их взаимодействие — как особая координационная связь в комплексе нанокристалл — лиганд. Диссоциация подобного комплекса при понижении pH раствора может рассматриваться как титрование, характеризуемое определенной константой и свободной энергией. Процесс лимитируется медленной диффузией атома водорода через стабилизированный слой лиганда и считается псевдостационарным титрованием [20].

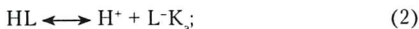
Исследование влияния pH на нанокристаллы CdS, CdSe и CdTe различного размера, покрытые 3-меркапто-1-пропанолом, показало, что при определенных значениях pH полупроводниковые кристаллы



выпадают в осадок. Относительная стабильность снижается при повышении концентрации ионов водорода, в то же время стабильность комплекса увеличивается при уменьшении размера кристалла. На примере CdSe размером 2,8 нм продемонстрировано, что осажденные нанокристаллы можно вновь диспергировать [20], хотя этот процесс и сопровождается значительным гистерезисом. Равновесное осаждение можно выразить уравнением



где  $((\text{CdSe})_n)^{m+}$  и  $(\text{CdSe})_n - L_m$  соответствуют безлигандному и покрытому лигандом нанокристаллу. Положительный заряд на безлигандном кристалле должен быть сбалансирован отрицательным зарядом противоиона кислоты, используемой для титрования.  $K_{\text{eq}}$  — константа равновесия. Равновесие, описываемое уравнением (1), можно выразить двумя выражениями



Уравнение (3) отражает формирование комплекса нанокристалл — лиганд. На основании экспериментальных данных предполагается, что константа  $K_s$  выражает энергию связи всех поверхностных атомов кадмия с депротонированными тиольными лигандами.

Сделанное предположение позволяет выразить  $K_s$  как уравнения

$$(K_s)^m = 1/[(K_a)^m K_{\text{eq}}], \quad (4)$$

$$K_s = 1/[K_{\text{eq}}^{1/m} (K_a)]. \quad (5)$$

Уравнение (1) можно записать в виде

$$K_{\text{eq}} = \{[\text{HL}]^m [((\text{CdSe})_n)^{m+}]\} / \{[(\text{CdSe})_n - L_m] ([\text{H}^+]_{\text{eq}})^m\}. \quad (6)$$

Комбинация уравнений (5), (6) дает уравнение

$$K_s = \{[(\text{CdSe})_n - L_m]^{1/m} [\text{H}^+]_{\text{eq}}\} / \{[\text{HL}] [((\text{CdSe})_n)^{m+}]^{1/m} K_a\}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) все концентрации, кроме  $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ , могут быть исключены. Специфика изучаемой системы в том, что процесс не зависит от концентрации нанокристалла и свободного лиганда. На этом основании уравнение (7) можно упростить и получить уравнение

$$K_s = [\text{H}^+]_{\text{eq}} / K_a, \quad (8)$$

которое позволяет оценить свободную энергию Гиббса как энергию формирования связи кристалл – лиганд ( $\Delta_r G^0$ )

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_s = -RT \ln \left( \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{K_a} \right). \quad (9)$$

Полученные по уравнению (9) значения свободной энергии зависят от размера исследуемых частиц. Значения энергии, полученные для полупроводников, аналогичны величинам для частиц золота, покрытых тиолами. Теоретическое моделирование полученных результатов еще не проведено. Оно может быть сложнее простой модели, основанной на взаимодействии отрицательно заряженного лиганда и положительно заряженного ядра. Необходимо осуществить количественные оценки поверхностной и межповерхностной энергии нанокристаллов. Очевидно, что требуется и коррекция термодинамики с учетом размерных эффектов.

Термодинамические особенности наночастиц детально проанализированы в обзорах [4, 21].

В заключение еще раз отметим, что изучение размерных эффектов и установление связи между количеством участвующих в реакции атомов и получаемыми качественными химическими изменениями – основная задача нанохимии. Размер, форма и организация частиц металлов в наноразмерном диапазоне оказывают непосредственное влияние на химическую активность систем, стабильность и свойства полученных материалов, возможности их применения в нанотехнологии.

### *Контрольные задания*

1. Какие размерные эффекты наблюдаются в нанохимии?
2. Какие модели использованы для анализа взаимодействий металл – лиганд?
3. Охарактеризуйте модели, использованные для описания зависимости температуры плавления от размера частиц металла.
4. Охарактеризуйте зависимость оптических спектров от размера частиц.
5. Как связана постоянная решетки с размером частицы?
6. Охарактеризуйте особенности кинетики реакций с участием малого числа частиц.
7. Охарактеризуйте особенности термодинамики наночастиц.
8. Охарактеризуйте влияние pH на термодинамику наночастиц.

## Глава 8

### Наночастицы в науке и технике

Использование наночастиц металлов для получения новых керамических материалов, ультрадисперсных порошков, консолидированных и гибридных систем рассмотрено в уже упомянутых монографиях. Из работ, изданных в последнее время, можно отметить обзоры [1–5]. Детальное рассмотрение различных аспектов нанотехнологии в указанных публикациях позволяет уделить больше внимания анализу тех направлений, где наиболее четко выявились результаты, основанные на достижениях нанохимии.

#### 8.1. Катализ на наночастицах

Применение наночастиц металлов для создания новых катализаторов продолжает привлекать внимание исследователей. Горение метана на воздухе стабильно при температурах выше 1300 °С. Однако при этих температурах выделяются вредные оксиды азота, возникает смог. В этой связи актуален поиск новых катализаторов окисления метана. Так, описан синтез нового каталитического материала, обеспечивающего горение метана при температуре 400 °С [6]. Для его создания использовали обратимые микроэмульсии на основе изооктана, воды и таких ПАВ, как аддукты полиэтиленоксида со спиртами. Соли  $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  и  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  растворяли в изооктане и смешивали с микроэмульсией при комнатной температуре. Полученный в результате такой обработки твердый кристаллический наноразмерный гексаалюминат бария показал высокую каталитическую активность в реакции горения метана. Гексаалюминат бария сохраняет размеры частиц и их площадь поверхности при высоких температурах. Кроме того, его можно дополнительно модифицировать церием, кобальтом, марганцем и лантаном. При модификации оксидом церия образован композит, обеспечивающий горение метана при температурах ниже 400 °С.

В водных буферных микроэмульсиях АОТ-п-гептан осуществлен ряд реакций, катализируемых наночастицами палладия. Реакция

N,N-диметил-*p*-фенилендиамин с  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  катализируется наночастицами палладия. В сходных микроэмульсиях при pH 5,6 изучено и каталитическое окисление N,N,N',N'-тетраметил-*p*-фенилендиамин соединением  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  [7]. Лимитирующая стадия реакции связана с адсорбцией *p*-фенилендиамин на частицах палладия радиусом 2,5 нм, находящихся внутри микроэмульсии. Это утверждение основано на изменении энергии активации реакции от 97 при 15 °C до 39 кДж/моль при 40 °C и на результатах электрохимических измерений. Особенности реакции рассмотрены на основе микрореакторной модели.

Наночастицы платины, палладия, родия и иридия использованы в каталитических реакциях гидрирования циклооктена, 1-додецена, *o*-хлорнитробензола. Наночастицы металлов стабилизировали амфифильным сополимером 1-винилпирролидона с акриловой кислотой (ПВП-АК). Для получения наночастиц соли металлов восстанавливали спиртами. Диаметр частиц составлял: у Ir 0,74, у Rh 1,93, у Pd 2,2, у Pt 1,2–2,2 нм. Размер частиц определяли методом электронной микроскопии.

Введение иона Ni в каталитическую систему ПВП-АК-Pt повышало ее эффективность. Гидрирование хлорнитробензола в хлоранилин при температуре 330 К осуществлялось с 97,1 %-ной селективностью и 100 %-ной конверсией. Введение ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  снижало селективность гидрирования до 78,1 и 72,1 % соответственно. Анализ ИК-спектров показал, что под влиянием водорода ионы никеля, железа и кобальта не восстанавливаются до нуль-валентных металлов. Это связано с тем, что в сополимере ПВП-АК ионы металлов взаимодействуют с двумя группами C=O, в то время как в поли(1-винилпирролидоне) – только с одной C=O-группой [8].

В катализе необходимо измерять размер нанесенных металлических частиц, дисперсию частиц по размерам и площадям их поверхности. При подобных измерениях для частиц размером менее 2,5 нм возникает влияющее на результаты диффузное рассеяние.

При использовании хемосорбции для определения свойств катализаторов необходимо знать свойства уже работавших катализаторов, имеющих загрязненную поверхность, и учитывать сильное взаимодействие металла с носителем. Систематическое исследование в интервале температур 573–973 К серии катализаторов с 0,5 % частиц палладия со средним размером 2 нм, нанесенных на активированный

уголь, проведено в работе [9]. Комбинация методов рентгенографии малоуглового рентгеновского рассеивания и просвечивающей электронной микроскопии позволила рассчитать эффективный размер частиц палладия и сопоставить результаты с данными изучения хемосорбции оксида углерода на нанесенном палладии. Согласно данным, полученных двумя указанными методами, наблюдали при использовании стехиометрического соотношения  $\text{Pd} : \text{CO} = 2$ .

Продемонстрирована высокая активность наночастиц, состоящих из металлического ядра и внешней оболочки [10]. Для электрохимического окисления оксида углерода в качестве катализаторов использованы наночастицы золота размером 2 и 5 нм, окруженные молекулами декантиолов [10]. Схема реакции на электроде приведена на рис. 56. Подобное применение наночастиц золота свидетельствует о кооперативном усилении каталитической активности.

Каталитическое окисление оксида углерода применяется для очистки воздуха, конверсии автомобильных выхлопов, в технологии новых топливных элементов, основанных на окислении метанола и других углеводородов. Способами получения оптимальных катализаторов могут стать изменения: формы ядра; структуры молекулярной

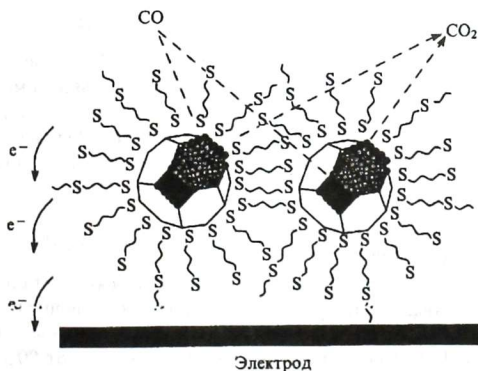
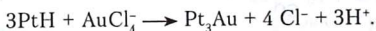


Рис. 56. Каталитическое окисление оксида углерода на ансамбле покрытых тиолами наночастиц золота на поверхности электрода

оболочки или ее свойств; природы связывания ядра и оболочки, влияющих на активные места, упаковку дефектов и коллективные электронные свойства наночастиц.

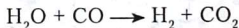
На примере конверсии CO в CO<sub>2</sub>, катализируемой кластерами золота со средним размером 3,8–4,3 нм, нанесенными на оксид магния, установлено влияние F-центров [11]. Найдено, что концентрация F-центров коррелирует с каталитической активностью, контролируя частичный перенос заряда от центра на кластер золота. Аналогичные особенности обнаружены и для других оксидов.

Активно развиваются работы по использованию в катализе систем, содержащих два металла. Биметаллические катализаторы Pt–Au на графите готовили селективным отложением золота на носитель – пленку платины на графите [12]. Этот монометаллический катализатор получали восстановлением H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в абсолютном этаноле. Монометаллические катализаторы модифицировали двумя методами. В одном из них исходную платину использовали как реагент, восстанавливающий AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, в другом – монодисперсный катализатор сначала обрабатывали водородом, затем добавляли HAuCl<sub>4</sub>. При pH 1 происходило образование биметаллических частиц согласно реакции



Средний размер частиц составлял 10 нм. Свойства частиц и описанные взаимодействия были исследованы несколькими методами.

Вследствие своей химической инертности золото до последнего времени мало интересовало химиков-каталитиков. Однако ионы золота Au<sup>n+</sup> (1 ≤ n ≤ 3), включенные в цеолиты, оказались активными в реакции



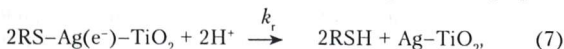
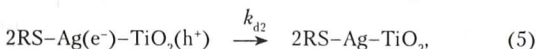
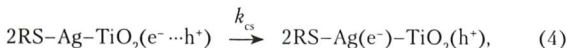
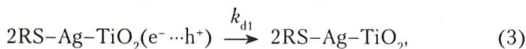
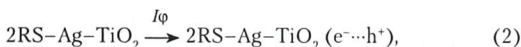
при температуре 323 К.

В качестве моделей нанесенных металлических катализаторов были использованы литографические системы, состоящие из наночастиц Pt на SiO<sub>2</sub> и Ag на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые получали с помощью электронных пучков [13]. Средний размер частиц составлял от 20 до 50 нм, а расстояние между частицами – от 100 до 200 нм. Термическая стабильность полученных систем изучена электронно-микроскопическим методом и с помощью АСМ. Система, содержащая платину,

стабильна до температуры 973 К; система, содержащая частицы серебра, стабильна в вакууме и водороде до температуры 773 К, а в кислороде — до 623 К. Модельный катализатор с наночастицами Pt на  $\text{SiO}_2$ , представляющий собой литографическую систему, полученную электронным пучком, был использован для сравнения с платиновой фольгой в реакциях гидрирования и дегидрирования циклогексена при температуре 100 °С. Показано, что реакционная способность системы, содержащей частицы платины диаметром 28 нм, была в два раза, а селективность — в три раза выше, чем у фольги.

Фотокаталитическое восстановление бис(2-дипиридил)дисульфида (RSSR) в 2-меркаптопиридин (RSH) водой происходит селективно на поверхности диоксида титана. Скорость процесса значительно увеличивается при нанесении на  $\text{TiO}_2$  наночастиц серебра (0,24 масс. %) размером менее 1 нм [14]. Тиолы широко используются в агрохимии, нефтехимии, фармацевтике, а также для стабилизации наночастиц металлов.

Исследование адсорбции RSSR, спектров поглощения, влияния pH, времени облучения, количества нанесенного серебра и температуры позволило авторам работы [14] предложить следующий механизм реакции.



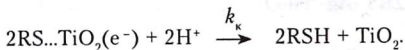
где  $K_a$  — константа равновесной адсорбции,  $I$  — интенсивность света,  $\phi$  — интенсивность поглощения света,  $k$  — константа скорости соответствующих стадий.

На первой стадии селективная адсорбция RSSR на поверхности наночастиц серебра сопровождается разрывом связи S-S. На второй стадии при возбуждении наночастиц в области запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  генерируется пара электрон ( $e^-$ ) — дырка ( $h^+$ ). Большинство электронно-дырочных пар рекомбинируют (стадии (3) и (5)). На стадии (4) происходит разделение зарядов: наночастицы серебра присоединяют электрон, а дырки переходят на подложку  $\text{TiO}_2$ . Положительный потенциал дырки достаточен для окисления воды и образования  $\text{H}^+$  и молекулы  $\text{O}_2$  (стадия (6)). На стадии (7) каталитическая система восстанавливается, и образуется RSH. В результате, по мнению авторов работы, нанесенные наночастицы серебра вызывают следующие эффекты:

- ускорение адсорбции RSSR;
- пространственное разделение позиций, на которых происходит восстановление частиц серебра, окисление подложки  $\text{TiO}_2$ , т. е. эффект разделения зарядов;
- селективную адсорбцию окисляемого соединения (RSSR) и восстановителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в местах окисления и восстановления, обуславливающую высокую селективность процесса.

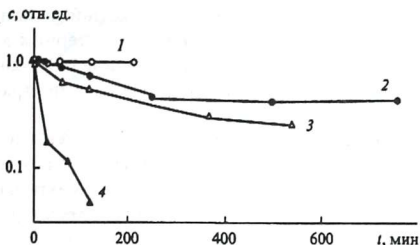
Сопоставление каталитических систем  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag-TiO}_2$  показало, что обе они характеризуются одинаковыми энергиями активации фотокаталитического восстановления ( $30,5 \pm 1,5$  кДж/моль). Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией многостадийного процесса является реакция (6), а не фотокатализ.

Восстановление RSSR на  $\text{TiO}_2$  в отсутствие серебра осуществляется по реакции



В последние годы в катализе и фотокатализе начали активно применять полупроводниковые наночастицы. Изучена сравнительная каталитическая активность различных наноразмерных частиц полупроводниковых оксидов и сульфидов в полярных (ацетонитрил) органических растворителях [15]. Исследование проведено на примере фотоокисления пентахлорфенола — токсичного соединения, используемого в качестве фунгицида, бактерицидного средства, а также для консервации древесины. Зависимость изменения от времени освещения относительной концентрации пентахлорфенола в присутствии наночастиц различных металлов приведена на рис. 57.





**Рис. 57.** Изменение относительной концентрации ( $c$ ) пентахлорфенола в воде в зависимости от времени облучения светом длиной волны  $400 < \lambda < 700$  нм: 1 — в отсутствие и 2–4 в присутствии катализаторов: 2 — порошок CdS ( $0,1 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ), 3 — частицы MoS<sub>2</sub> диаметром 4,5 нм ( $0,036 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ), 4 — частицы MoS<sub>2</sub> диаметром 3 нм ( $0,09 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ )

Необходимо отметить экстремально сильную зависимость скорости реакции от размера частиц для MoS<sub>2</sub>, что, в свою очередь, отражает влияние на реакцию ширины запрещенной зоны частицы и связано с соответствующим изменением потенциала восстановления. В отличие от обычно используемого в фотокатализе оксида титана, активного в УФ-области, наночастицы дисульфида молибдена размером 3 нм катализируют реакцию при облучении светом в видимой области. Наночастицы SnO<sub>2</sub> размером 26 и 58 нм заметного воздействия на фотоокисление пентахлорфенола не оказывают.

Получение сульфидов молибдена в виде пустотелых наносфер расширяет сферу их применения [16]. Подобные частицы были синтезированы при облучении ультразвуком глинообразной смеси Mo(CO)<sub>6</sub>, S<sub>8</sub> и нанометровых сферических частиц кремния в 1,2,3, 5-тетраметилбензоле в струе аргона. Частицы MoS<sub>2</sub>, покрывающие кремний, обрабатывали 10 %-ной HF, которая осуществляла травление и удаление кремния. Полученные пустотелые сферы диаметром ~ 50 нм показали высокую каталитическую активность в гидродесульфуризации тиофена в температурном интервале 325–375 °С. Увеличение активности по сравнению с обычными сферическими наночастицами MoS<sub>2</sub> обусловлено участием в процессе внутренней и наружной поверхностей полый частицы.

Новые возможности в нанохимии, в частности молибдена, открывает активно развиваемое получение кластерных анионов, содержащих 368 атомов молибдена. Такие соединения позволяют осуществлять реакции по избранным реакционным центрам подробно описанных нанообъектов [17].

Можно предвидеть развитие нового направления в нанохимии, связанного с проведением химических реакций с помощью зондов атомно-силового и сканирующего туннельных микроскопов. Интересные примеры химической модификации концевых функциональных групп в агрегатах кремнийорганических молекул при каталитическом действии зонда АСМ, покрытого палладием, рассмотрены в работе [18]. Схемы изученных реакций приведены на рис. 58.

Минимальное усиление, необходимое для осуществления таких химических превращений, составляет около 2,5 мкН при скорости сканирования до 5 мкм/с. Отметим, что типичная энергия активации приведенных бимолекулярных реакций — около 50 кДж/моль. В то же время, согласно оценкам, энергия деформации поверхности ассоциата кремнийорганических молекул составляет примерно 340 кДж/моль, что намного превышает энергию активации.

Применение каталитических сканирующих наноперьев для наномодификации самоорганизующихся монослоев предложено в работе [19]. В качестве монослоев использовали нанесенный на золото бис(-третбутилдиметил-силоксиндецил)дисульфид, а на золотой кантилевер сканирующего микроскопа — 2-меркапто-5-бензимидазол сульфоновая кислота. Кислое перо индуцировало локальный гидролиз в зоне контакта и создавало структурную заготовку хорошо определяемых размеров и формы. В каталитической области образовывались клинообразные дендриты с тиольными функциями, внедренными в зону катализатора.

Поверхности, на которых осуществляются селективные химические изменения, можно использовать в чувствительных оптоэлектронных устройствах, сенсорах и устройствах, имитирующих биологические функции. Путь к «химической литографии» при химической модификации функциональных групп молекул в образце, расположенных вдоль определенных, заранее заданных линий, наметен в работе [19].

В реакции на поверхности катализатора исходные вещества вначале адсорбируются, мигрируют и реагируют, затем образующиеся

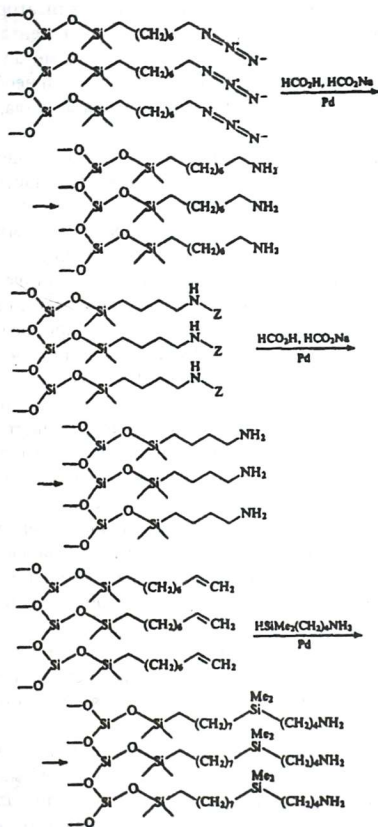


Рис. 58. Химическая модификация концевых групп в агрегатах кремнийорганических молекул при каталитическом действии зонда атомно-силового микроскопа.  
 Z-бензилоксикарбонильная группа

продукты десорбируются. Эффективность катализатора определяется согласованностью всех стадий процесса, а элементарные реакции могут по-разному зависеть от размера частиц металла. Для более глубокого понимания каталитической активности необходимо знать количество адсорбированных частиц и атомов металла, участвующих в каталитическом процессе.

Одним из развиваемых в последнее время подходов к изучению каталитической активности является нанесение частиц металла на тонкие пленки различных оксидов. Подобные исследования позволяют решить проблему, связанную с внутренними размерными эффектами и природой носителя. Изучено влияние размера частиц никеля ( $Ni_{11}$ ,  $Ni_{20}$  и  $Ni_{30}$ ) на процесс диссоциации оксида углерода. Частицы никеля получали лазерным испарением и сверхзвуковым расширением и после масс-спектрального сепарирования осаждали на пленки MgO при температуре 90 К. Молекулярная адсорбция CO наблюдается при температуре 240–260 К, а ассоциативная десорбция — при 500–600 К. На частицах  $Ni_{30}$  по сравнению с  $Ni_{11}$  и  $Ni_{20}$  ассоциативная десорбция идет более активно. Опыты с мечеными оксидами  $^{13}C^{16}O$  и  $^{12}C^{18}O$  показали наличие в частицах никеля разных мест адсорбции и десорбции, определяемых количеством атомов никеля в кластере и их электронными свойствами.

Каталитическое окисление оксида углерода изучено на монодисперсных частицах платины. Показано, что каждая частица платины  $Pt_n$  ( $8 \leq n \leq 20$ ), нанесенная на пленку оксида магния, активна при определенной температуре в интервале от 150 до 160 К. Установлено, что изменение размера кластера на один атом, например при переходе от  $Pt_{14}$  к  $Pt_{15}$ , повышает активность реакции в три раза. Активность кластера связана с его электронным состоянием, изменением его морфологии и энергии взаимодействия граничных орбиталей молекулы кислорода.

Каталитическое окисление оксида углерода ( $CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$ ) на переходных металлах является одной из основных реакций при контроле загрязнения воздуха. Одни исследователи полагают, что каталитическое окисление оксида углерода не зависит от размера частиц палладия, другие отмечают влияние частиц палладия размером менее 5 нм на кинетику окисления. Однако если на кластеры палладия предварительно адсорбирован кислород, то кинетика реакции не зависит от размера частиц катализатора. На обнаружение и проявление

размерных эффектов для одних и тех же частиц и реакций может влиять способ проведения эксперимента.

Окисление оксида углерода использовано как модельная реакция для сравнения активности частиц разных металлов, содержащих одинаковое количество атомов [20] (рис. 59). Например, частицы золота

## Ионный сигнал

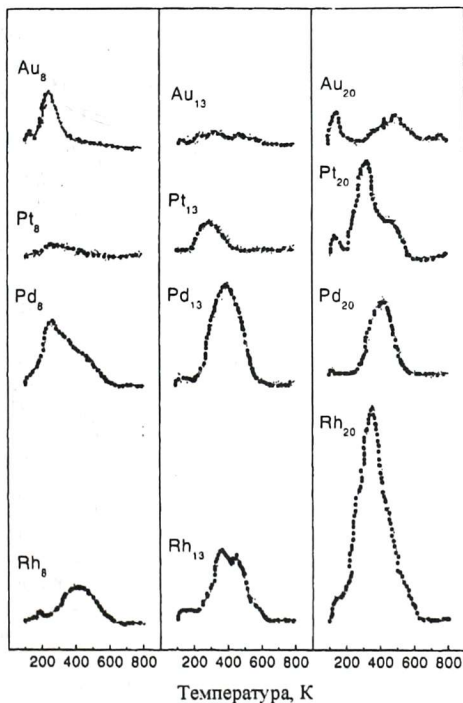
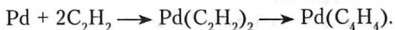


Рис. 59. Зависимость выхода  $q$  диоксида углерода при окислении монооксида углерода от температуры и размера частиц металлов

$Au_8$  наиболее активны при низких температурах (140 и 200 К). В том же температурном интервале частицы с электронно-закрытыми оболочками  $Au_{13}$  малоактивны. Сильная зависимость от размера характерна и для частиц платины. При переходе от  $Pt_8$  к  $Pt_{20}$  количество образующегося  $CO_2$  увеличивается в 9 раз. При этом только большие частицы ( $Pt_n$ ,  $n > 14$ ) дают  $CO_2$  при низкой температуре (140 К). Сравнение частиц одного размера, содержащих, например, 13 атомов, показывает, что палладий и родий активнее золота и платины.

Циклотримеризация ацетилена в бензол на частицах  $Pd_n$  ( $1 \leq n \leq 30$ ), нанесенных на тонкие пленки  $MgO$ , изучена в работе [21]. Установлено, что уже небольшие кластеры  $Pd_n$  ( $1 \leq n \leq 6$ ) дают бензол при температуре 300 К. На больших частицах ( $7 \leq n \leq 30$ ) бензол образуется при температуре 430 К. Расчеты на основе функционала плотности позволили связать высокотемпературный процесс с поверхностной диффузией атомов палладия и образованием трехмерных кластеров, обладающих более сильным связыванием, чем двумерные. Для нанесенных частиц палладия отмечено сильное влияние количества атомов на эффективность и селективность превращения ацетилена. Обнаружено, что уже единичный атом палладия катализирует реакцию циклотримеризации ацетилена. На атомах палладия, частицах  $Pd_2$  и  $Pd_3$  бензол образуется при температуре около 300 К. Небольшие кластеры палладия обладают и высокой селективностью. Атомы палладия, его димеры и тримеры дают только бензол. Частицы  $Pd_{4-6}$  полимеризуют ацетилен и дополнительно образуют  $C_4H_6$ , который десорбируется при температуре 350 К. При переходе к частицам большего размера наряду с  $C_6H_6$ ,  $C_4H_6$  образуется третий продукт  $C_4H_8$  (структура  $C_4H_6$  и  $C_4H_8$  точно не определена).

Особый интерес представляют каталитические свойства одиночного атома палладия. Теоретические исследования привели к выводу, что атом палладия и пленка  $MgO$  являются кластером. Поверхность  $MgO$  и ее точечные дефекты обладают донорными свойствами и увеличивают электронную плотность на атоме палладия. Атом палладия диффундирует по поверхности и активирует две молекулы ацетилена по схеме



Образовавшийся комплекс  $Pd(C_4H_4)$  активирует третью молекулу ацетилена. Активация связана с увеличением переноса заряда

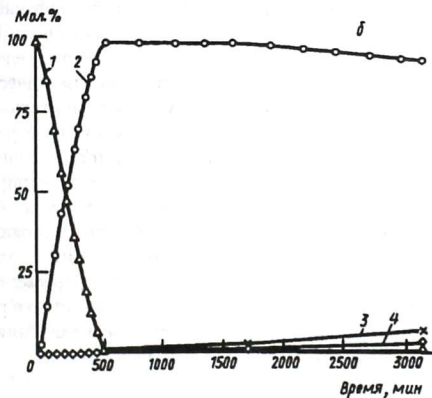
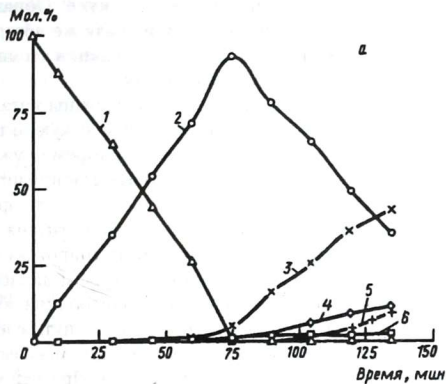


Рис. 60. Селективность и активность частиц палладия размером 3–4 нм, нанесенных на диоксид титана, в реакции частичного гидрирования тройной связи: а — частицы палладия, стабилизированные 1,10-фенантролином; б — частицы палладия, стабилизированные 2-н-бутил фенантралином

от атома палладия к адсорбированной молекуле. Образующийся бензол слабо связан с атомом палладия и сразу же десорбируется. Лимитирующей стадией процесса является реакция атома палладия с F-центрами на поверхности оксида магния.

Один из примеров влияния размера наночастицы металла и природы стабилизирующего влияния на каталитическую активность и селективность описан в работе [22]. Катализатором служили наночастицы палладия размером 3–4 нм, которые стабилизировались в одном случае 1,10-фенантролином, в другом — 2-н-бутилфенантроином. В качестве носителя использовался диоксид титана, насыщенный катализатором (0,5 масс. %). Реакция гидрирования тройной связи проводилась при комнатной температуре и давлении водорода в одну атмосферу. При применении фенантролина образование цис-2-гексена достигает максимума через 75–80 минут, селективность составляет около 95 % (рис. 60). После достижения максимума цис-2-гексен начинает превращаться в транс-2-гексен. При использовании в качестве катализатора частиц палладия с 2-н-бутилфенантролином активность уменьшается, а селективность увеличивается. Максимум образования цис-2-гексена достигается через 500 минут, селективность составляет 100 %, образования других продуктов практически не происходит. Только через 25–30 часов образуется незначительное количество транс-2-гексена. Вероятно, наличие остатка бутила в фенантролине формирует поверхность катализатора, при которой осуществляется труднореализуемый в других условиях процесс полугидрирования.

Получены и стабилизированы субнанометровые кластеры палладия диаметром около 0,7 нм [23]. Кластеры синтезировали внутри мицелл разной морфологии случайно образованных сополимеров лигандным обменом из  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Мицеллы, содержащие частицы  $\text{Pd}(0)$ , обладают высокой каталитической активностью в гидрогенировании хинолина при комнатной температуре и давлении водорода в 1 атм. также в реакции иодбензола с этилакрилатом.

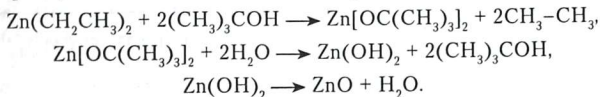
## 8.2. Реакции оксидов

Оксиды, как и металлы, находят широкое практическое применение. Реакционная способность оксидов металлов ниже, чем реакционная способность самих металлов, поэтому процесс образования оксидов металлов используют для стабилизации наночастиц металлов. С учас-



тием наночастиц оксидов металлов в последнее время осуществлен ряд реакций, представляющих интерес для нанохимии.

Оригинальное использование нанокристаллического оксида цинка описано в работе [24]. Оксид цинка получали с применением модифицированного золь-гель-метода по реакциям



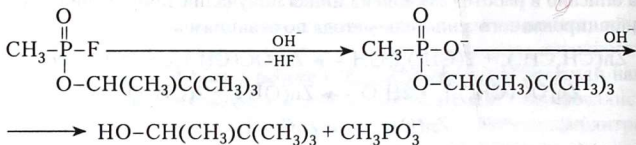
Процесс приготовления ZnO включал три стадии: получение, выделение и активацию порошка наноксида цинка. Последняя стадия, в свою очередь, состояла из нескольких этапов последовательной тепловой обработки. Сначала порошок медленно нагревали до температуры 90 °С и выдерживали 15 минут. Затем температуру постепенно поднимали до 250 °С, выдерживали образец 15 минут и медленно охлаждали до комнатной температуры. Полученный оксид цинка представлял собой кристаллические наночастицы размером 3–5 нм с площадью поверхности около 120 м<sup>2</sup>/г. Наноксид цинка использовали для проведения реакции



Процесс проходил при температуре 250 °С, причем  $\text{CCl}_4$  вводили в реакционный сосуд порциями с интервалом в 7 минут. Диоксид углерода и непрореагировавший  $\text{CCl}_4$  анализировали методом газовой хроматографии. Было показано, что по сравнению с коммерческими препаратами нанокристаллический оксид цинка более активен. Установлено также, что на нанокристаллическом оксиде цинка с высокой эффективностью осуществляются адсорбция диоксида серы и деструктивная адсорбция диэтил-4-нитрофенилфосфата — ядовитого фосфоорганического соединения. В этих процессах нанокристаллический оксид цинка проявляет большую активность, чем коммерческие образцы.

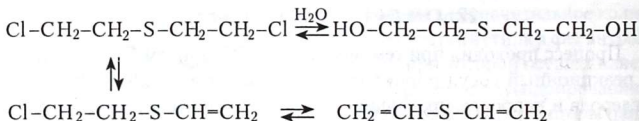
Высокая активность нанокристаллических оксидов металлов была реализована в реакциях с соединениями, используемыми как химическое оружие. Нанокристаллические оксиды магния и кальция легко взаимодействуют с фосфоорганическими соединениями [25]. Например, 3,3-диметил-2-бутилметилфосфоксофторид

$\text{CH}_3\text{-(O)P(F)O-CH(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)}_3$ , используемый как нервно-паралитическое соединение, реагирует с нанокристаллическим оксидом магния по схеме



Оксид магния отрывает HF и, используя имеющиеся на поверхности гидроксильные группы, полностью превращает токсичное соединение в нетоксичное. Выделяющийся фтористый водород реагирует с MgO, образуя  $\text{MgF}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

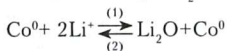
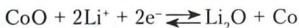
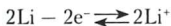
Нанокристаллические оксиды щелочно-земельных металлов успешно применяются для дезактивации иприта и других боевых отравляющих веществ. Автокаталитическое дегидрогалогенирование 2,2'-дихлордиэтилсульфида на нанокристаллическом оксиде кальция рассмотрено в работах [24, 26]. Реакция протекала по схеме



В реакции имеет место конкуренция между дегидрохлорированием с образованием дивинильного соединения и замещением хлора поверхностным гидроксидом. Продукты реакции анализировались методом ЯМР. В продуктах разложения 2,2-дихлордиэтилсульфида найдены дивинилсульфид (около 80 %) и тиогликоль и/или ион сульфония (20 %) с гидроксильной группой, за счет которой он, вероятно, связывается с поверхностью оксида щелочно-земельного металла. Кроме иприта изучено также взаимодействие CaO с другими фосфорсодержащими соединениями. Кинетика взаимодействия всех изученных соединений с CaO характеризуется быстрой начальной стадией и медленной последующей стадией, лимитируемой диффузией.

В приведенных примерах нетоксичные соединения образовывались при комнатной температуре, а скорость реакции лимитировалась переносом взаимодействующих веществ. Присутствие небольшого количества воды способствует детоксикации, что подтверждает промотирующее влияние гидроксильных групп на поверхности оксида. При использовании нанокристаллов оксида кальция и воды наблюдалось каталитическое дегидрогалогенирование.

Интересное применение наночастиц оксидов переходных металлов рассмотрено в работе [27]. Частицы оксидов Co, Ni, Cu, Fe размером 1–5 нм были использованы как материал для электродов в литиевых батареях (электрохимическая емкость 700 мкА · ч/г). В этом случае на электродах из наночастиц CoO протекают реакции образования и разложения Li<sub>2</sub>O, а также соответствующих им восстановления и окисления наночастиц. Схема обратимых реакций на примере CoO приведена ниже:

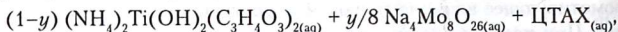


Реакция (1) вероятна и термодинамически возможна. Реакция (2) для электрохимии необычна. Оксид Li<sub>2</sub>O всегда рассматривали как электрохимически неактивный. Авторам работы [27] не удалось разложить электрохимически порошки Li<sub>2</sub>O (использовались механически измельченные порошки Li<sub>2</sub>O и CoO). Возможность реализации реакции (2) связана с участием наночастиц и возрастанием их электрохимической активности с уменьшением размера частиц.

Методом дифракции синхротронного излучения необычные структурные состояния найдены в порошках наночастиц оксида циркония [28]. Показано, что в наночастице одновременно может присутствовать 2 или 3 структуры ZrO<sub>2</sub> — моноклинная, тетрагональная, кубическая. Подобные частицы получили название «кентавры», их наличие свидетельствует о возможности различных полиморфных превращений в отдельной наночастице.

В настоящее время исследователи много внимания уделяют получению и физико-химическим свойствам гибридных наноматериалов типа ядро — оболочка и частицам, включающим два и даже три различных металла. Созданы и тщательно изучены такие новые

нанокристаллические гибридные материалы типа ядро — оболочка, как  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  [29]. Частицы  $\text{TiO}_2-(\text{MoO}_3)_x$  получали совместной нуклеацией оксидов металлов на поверхности мицеллы. Стехиометрию реакции авторы представили уравнением



где ЦТАХ — это цетилтриметиламмоний хлорид, а  $y \leq 0,57$ .

В полученных материалах энергия фотопоглощения коррелирует с размером частицы. При изменении размера частиц  $\text{TiO}_2-\text{MoO}_3$  от 8 до 4 нм энергия поглощения уменьшалась с 2,9 до 2,6 эВ. Для сравнения — энергии запрещенных зон компактных  $\text{TiO}_2$  и  $\alpha\text{-MoO}_3$  равны 3,2 и 2,9 эВ соответственно. Полученные материалы более эффективны в фотокаталитическом окислении ацетальдегида по сравнению с обычно используемым оксидом титана производства фирмы Дегасса (Франция).

Интенсивно изучается диоксид ванадия. Получены поликристаллические наностержни диоксида ванадия. Удалось также синтезировать метастабильные нанопояса диоксида ванадия и кристаллические нанопроволоки со средней шириной 60 нм и длиной более 10 мкм [30].

Для использования наночастиц металлов и их оксидов в оптических и электронных устройствах необходимо найти подходы к решению таких проблем, как:

- установление достоверных электрических контактов между индивидуальными наночастицами;
- определение характеристик электромагнитных взаимодействий между частицами в симметричных, хорошо организованных агрегатах наночастиц;
- выяснение химических свойств поверхности наночастиц и понимания влияния свойств этих наночастиц на их оптические спектры.

### 8.3. Полупроводники и сенсоры

Полупроводниковые наночастицы широко используются в гетерогенном нанокатализе и представляют потенциальный интерес для лазерной техники, при изготовлении плоских дисплеев, светоиспускающих диодов и сенсоров.

Огромным прорывом явилось создание Ж. И. Алферовым гетероструктур с пространственным ограничением носителей заряда,

возникающих в результате спонтанной самоорганизации наноструктур на поверхности полупроводниковых систем, что, в свою очередь, позволяет включить узкозонные полупроводники в широкозонные матрицы. Периодические упорядоченные структуры таких включений островкового типа могут возникать при отжиге образцов или длительном прерывании роста осаждаемого полупроводника. Получаемые гетероструктуры представляют собой наборы дискретных уровней, разделенных областями запрещенных состояний, и обладают энергетическим спектром, подобным спектру одиночного атома. Описанные системы использованы при создании инжекционных гетеролазеров.

Наряду с физическими способами получения новых полупроводниковых систем продолжают совершенствоваться методы химического синтеза. Обращенные мицеллы на основе АОТ применены для получения наночастиц ZnSe. Частицы ZnSe размером 5,7 нм исследовали методами рентгенографии, электронной микроскопии, рассеяния света, электронной спектроскопии, люминесценции.

Разработан метод стабилизации полупроводника (на примере CdS, соосаждение CdS–ZnS) и металлов (на примере золота). Получали обращенные мицеллы и осуществляли стабилизацию наночастиц путем полимеризации *in situ* (*n*-винилбензил)диметил(цетил)аммонийхлорида, иницируемой светом или добавлением азобисизобутиронитрила. Полимер, растворимый в полярных растворителях, образовывал прозрачные пленки с включенными наночастицами селенида кадмия с размером частиц от 4,7 до 6,3 нм. Метод можно рассматривать как универсальный, так как он позволяет получать пленки, стабилизировать наночастицы полупроводников и металлов.

Внутренние ядра везикул на основе  $\alpha$ -фосфатидилхолина можно использовать в качестве «нанореакторов» для выращивания монодисперсных (отклонение приблизительно  $\pm 8\%$ ) нанокристаллов CaS, ZnS, HgS определенных размеров.

Создан простой и недорогой метод синтеза граммовых количеств стабильных и растворимых в воде нанокристаллических порошков сульфида цинка (частицы размером около 6 нм) [31]. Частицы ZnS, покрытые слоем цистеина, получали введением сульфида в предварительно приготовленный раствор соли цинка и цистеина. После осаждения, перерастворения и сушки получали кристаллические

порошки ZnS, стабильные в течение 30 месяцев при температуре 4 °С. Стабильность проверяли путем фотокаталитического разложения п-нитрофенола на свежеприготовленных и выдержанных порошках. При длительном хранении оптические свойства порошков не менялись. Высококонцентрированные водные растворы (до ~ 100 мМ/л) полупроводниковых частиц можно использовать в качестве флуоресцентных биологических меток.

Получены многослойные пленки, содержащие наночастицы CdSe [32]. Частицы CdSe размером 1,7–2,0 нм синтезировали из диметилформамидных растворов солей кадмия и селена. Пленки, содержащие частицы CdSe, создавали методом последовательного образования слоев на пластинках кварца или CaF<sub>2</sub>. На поверхность пластины сначала наносили слои производных бензойной кислоты и поливинилпиридина, затем помещали ее в формамидный раствор CdSe для образования слоя, содержащего частицы селенида кадмия. Многослойные (до 5 слоев) пленки получали поочередным добавлением поливинилпиридина и селенида кадмия. Подобные пленки представляют интерес для создания новых типов светодиодов и нелинейных оптических устройств, кроме того, они могут применяться как токопроводящие системы.

Осуществлено получение полупроводниковых нанопроволок определенного диаметра с использованием коллоидных наночастиц металлов-катализаторов [33]. В качестве примера приведем результаты контролируемого синтеза нанопроволок GaP диаметром 10, 20 и 30 нм и длиной более 10 мкм [33]. Проволоки создавали лазерным распылением твердой мишени из GaP и золота (катализатор). Раствор с частицами золота наносили на мишень, которую помещали в находящуюся в обдуваемом конце печи кварцевую трубку, содержащую твердую мишень из GaP. Печь нагревали до 700 °С, и мишень распыляли в течение 10 минут с помощью эксимерного лазера. Лазерное распыление твердой мишени используется для одновременной генерации наноразмерных каталитических кластеров металла и реагирующих атомов полупроводника, которые и образуют полупроводниковую нанопроволоку. Размер катализирующей наночастицы определяет размер получаемой проволоки. Контрольные опыты показали, что в отсутствие частиц золота полупроводниковые проволоки не образуются. Соответствие между размерами наночастиц золота и полупроводниковых проволок позволило сделать вывод

о возможности контролировать диаметр получаемых проволок. Аналогичный метод используется для контроля диаметра кремниевых нанопроволок.

На примере частиц CdSe размером от 0,7 до 2 нм исследовано влияние размера наночастиц полупроводника на ширину запрещенной зоны материала [34]. Все частицы были получены методами металлоорганической химии. Наряду с кадмием и селеном на их поверхности находились атомы фосфора, фенильные и пропильные группы. Например, одна из исследованных частиц имела состав  $Cd_{10}Se_4(SePh)_{12}(PPr_3)_4$ , где Ph — фенил, Pr — n-пропил. Атомную структуру частиц определяли методом рентгенографии для одиночных кристаллов. С увеличением размера наночастицы ширина запрещенной зоны  $E_g$  для частицы приближается к величине  $E_g$  для объемных образцов  $Cd^8Se$  (рис. 61).

Широкие возможности для различных направлений электроники открывает использование одно- и двухразмерных биметаллических систем [35]. Одно из этих направлений связано с синтезом частиц типа  $ME_2$ , в частности  $NbSe_2$ . Суперпроводящие одномерные нанотрубы в смеси с наностержнями  $NbSe_2$  диаметром 35–100 нм и длиной в несколько сот нанометров получены термическим разложением  $NbSe_3$  в струе аргона при температуре 700 °С [36]. Более высокие

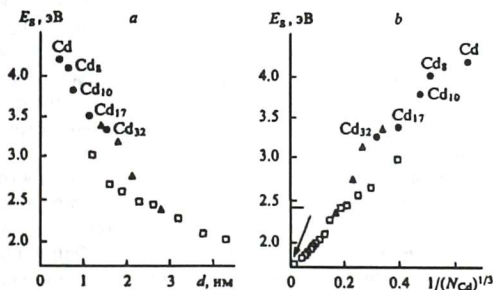


Рис. 61. Зависимость ширины запрещенной зоны для наночастиц CdSe от их диаметра (а) и обратного радиуса (б). N — число атомов кадмия в частице. Черные точки — экспериментальные данные, остальные значки — данные разных авторов для более крупных частиц

выходы, чистоту и узкое распределение по размерам при синтезе металлселенидов обеспечивают синтезы в растворах. В растворе додециламина получены двухразмерные пластины и одноразмерные проволоки  $\text{NbSe}_2$  [11]. Предшественником диселенида ниобия служили  $\text{NbCl}_3$  и Se, которые в токе азота перемешивались в додецилаmine и затем нагревались при  $280^\circ\text{C}$  в течение 4 часов, давая черную суспензию. Из этой суспензии при медленном ( $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) охлаждении до комнатной температуры получены двухразмерные ламинарные структуры толщиной от 10 до 70 нм. При быстром охлаждении раствора, полученного из суспензии при экстракции гексаном, были получены проволоки  $\text{NbSe}_2$  диаметром 2–25 нм и длиной до 10 микрон.

Для оптоэлектроники необходимы устройства на основе двухразмерных полупроводниковых гетероструктур. Комбинация полупроводников с различными запрещенными щелями позволяет контролировать такие фундаментальные параметры, как ширина запрещенной щели, эффективность массы и подвижность носителей зарядов, индекс рефракции и спектр энергии электронов.

Динамические свойства носителей зарядов на границе раздела жидкость — полупроводник важны для фотокатализа, конверсии солнечной энергии, фотоэлектрохимии. Свойства носителей зарядов — электронов и дырок, включая их поглощение и рекомбинацию в ряде полупроводниковых наноразмерных систем, изучены с помощью лазерной техники. Суспензии наночастиц сульфида кадмия использовались для инициирования полимеризации акрилонитрила. Полученный полиакрилонитрил (ПАН) и продукты его частичного гидролиза применяли как шаблон, регулирующий форму наночастиц  $\text{CdS}$  и композитных нанопроволок  $\text{CdS}/\text{ПАН}$  с диаметром менее 6 нм и длиной от 200 нм до 1 мкм.

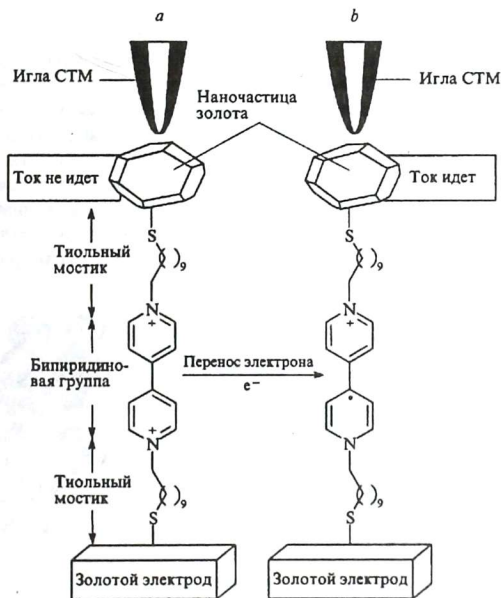
Описан наноразмерный электронный выключатель, построенный из нанокластеров золота и соединений, содержащих редокс-группу [37]. В качестве редокс-группы использовали бипиридиновую группировку в составе  $N,N$ -ди-(10-меркаптодецил)-4,4'-бипиридинийдигбромида. Когда наночастицы золота связаны с пленкой из молекул бипиридинийбромидов, восстановление бипиридиновой группы на золотом электроде происходит легко и обратимо:



где  $\text{bipy}^{2+}$  — бипиридиновая группа, а  $\text{bipy}^{*+}$  — радикал.



На рис. 62 приведена схема электронного выключателя размером 10 нм, работающего на изменении химического состояния молекул. Авторы считают, что их система соответствует не более чем 60 органическим молекулам, и для ее работы необходимо не менее 30 электронов. Когда молекула содержит бипиридин в восстановленном состоянии  $\text{bipy}^{+ \cdot}$ , по цепи нанокластер — молекула — электрод течет заметный туннельный ток. Если некоторое пороговое напряжение прикладывается к золотому электроду, то туннельный ток



**Рис. 62.** Схема работы электронного выключателя: *a* — бипиридиновая группа находится в окисленном состоянии, и ток не идет; *b* — в результате присоединения электрона восстанавливается бипиридиновая группа, и возникает ток

значительно уменьшается. Пороговое напряжение соответствует окислению  $\text{viRu}^+$  в  $\text{viRu}^{2+}$ . Таким образом, создан электрохимический выключатель, состояние которого определяется потенциалом, необходимым для восстановления молекулы одним электроном. Подобные устройства пока работают медленно и имеют недостаточное усиление. Однако они могут найти применение там, где усиления не столь важны, например в качестве химических сенсоров для обнаружения одиночных молекул или химических реакций. Кроме того, на основе таких систем могут быть созданы запоминающие устройства для компьютеров.

Возможности для конструирования сенсорных и оптоэлектронных устройств с использованием наночастиц описаны в работе [38]. Кристаллы металлоорганических соединений платины, лишенные пор, могут обратимо присоединять и выделять сернистый газ без разрушения кристалла. Образно говоря, кристаллы дышат (рис. 63).

При взаимодействии с  $\text{SO}_2$  кристалл в течение минуты приобретает оранжевую окраску. Изменение цвета сопровождается трансформацией плоскоквадратных комплексов платины в квадратно-пирамидальные комплексы, содержащие  $\text{SO}_2$  в качестве пятого лиганда. При этом весь объем кристалла увеличивается на 25 % с сохранением

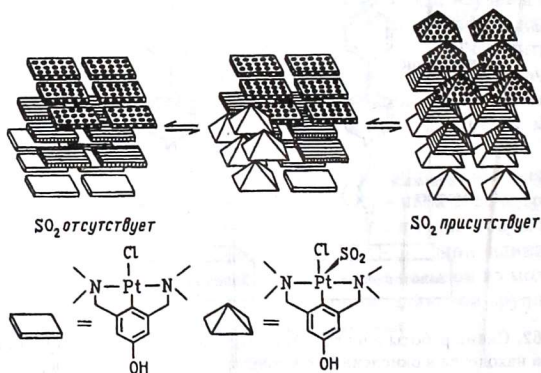


Рис. 63. Кристаллы, обратимо поглощающие  $\text{SO}_2$

упорядоченной структуры решетки. Еще более удивительно то, что, если увеличенный в объеме кристалл подвергать воздействию воздуха, он «выдыхает»  $\text{SO}_2$  и релаксирует в его исходное, бесцветное и свободное от  $\text{SO}_2$  состояние. Процесс можно многократно повторять без нарушения кристалличности. По мнению авторов, подобные кристаллы найдут применение в качестве оптических переключателей и сенсоров, чувствительных к сернистому газу. Возможно, что другие аналогичные соединения будут обратимо взаимодействовать с хлором, диоксидом углерода и другими газами. Есть также основания полагать, что вещества, связывающие газы в растворе, могут связывать их и в твердом состоянии.

Полипиррольные нанопроволоки предложено применять в качестве рН-сенсоров. Для исследования биомолекул, например ДНК, используют проводящие полипропиленовые нанопроволочные биосенсоры контролируемого состава и размера (200 нм) с встроенными электроконтактами, включенными квантовыми точками и молекулами, обладающими биочувствительностью [39].

Наночастицы с определенным стехиометрическим составом и размером 1–4 нм обнаружили необычные свойства с изменением температуры. Поведение кластеров палладия размером 17 нм при комнатной температуре подобно компактному металлу, а при температуре 4,2 К наблюдается кулоновский барьер. В то же время стабилизированные лигандами частицы золота  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  (PPh — трифенилфосфат) размером 1,4 нм имеют кулоновский барьер при комнатной температуре [40]. Энергетический кулоновский барьер прохождения электрона через кластер можно изменять, организуя из них трехмерные структуры с помощью стабилизирующих лигандов. Длина и химическая природа этих лигандов, называемых спейсерами, меняет расстояние между кластерами и величину кулоновского барьера [40]. Отмеченные особенности наночастиц металлов уже находят практическое применение. На зависимости кулоновского барьера от температуры финской фирмой Nanoway создан сенсор для измерения температуры в интервале 1–30 К.

В настоящее время много внимания уделяется созданию чувствительных элементов сенсорных материалов на основе полупроводниковых оксидов и гетероструктур. Влияние паров этилового спирта и диоксида азота на свойства нанокристаллов  $\text{SnO}_2$ , нанесенных на монокристаллический кремний, и нанокристаллов оксида олова,

легированного добавками Ni, Pd, Cu, изучено в работе [41]. Легированные нанокристаллы  $\text{SnO}_2$  создавали пиролизом аэрозолей. Их средний размер, согласно рентгенографическим данным, составлял 6–8 нм. Адсорбция молекул газа оказывает влияние на вольт-амперные характеристики гетероструктур, что отражается на высоте потенциального барьера на гетерогранице и туннельных процессах на границе раздела.

Новое поколение химических сенсоров можно синтезировать, используя неоднородные наносистемы и необычные электронные и физико-химические свойства наночастиц металлов, входящих в такие системы. В подобных системах компактное кристаллическое ядро наночастиц окружено внешней аморфной оболочкой, а электроперенос под влиянием адсорбированных молекул газа осуществляется по связанным в ансамбли взаимодействующим наночастицам. Сенсорные свойства неоднородных неравновесных наноконструктивных пленок рассмотрены в работе [42]. Исследованы системы оксид — оксид ( $\text{SnO}_2$ – $\text{TiO}_2$ ), металл — оксид ( $\text{Cu}$ – $\text{SiO}_2$ ), металл — полимер ( $\text{Cu}$ –поли-*p*-ксилилен). Сенсорную активность образцов на водород, влажный воздух, аммиак определяли по изменению проводимости. Для создания новых эффективных сенсорных материалов наряду с использованием неравновесных условий синтеза требуются исследования частиц оксидов разного размера.

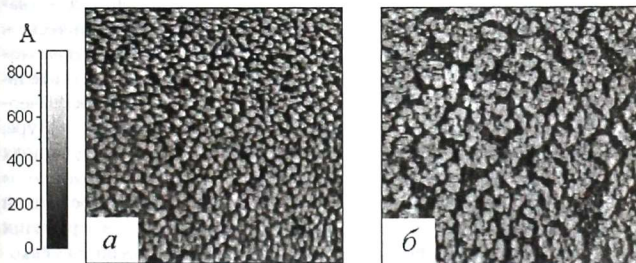
Многие области нанотехнологии основаны на физическом и химическом взаимодействии наночастиц различных форм и размеров. Чтобы использовать наноматериалы в качестве сенсоров и катализаторов, необходимо знать особенности таких материалов, проявляющиеся в процессе их получения.

Прогресс в нанотехнологии способствует возрастанию интереса к газочувствительным материалам. Это обусловлено прежде всего перспективными электронными свойствами наноматериалов, их зависимостью от размера и возможностями контролировать структуру материала с помощью новой экспериментальной техники.

В настоящее время большинство коммерческих металлоксидных сенсоров для анализа газов производится методом трафаретной печати на небольшие тонкие керамические подложки. Данный способ позволяет с незначительными отклонениями в толщине пленок полупроводниковых оксидов металлов получать большое количество сенсорных элементов с близкими характеристиками.

Несмотря на хорошо разработанную технологию, метод имеет ряд недостатков и нуждается в совершенствовании. Прежде всего, потребляемая мощность подобных сенсоров может достигать 1 Вт, что ограничивает их применение в портативных устройствах, питаемых от батарей. Другая технологическая проблема связана с необходимостью тщательного приготовления нагреваемых керамических пластин. Должна быть обеспечена хорошая термическая изоляция между сенсорным элементом и его основанием. Отмеченные проблемы инициируют развитие технологии субстратов и интенсивные поиски новых чувствительных материалов.

Методом вакуумной конденсации паров созданы тонкие газочувствительные пленки свинца. Тщательный контроль скорости конденсации, испарения металла и температуры поверхности осаждения частиц металла обеспечил получение конденсатов с регулируемой структурой и открыл возможности для химической модернизации поверхности частиц [43, 44]. В качестве примера на рис. 64 приведены структуры двух образцов, содержащих практически одинаковое количество свинца, но образованных с различными скоростями конденсации. Структура наносистемы, состоящей из частиц размером  $\sim 50$  нм, влияет на электрические свойства. Найдено, что к парам



**Рис. 64.** Микрофотографии тонких пленок свинца, осажденных при 80 К после отжига до комнатной температуры и напуска воздуха (площадь сканирования  $5 \times 5$  мкм): *а* — 34,3 МС, осажденные при скорости 0,05 МС/с, роста проводимости не наблюдали; *б* — 28,1 МС, осажденные при скорости 0,20 МС/с, отмечен рост проводимости (МС — молекулярный слой)

воды чувствительна только структура б. После осаждения и контролируемого нагревания частицы свинца могут окисляться, образуя пористый чувствительный слой.

Применение нанотехнологий открывает новые возможности для контроля чувствительности микроструктурных слоев и позволяет получать материалы с узким распределением по размерам составляющего зерна. Изучение тонких пленок  $\text{SnO}_2$  показало существенное увеличение чувствительности с уменьшением размера оксидных частиц до наномасштабов [45]. Проведен систематический анализ зависимости чувствительности диоксида олова от размера зерен [46] и методов получения [47].

Метод магнетронного распыления наноструктурных пленок  $\text{SnO}_2$  был успешно использован для создания пленок, чувствительных к диоксиду азота. При температуре  $130^\circ\text{C}$  чувствительность к  $\text{NO}_2$  составила 5 ppm. Для получения наноструктурных металлоксидных сенсорных материалов также применяли модифицированный золь-гель-метод и оригинальный способ механохимического измельчения. Кроме того, интенсивно развивается направление по созданию новых типов материалов, в частности тонких полимерных и молекулярных пленок и композитных материалов, для микроэлектроники и сенсорики.

Другой пример — функциональные оксидные нанопояса — квазиодномерные наноматериалы с хорошо определенным химическим составом, кристаллографической структурой и подвижностью. Подобные материалы проявляют ряд свойств, например чувствительность к газам. Их создание — относительно простой процесс: твердый исходный материал испаряется при повышенной температуре, и образующаяся паровая фаза конденсируется при определенных условиях (температура, давление, атмосфера, субстрат и т. д.).

Обычно процесс проводится в горизонтальной печи, состоящей из алюминиевой трубы, откачивающей системы и контролирующих устройств. Правый конец трубы связан с насосом, а несущий газ входит через левый конец трубы. Давление в системе поддерживается около  $2 \cdot 10^{-3}$  Торр.

Перспективно увеличение поверхностной площади полупроводника приданием ему пористой структуры. Мезопористые порошки  $\text{SnO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  получены самоорганизацией при обработке фосфорной кислотой. Стандартные порошки оксида олова, поверхность которых

модифицирована в мезопористую, приобретали улучшенные сенсорные характеристики по сравнению с порошками оксидов, имеющих меньшую площадь поверхности. Пористый кремний, полученный электрохимическим травлением, также проявляет высокую чувствительность к некоторым газам. Найдено, что различные покрытия, созданные электролитическим путем, влияют на чувствительность к определенным газам. Использование быстрого Фурье-преобразования позволяет исключить ложные сигналы.

Для обнаружения газов начали широко использоваться углеродные нанотрубки. Один из первых газовых сенсоров на нанотрубках был применен для обнаружения небольших концентраций  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_3$  при комнатной температуре [48]. Эти результаты инициировали дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования. Например, было обнаружено, что добавление углеродных нанотрубок к  $\text{SnO}_2$  позволяет получать материал, чувствительный к диоксиду азота. Допирование трубками повышает чувствительность по сравнению с недопированным диоксидом олова. Углеродные трубки применяют в качестве катода для создания сенсоров, основанных на ионизации определяемого газа. Газ ионизируется в электрическом поле и идентифицируется по напряжению пробоя. Однослойные углеродные нанотрубки создают высокие электрические поля вблизи своих ультратонких концов и объединяют воздействие нескольких миллионов трубок. Следовательно, можно увеличить общее поле и снизить порог пробоя, что позволяет ионизировать газы при напряжениях, которые на 65 % ниже, чем в традиционных сенсорах.

Таким образом, нанотехнологии открывают большие возможности для получения газочувствительных материалов нового типа и позволяют контролировать наноразмерную структуру традиционных материалов. Высокоорганизованные массивы гибридных металлполупроводниковых наночастиц типа ядро – оболочка могут найти применение в качестве газовых сенсоров.

Экспериментально установлено, что допирование медью диоксида олова увеличивает его чувствительность и селективность к сероводороду. Аналогичный эффект наблюдали для гетероструктур  $\text{CuO-SnO}_2$  и  $\text{SnO}_2\text{-CuO-SnO}_2$ . Это явление было объяснено уменьшением высоты барьера в  $p\text{-CuO-n-SnO}_2$ , обусловленного химическим превращением плохо проводящего оксида меди в умеренно проводящий сульфид меди.

На проводимость и чувствительность газовых сенсоров, используемых для анализа окружающей среды, большое воздействие оказывает влажность. В присутствии паров воды чувствительность, например, к CO возрастает, а к углеводородам уменьшается.

Чувствительность образцов  $\text{SnO}_2$  к  $\text{CO}_2$  изучена при повышенных температурах в атмосфере с различной влажностью. Метод ИК-спектроскопии в режиме диффузного отражения позволил проводить исследования подобных систем *in situ*. С его помощью найдено значение донорных свойств гидратированных протонов по сравнению с гидроксильными группами частицы оксида.

Среди тенденций в газовой-сенсорной технологии и создании сенсорных анализаторов особый интерес представляет так называемый электронный нос. Подобные многокомпонентные системы могут быть созданы путем объединения отдельных сенсоров, чувствительных к различным газам, летучим органическим соединениям и запахам. Важным компонентом таких систем является метод сравнения со стандартом, обычно реализуемый через искусственную нейронную сеть.

Нанотехнология с ее возможностями создания чистых, структурно-упорядоченных и ориентированных материалов относится к ключевым направлениям в изготовлении новых газовых сенсоров с требуемыми характеристиками. Их получение поможет исследователям глубже понять механизм сенсорного отклика на атомном уровне, что, в свою очередь, обеспечит интенсивное развитие работ в этой области. Однако предварительно необходимо решить целый ряд проблем нанохимии, прежде всего следующие:

- осуществление контроля размера, структуры и стабильности металлов, полупроводников и гибридных наноматериалов в процессе их получения, например при низкотемпературном синтезе;
- осмысление кинетики и термодинамики процессов самоорганизации, которые имеют место на поверхности наночастиц в широком интервале температур;
- определение влияния формы наночастиц, в частности нанопроволок и нанотрубок из различных материалов, на их химические свойства.

Решение этих проблем в сочетании с поиском новых наносистем позволит получить новые сенсоры и каталитические системы.



### 8.4. Фотохимия и нанофотоника

В последнее время появились работы по кинетике и динамике реакций с участием наночастиц металлов. Фотохимическая реакция с участием покрытых *n*-додекантиолом наночастиц серебра, диспергированных в циклогексане, изучена в пикосекундном интервале времени [49]. Схема механизма фотореакции приведена на рис. 65.

По данным метода электронной микроскопии, наночастицы  $\text{Ag}_x\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$  имеют средний размер около 6,2 нм и по форме напоминают многогранники. Под влиянием кратковременного облучения они сначала распадаются на более мелкие части (< 2 нм). Увеличение продолжительности облучения до 9 минут, напротив, ведет к укрупнению частиц до 20 нм. Фотохимические превращения детектировали по изменению во времени интенсивности и ширины линии поглощения плазмона серебра (на рис. 65 обозначены вертикальными жирными линиями). Установлено, что поглощение нелинейно зависит от интенсивности света. В наносекундном диапазоне изучена кинетика фотолиза частиц, и получены соответствующие кинетические константы. Изменения диэлектрических свойств окружающей среды происходят за 0,5 нс. Под влиянием оптического возбуждения часть молекул алкантиола отщепляется за время (3,6 нс), определяемое энергией, выделенной в виде тепла ( $E_{th}$ ). Доля частиц с отщепленными тиольными группами определяется энергией возбуждающего импульса. В пределах 40 нс (время рекомбинации) покрытые тиолом частицы также подвергаются фрагментации. Последующее воздействие света частично предотвращает процесс дезинтеграции наночастиц.

В отличие от наночастиц на основе серебра, которые под действием света претерпевают фотохимические превращения, для наночастиц на основе золота в аналогичных условиях более характерны изменения формы. Для этих наночастиц фрагментация существенно ослабляется в более полярных растворителях или с изменением длины молекулярной цепи алкантиола.

Наночастицы серебра использованы в фотохимических превращениях феназина и акридина [50]. Установлено, что обе молекулы, адсорбированные на поверхности частиц серебра, при действии света распадаются с разрывом связи N–C в однофотонном процессе. Скорость реакции и степень фотораспада зависят от длины волны

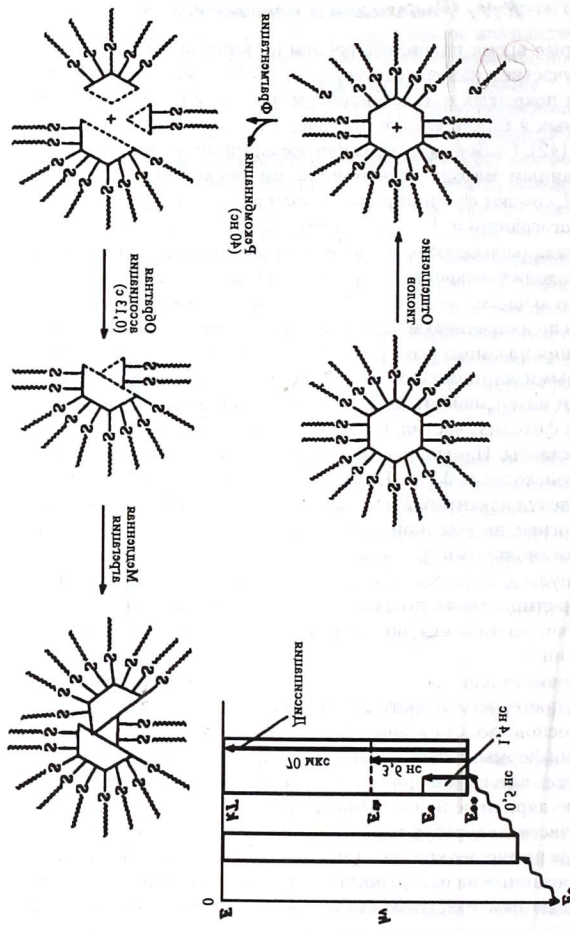


Рис. 65. Схематическое изображение фотореакции с участием наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}_{12}\text{H}_{25}$  диспергированных в циклогексане

к нанометровым (1–10 нм) связан с изменением свойств материалов. В нанохимии отдельный атом или молекула является пределом миниатюризации, однако к таким частицам трудно присоединять контакты. Углеродные нанотрубки в зависимости от строения обладают металлической или полупроводниковой проводимостью.

Методы синтеза однослойных нанотрубок и возможности создания приборов на их основе рассмотрены в работе [54]. При этом подчеркивается, что если традиционный путь микроэлектронных приборов и интегральных схем основан на подходе «сверху вниз», или «от большего к меньшему», то перспективные методы исходят из идеи «снизу вверх», или «от меньшего к большему», «от простого к сложному».

При наномасштабных размерах частицы адсорбция других молекул может изменять ее электронные свойства. Другая проблема использования нанотрубок как электронных устройств связана с шумами, возникающими при прохождении электрического тока. Предполагается, что одним из источников шумов могут быть молекулы, адсорбированные на внешней стороне углеродной нанотрубки. В то же время это обстоятельство может быть использовано для создания чувствительных сенсорных устройств.

Химические методы организации структур из нанотрубок только начинают развиваться. В настоящее время много внимания уделяется получению Y-образных трубок путем пиролиза смеси газобразных никелоцена и тиофена при 1000 °С [55]. Выход трубок с углом сочленения около 90° и диаметром 40 нм составляет ≈ 70 %. Вольт-амперные характеристики трубок асимметричны относительно тока смещения, что свидетельствует о выпрямляющих свойствах синтезированных трубок.

Значительные усилия специалистов направлены на изучение эмиссионных свойств углеродных нанотрубок. Нанотрубки перспективны как эмиссионный материал благодаря большому отношению длины к диаметру, малому радиусу кривизны кончика, высокой проводимости, теплопроводности и химической устойчивости. В работах по полевой эмиссии трубок еще немало проблем и противоречий. Для использования нанотрубок в производстве дисплеев прежде всего необходимы технологии создания больших поверхностей с однородными и воспроизводимыми характеристиками. Исследования в этом направлении ведутся во многих странах.

и квантовых проволок в неорганических полупроводниках. Усилия исследователей сосредоточены главным образом на изучении линейных оптических эффектов. Нелинейные оптические наномасштабные явления только начинают изучаться. Проблемы и перспективы нанофотоники проанализированы в работе [52].

Одно из направлений по созданию недорогих и возобновляемых источников энергии основано на разработке солнечных элементов на органических соединениях. Широкие возможности в этой области открывает использование гибридных наноматериалов. Солнечные элементы были получены на основе четвертичной самоорганизации различных порфиринов (доноры) и фуллеренов —  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (акцепторы) путем их кластеризации с наночастицами золота на структурированной пленке диоксида олова [53]. Найдено, что созданная композиция по конверсии энергии в 45 раз эффективнее системы, состоящей из порфирина и фуллерена. Сочетание порфирина и фуллерена рассматривается как идеальная донорно-акцепторная пара, ибо в результате их комбинации реализуются возможности ускорения фотоиндуцированного переноса электрона и медленной рекомбинации зарядов, приводящие к генерации с высоким квантовым выходом долго живущих состояний с распределенными зарядами.

### 8.5. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки можно применять в виде массивных изделий и миниатюрных устройств. В первом случае множество трубок используется в качестве наполнителей для композитов, источников тока, адсорбентов или аккумуляторов газов, во втором — для изготовления различных электронных устройств, полевых эмиттеров электронов, сверхпрочных зондов микроскопов, сенсоров.

Области применения углеродных трубок постоянно расширяются, все охватить достаточно сложно, поэтому приведены примеры, наиболее близкие к нанохимии.

Из полиметилметакрилата, наполненного ориентированными нанотрубками, получены очень прочные волокна. Для обнаружения крупных нейтральных молекул с наполнителями из нанотрубок созданы полимерные мембраны. С применением нанотрубок связаны большие надежды и в электронике. Как уже отмечалось, переход от используемых в настоящее время микрометровых размеров (0,1–1,0 мкм)

к нанометровым (1–10 нм) связан с изменением свойств материалов. В нанохимии отдельный атом или молекула является пределом миниатюризации, однако к таким частицам трудно присоединять контакты. Углеродные нанотрубки в зависимости от строения обладают металлической или полупроводниковой проводимостью.

Методы синтеза однослойных нанотрубок и возможности создания приборов на их основе рассмотрены в работе [54]. При этом подчеркивается, что если традиционный путь микроэлектронных приборов и интегральных схем основан на подходе «сверху вниз», или «от большего к меньшему», то перспективные методы исходят из идеи «снизу вверх», или «от меньшего к большему», «от простого к сложному».

При наномасштабных размерах частицы адсорбция других молекул может изменять ее электронные свойства. Другая проблема использования нанотрубок как электронных устройств связана с шумами, возникающими при прохождении электрического тока. Предполагается, что одним из источников шумов могут быть молекулы, адсорбированные на внешней стороне углеродной нанотрубки. В то же время это обстоятельство может быть использовано для создания чувствительных сенсорных устройств.

Химические методы организации структур из нанотрубок только начинают развиваться. В настоящее время много внимания уделяется получению Y-образных трубок путем пиролиза смеси газобразных никелоцена и тиофена при 1000 °C [55]. Выход трубок с углом сочленения около 90° и диаметром 40 нм составляет ≈ 70 %. Вольт-амперные характеристики трубок асимметричны относительно тока смещения, что свидетельствует о выпрямляющих свойствах синтезированных трубок.

Значительные усилия специалистов направлены на изучение эмиссионных свойств углеродных нанотрубок. Нанотрубки перспективны как эмиссионный материал благодаря большому отношению длины к диаметру, малому радиусу кривизны кончика, высокой проводимости, теплопроводности и химической устойчивости. В работах по полевой эмиссии трубок еще немало проблем и противоречий. Для использования нанотрубок в производстве дисплеев прежде всего необходимы технологии создания больших поверхностей с однородными и воспроизводимыми характеристиками. Исследования в этом направлении ведутся во многих странах.

Нанотрубки могут излучать электроны при относительно небольшом приложенном напряжении. Это позволило авторам работы [56] создать на их основе генератор микроволн. Подобные системы могут использоваться для уменьшения размеров и увеличения сроков службы станций, обеспечивающих связь с применением мобильных телефонов. При создании телефонов весьма полезным может быть свойство трубок изменять электрические характеристики под воздействием механических напряжений [56].

Предполагается, что углеродные нанотрубки могут составить конкуренцию гидридам металлов как емкие и надежные системы хранения водорода. Водород имеет преимущество перед углеводородным топливом, так как при его горении образуются только пары воды, не загрязняющие воздух. Аккумуляция водорода в углеродистых нанотрубках рассмотрена в обзоре [57].

Обнаружена чувствительность однослойных трубок к газам и способность изменять при их адсорбции электрическое сопротивление и величину термоЭДС. Подобные свойства трубок позволяют использовать их как сенсорные материалы. На основе однослойных трубок предложены сенсоры для диоксида азота, аммиака и кислорода. Такие сенсоры отличаются небольшим временем отклика и высокой чувствительностью. По сравнению с обычными оксидными твердотельными сенсорами чувствительность датчиков на нанотрубках возрастает на несколько порядков. Например, наличие  $\text{NO}_2$  в количестве 0,02 % увеличивает электропроводность на три порядка через 10 секунд, а введение 1 %  $\text{NH}_3$  уменьшает ее на два порядка за 2 минуты. Для возвращения системы в исходное состояние необходимо нагревание до температуры 400 °С (при комнатной температуре релаксация проходит медленно). Вычисления методом функционала плотности показали, что энергия связывания молекулы  $\text{NO}_2$  с однослойной трубкой  $\approx 0,9$  эВ [58], взаимодействие близко к хемосорбции, а перенос заряда увеличивает количество дырок. Реакция с аммиаком является физической адсорбцией. Аммиак, как основание Льюиса, передает электроны на нанотрубки, уменьшает количество дырок. Использование нанотрубок в качестве сенсоров на газы проанализировано в работе [59]. Сенсорные материалы на нанотрубках миниатюрны, имеют размеры в несколько квадратных микрометров, относительно недороги и могут применяться при комнатных температурах. В сенсорах на основе углеродных нанотрубок,

как и в сенсорах на основе наночастиц металлов, возникает проблема селективности при анализе сложных смесей газов.

Нанотрубки уже нашли применение в качестве зондов для микроскопов. Зонды для СТМ обычно изготавливают из вольфрама или платины, а кантилеверы для АСМ — из кремния или  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Предложено использовать в качестве зонда нанотрубки [60]. Присоединение однослойной трубки к кремниевому кантилеверу позволило увеличить срок его службы. Применение в кантилеверах химически инертных гидрофобных, тонких и гибких углеродных трубок обеспечивает возможность анализировать узкие углубления, работать с мягкими биологическими объектами.

Путем пиролиза углеводородов нанотрубку можно вырастить непосредственно на зонде микроскопа. Наиболее перспективным считается способ, сочетающий химическое осаждение трубки из газовой фазы на специальном картридже при каталитическом пиролизе с последующим переносом трубки с картриджа на кончик зонда в электрическом поле. Изготовлены трубки с кончиком, содержащим карбоксильные группы. Трубки получали окислением на воздухе при температуре 700 °С. Подобным образом был создан зондовый микроскоп, обладающий высокой химической чувствительностью и способностью анализировать вещества на атомном и молекулярном уровне. Получены зонды с аминными, углеводородными и биологически активными группами. В принципе, к карбоксильной группе можно присоединять различные функциональные группы и готовить зонды различного целевого назначения. Обнаружено, что зонд с карбоксильными группами обладает кислотными свойствами, с аминными — основными, с углеводородными — гидрофобными. В отличие от зонда, изготовленного из оксида кремния, когда функциональные группы присоединяются к боковой поверхности, в зонде из нанотрубок они находятся только на его кончике. При этом открытый конец кончика содержит при диаметре 1,4 нм около 20 атомов, что позволяет создавать зонды с одиночными функциональными группами известного строения. Кончики таких зондов можно использовать для проведения селективных химических превращений. Кантилеверы, модифицированные углеродными трубками, повышают разрешающую способность АСМ и могут применяться для исследования поверхностей в водных растворах, что особенно важно при анализе биологических объектов.

Совершенно естественным представляется использование нанотрубок как подложек катализаторов и сорбентов. Такая идея возникла практически сразу после их открытия. Катализаторы могут быть созданы при заполнении как внутренней поверхности трубки, так и внешней. Исследования выполнены с многослойными углеродными нанотрубками. Катализатор на основе рутения получали в процессе дугового синтеза нанотрубок, образующиеся многослойные трубки имели удельную площадь поверхности  $27 \text{ м}^2/\text{г}$ . Катализатор использовали для гидрирования коричневого альдегида [61]. Выход гидрокоричного спирта удалось повысить до 80 %, а селективность восстановления возросла с 30 до 92 %.

Уникальные свойства углеродных нанотрубок, вероятно, наиболее полно могут быть реализованы в молекулярной нанотехнологии, при создании функциональных устройств и структур путем их сборки из атомов и молекул. Подобная самовоспроизводимая сборка должна происходить по законам химии, которые при взаимодействии нескольких единичных атомов и молекул действуют иначе, чем в обычных химических реакциях с большим числом молекул. Огромное значение в решении этой проблемы отводится различным типам зондовых микроскопов. Например, широкие возможности открывает создание сканирующего зондового микроскопа типа пинцета [62]. Роль пинцета выполняют два золотых листочка, разделенных прослойкой из стекла и снабженных кончиками из нанотрубок диаметром 100 нм. Электрическое поле дает возможность смыкать и размыкать нанотрубки и перемещать малые частицы, а уменьшение диаметра трубок — манипулировать с частицами в 1–2 нм, т. е. с отдельными молекулами и десятками атомов.

Исследования по заполнению трубок различными веществами показали, что углеродные нанотрубки можно рассматривать как своеобразные химические реакторы. Полученные к настоящему времени результаты позволяют утверждать, что химические превращения в полости трубок, а также плавление кристаллов и кристаллизация жидкостей отличаются от реакций в обычных условиях.

Методы синтеза непрерывно совершенствуются. Нанохимия имеет определяющее значение в получении однородных по размерам и структуре трубок, и их синтез является одной из важнейших задач.



### 8.6. Наночастицы в биологии и медицине

В настоящее время идет интенсивное развитие нового направления нанохимии, целью которого является синтез и использование систем, состоящих из наночастиц металлов (прежде всего золота и серебра) и различных биомолекул (ДНК, пептидов, олигонуклеотидов). Чтобы использовать в биологических и медицинских целях различные наночастицы, как правило имеющие гидрофобные стабилизирующие оболочки, их необходимо перевести в водный раствор. Наиболее прямой и разработанный метод состоит в проведении обмена гидрофобных лигандов на гидрофильные. Простой лигандный обмен используется наиболее часто для стабилизации наночастиц в воде. Дополнительные преимущества имеет применение стабилизирующих молекул, имеющих несколько групп, которые взаимодействуют с наночастицей.

Гидрофильная часть молекулы стабилизатора может иметь либо заряды, например в форме карбоксильных отрицательно заряженных групп, либо полимерные «щетки» из полиэтиленгликоля или декстрана.

Получают развитие и методы стабилизации, основанные на использовании амфифильных полимерных молекул [63]. В этом случае к исходному гидрофобному слою присоединяется дополнительный гидрофобный слой амфифильной молекулы, а ее гидрофильная часть облегчает растворимость частицы в воде. Подобным образом реализован перевод в воду наночастиц Au, CoPt<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CdSe/ZnS. Преимущество методики заключается в отсутствии лигандного обмена, что позволяет применять ее почти к любой частице. Некоторый недостаток связан с увеличением объема частицы за счет возникновения нескольких слоев стабилизатора. В то же время наличие значительного числа амфифильных полимеров дает возможность вводить различные функциональные группы непосредственно в оболочку наночастицы и осуществлять ее связь с биоактивными молекулами.

Существует несколько методов связи биомолекул с наночастицами. Самый простой состоит в адсорбции биомолекул на поверхности наночастиц или оболочке поверхности, стабилизирующей частицу. Наиболее эффективное применение находят наночастицы, связанные с биомолекулами через образование химической связи. Такие системы используются в качестве сенсоров и клеточных меток.

Немало исследований последних лет посвящено получению конъюгатов ДНК-Au, содержащих различное число молекул ДНК на одну частицу. Разделение частиц может быть осуществлено гелелектрофорезом. Количество молекул ДНК, которое может быть привязано к одной частице золота, определяется ее размером [64].

Нанокристаллы и особенно квантовые точки являются удобными клеточными метками, они уменьшают тенденции к фотоотбеливанию и достаточно биосовместимы. Кроме того, при клеточном делении наночастицы переходят в обе родственные клетки, и потери метки не происходит. Например, нанокристаллы были введены в специфические эмбриональные клетки лягушки, что позволило проследить за их развитием [65]. Использование меток необходимо дополнять применением магнитных наночастиц для доставки лекарств и их введением с помощью магнитного поля в пораженные ткани.

Каждый тип наночастиц обладает своими особенностями. Полупроводники хороши как флуоресцентные метки, а металлы и их оксиды могут быть магнитными. Для многих биологических и медицинских применений полезно иметь гибридные наночастицы с различными свойствами. Например, на магнитных наночастицах FePt выращены частицы CdS, обладающие флуоресценцией. Данный метод позволяет получать относительно близко расположенные частицы, что облегчает исследование взаимодействия между различными частями в гибридных наносистемах. В частицах, находящихся на расстоянии в несколько нанометров, исключены процессы переноса или туннелирования энергии.

Важная задача — образование гибридных наночастиц, содержащих не два, а большее число разных материалов. Наряду с получением гибридных материалов усилия должны быть направлены на создание из наночастиц ансамблей с точно заданной структурой. Решение этой задачи связано с определенными трудностями. Биомолекулы, участвующие в связывании наночастиц, являются перегородками между частицами и создают между ними некоторый промежуток. Кроме того, связи биомолекул с наночастицами не прочные, а достаточно эластичные. Такая гибкость приводит к тому, что наночастицы не связаны в жесткий ансамбль и расстояние между частицами флуктуирует. Дополнительные сложности создают термическая нестабильность и возможность распада биомолекул в растворе.

Оптические свойства агрегатов наночастиц золота, связанных с фрагментами ДНК, включающими от 27 до 72 пар нуклеотидов, рассмотрены в работе [66]. Использовались частицы золота диаметром примерно 15 нм, модифицированные алкантиолами. Изучено влияние длины олигонуклеотидной цепи на оптические свойства получаемых агрегатов, установлено, что длина цепи влияет на положение пика плазмона металла. Размеры агрегатов наночастиц определяли кинетическим методом, поскольку скорость их роста зависит от длины олигонуклеотидных цепей и расстояний между наночастицами. Из факторов, влияющих на скорость роста наноагрегатов, наиболее важными являются скорость связывания ДНК-линкеров с комплементарными ДНК на поверхности наночастиц золота ( $k_1$ ) и скорость роста агрегатов ( $k_2$ ). Линкеры — нескрученные отрезки двухцепочечной ДНК, связывающей собой компактно упакованные участки ДНК, стабилизированные белками и полиаминами. Оптические изменения наблюдались и при отжиге наноструктур, образуемых двумя наиболее длинными нуклеотидами-линкерами, при температурах ниже их точки плавления. Таким образом, ДНК-линкеры можно использовать для кинетического контроля роста агрегатов.

Комбинации нанокристаллов с биомолекулами начали применять как новые детекторные схемы. Описан синтез полупроводниковых квантовых точек ядро — оболочка CdSe/ZnS с наночастицами золота. Полученные структуры имели квантовую точку в центре и дискретное число от 1 до 7 нанокристаллов золота, привязанных к ней через ДНК [67]. Использование ДНК в качестве несущего материала позволяет регулировать расстояние и число нанокристаллов золота вокруг квантовой точки. Подобные системы можно применять в качестве обычных биологических меток и для исследования взаимодействия между наночастицами и квантовыми точками.

Получен положительно заряженный комплекс ДНК и наностержней CdSe, имеющих большую люминесценцию. Комплексы могут самоорганизоваться в волокнистую сеть или сфероидальные наноструктуры. Волокнистые наностержни ДНК–CdSe показывают сильную линейную поляризованную фотолюминесценцию, обусловленную ненаправленной ориентацией наностержней вдоль волокон. Процессы самоорганизации наноструктур ДНК–CdSe и ряда других проанализированы в обзоре [68].

Новый метод введения биоматериалов в живые клетки предложен в работе [69]. Он основан на электрораспылении частиц металла, несущих большой электрический заряд и имеющих высокую скорость. Если металлические частицы, поверхность которых покрыта генами, диспергировать с помощью разработанной аппаратуры, то они под влиянием внешнего неоднородного поля дезинтегрируются в жидких каплях. Получаемые при этом фрагменты гена обладают зарядом того же знака, что и частицы металла, и характеризуются высокой концентрацией. В качестве живых клеток использовали клетки фибробластов обезьян, а биоматериалов — меченые флуоресцирующим белком суспензии плазмид и плазмиды с частицами золота размером 5–10 нм (плазмиды — внехромосомные образования в виде замкнутых колец двухцепочечной ДНК). С помощью УФ-флуоресцентного микроскопа показано, что суспензия плазмиды с золотом проникает в клетку. Особенно важно, что в ДНК клетки внедряется и суспензия плазмид, не содержащая золота. По мнению авторов, этот результат самый интересный, поскольку удалось обойтись без золота, традиционно используемого для проникновения в клетки. Отмечено, что электрораспыление открывает новые возможности для трансфекции и терапии генов.

В качестве новых контрастных материалов для магнитно-резонансных исследований в медицине предложено применять наночастицы с примесью ионов гадолиния. Такие частицы диаметром 120 нм достаточно малы и легко проникают в кровеносные сосуды. Они были использованы для получения изображений сердца и желудочного тракта у крыс.

Активно развиваются работы по применению различных типов квантовых точек в качестве меток для клеток, тканей, бактерий и вирусов. По сравнению с органическими красителями они имеют более высокие фотостабильность и чувствительность. Несмотря на то, что на примере CdSe обнаружена и токсичность квантовых точек, их использование на животных в качестве биометок и диагностики болезней имеет широкое распространение [68]. Одностадийный метод синтеза в водно-масляных эмульсиях хорошо диспергируемых в воде многофункциональных квантовых точек CdS: Mn/ZnS типа ядро — оболочка размером 3,1 нм, предложен в работе [70]. Фотолюминесценция и фотостабильность квантовых точек связаны с эффективной пассивацией поверхности кристаллами оболочки сульфида

цинка, окружающими кристаллическое ядро CdS : Mn. Атом кадмия обеспечивает радиологическую непроницаемость, а атом марганца — магнитные свойства. Эффективность квантовых точек CdS: Mn/ZnS как биометок продемонстрирована на примере мозга кроликов.

Самоассоциация биологических молекул в различные наноархитектурные ансамбли может способствовать превращению содержащейся в них информации в физико-химические сигналы.

Для получения меченых биомолекул предложено использовать сферические частицы полистрирола. Эти частицы обрабатывали ПАВ, состоящим из смеси полиэтилена и полипропиленгликолей, подвергали набуханию в толуоле, который затем удаляли нагреванием до 98 °С. Этот процесс стабилизировал сурфактант, к активным группам которого присоединяли биомолекулы и флюоресцентные молекулы [71].

Ферменты являются хорошими биокатализаторами в воде, но малоактивны в органических растворителях из-за плохой растворимости. В качестве нанореакторов для ферментов в органических растворителях предложено использовать нанопоры наноструктурированных амфифильных решеток, получаемых при нанофазном разделении гидрофильных и гидрофобных фаз [72]. Фермент вводится в гидрофильную фазу, а субстрат — в гидрофобную. Возможности метода показаны на примере катализа пероксидазой из хрена взаимодействия в гептане N,N-диметил-р-фенилендиамина и фенола с трет-бутилгидропероксидом, которые дают краситель индофенольного типа.

Наноструктуры из биомолекул представляют собой супрамолекулярные ансамбли, подверженные различным химическим модификациям. Получены нанотрубки из пептидов, которые по своей морфологии аналогичны наноглеродным трубкам.

Химическая и биологическая активность твердых органических лекарственных субстанций в значительной степени обусловлена их полиморфной модификацией, супрамолекулярной организацией, структурной упорядоченностью, размером и формой частиц. Перечисленные особенности определяют биофармацевтическую и терапевтическую активность лекарственных форм. Структурно-модифицированные лекарственные средства получены в процессе криоформирования твердофазных метастабильных состояний путем низкотемпературной конденсации паров на холодные поверхности [73]. Структурная модификация лекарственных субстанций проведена с использованием статических и струевых вакуумных устройств.

Конденсация паров органических соединений осуществлялась на стенке медных полированных кубиков или на стеклянные трубки, охлаждаемые жидким азотом. Изучены образцы габапентина (1-аминометил) циклогексанацетиловая кислота моксомидина — 4-хлор-N-(4,5-дигидро-1-н-имидазол-2-ил)-6-метокси-2-метил-5-пиримидинамина, карведилол — 1-(9-н-карбазол-4-илокси)-3-[[2-(2-метоксифенокс)этил]амино]-2-пропанол.

Физические и химические свойства криомодифицированных веществ исследованы УФ- и ИК-Фурье-спектроскопией, методами микроскопии и рентгенодифракции. Состав исходного соединения и продукта конденсации контролировали методами хроматографии. Для габапентина установлено образование трех различных форм, одна из которых новая. Размер частиц, полученных при температуре 77 К, составлял 0,5 мкм и возрастал с повышением температуры конденсации. Микронизация частиц во время криоформирования выявлена и в образцах моксомидина и карведилола. Модифицированные препараты по своей биологической активности отличаются от исходных соединений.

Ведутся разработки по получению неорганических биосовместимых материалов. Одним из таких веществ является гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Синтез кристаллов гидроксиапатита различной формы и размеров рассмотрен в работе [74]. Частицы гидроксиапатита создавали методом скоростного смешивания растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Частицы для анализа отбирали из раствора через разное время после подачи кислоты. Обнаружено, что при времени  $10^4$  с все частицы являются нанопластинами и имеют кристаллическую решетку гидроксиапатита. Анализ экспериментальных результатов привел к выводу о получении новой формы, названной двумерно-кристаллическим гидроксиапатитом. Синтезированное вещество оказалось высокоэффективным медицинским препаратом, стимулирующим остеогенез при имплантации в дефекты костной ткани живых организмов.

Применение биомолекул для распознавания распространенных неорганических материалов осуществляется на основе принципов селективного связывания, известных в молекулярной биологии. Специфическое связывание пептидов с различными полупроводниками для создания нанокристаллических ансамблей предложено в работе [75]. С помощью нанокристаллических полупроводников можно выделить определенные пептиды, так как последние с высокой специфичностью

связываются с поверхностью этих полупроводников. В качестве субстратов использовали пять различных поверхностей монокристаллов полупроводников: GaAs (100), GaAs (111) Ga (на поверхности атомы галлия), GaAs (111) (на поверхности атомы мышьяка), InP (100) и Si (100). Обнаружено, что из большого числа случайно взятых пептидов каждый субстрат выбирает и селективно связывается с определенной аминокислотной последовательностью. Полученные нанокристаллические ансамбли были исследованы с помощью антител, меченных наночастицами золота размером 20 нм, а также методами просвечивающей и флуоресцентной микроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии.

Два разных подхода к созданию ансамблей биомолекул на поверхностях неорганических материалов иллюстрирует рис. 66 [76]. Их развитие является важнейшей задачей материаловедения XXI в. Значение поверхности в процессах самоорганизации биомолекул, в частности белков, рассмотрено в обзоре [77]. Проблеме биометрики, взаимодействию биомолекул с неорганическими поверхностями и биоинженерии посвящен обзор [78].

Применение различных наночастиц в биологии и медицине связано с целым рядом проблем. Большинство наночастиц металлов и полупроводников получено и стабилизировано в органических растворителях. Для применения наночастиц, например в биохимии, как правило, требуется перевести их в водные растворы, а в медицине — присоединить к ним вещества, обладающие лекарственными свойствами. Для реализации подобных превращений, которые дополнительно осложнены процессами самоорганизации наночастиц, на молекулярном уровне пытаются использовать принцип «ключ—замок», развитый на примере ферментативных реакций.

В настоящее время существует несколько подходов к созданию соответствующих материалов. Один из них основан на синтезе требуемых блоков сборкой из промежуточных групп рецептор — лиганд, образующих новые многофункциональные структуры (рис. 66а). Другой подход состоит в устройстве модифицированных лигандами блоков на поверхности частицы, которая копирует молекулы рецептора. Разрабатывается также метод метки для специфических рецепторов в клетке с помощью модифицированных лигандами строительных блоков. Наиболее часто в качестве подобных меток используются вещества, обладающие флуоресцентными свойствами.

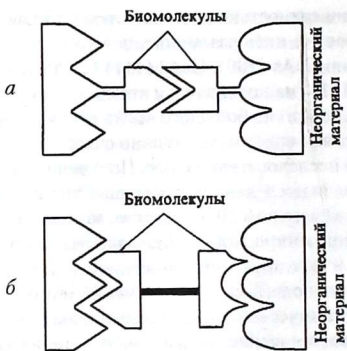


Рис. 66. Два подхода к сборке неорганических материалов в сложные структуры с использованием: *a* — комплементарности двух биомолекул; *b* — взаимодействия биомолекулы с неорганическим материалом

Перспективы и проблемы синтеза двух- и трехмерных наноструктур на основе биологических принципов рассмотрены в работе [79]. По мнению ее автора, в новом столетии получит развитие стратегия синтеза сложных ансамблей из более простых. Биологические структуры могут применяться как поверхностные детекторы для организации связывания больших органических и неорганических блоков. Это даст возможность использовать для получения новых материалов выработанные в процессе эволюции принципы создания сложных функциональных систем.

### *Контрольные задания*

1. Приведите примеры каталитических реакций на наночастицах различных металлов.
2. Охарактеризуйте отдельные стадии фотокаталитического восстановления дисульфидов на диоксиде титана с нанесенными наночастицами серебра.
3. Приведите примеры размерных эффектов в фотокатализе.



4. Охарактеризуйте возможности зондовой микроскопии в осуществлении химических реакций.
5. Охарактеризуйте особенности окисления оксида углерода частицами разного размера различных металлов.
6. Приведите примеры и отметьте особенности каталитических реакций с участием наночастиц палладия.
7. Приведите примеры реакций нанокристаллических оксидов.
8. Приведите примеры получения и использования полупроводниковых наночастиц.
9. Объясните влияние размера частиц полупроводников на ширину запрещенной зоны.
10. Объясните принцип работы наноразмерного электронного выключателя.
11. Приведите примеры сенсорных материалов на основе полупроводниковых оксидов и гетероструктур.
12. Какие возможности открывает для получения сенсоров использование наноматериалов?
13. Приведите примеры фотохимических превращений с участием наночастиц.
14. Приведите примеры использования углеродных нанотрубок.
15. Охарактеризуйте методы использования наночастиц в биологии и медицине.
16. Назовите методы введения биоматериалов в живые клетки и организмы.
17. Охарактеризуйте процессы распознавания биомолекулами неорганических материалов.
18. Охарактеризуйте значение квантово-химических методов анализа и реакций в газовой фазе.
19. Сформулируйте возможности использования низких температур для развития нанохимии.
20. Поясните, как в нанохимии пересекаются научные и практические проблемы.
21. Охарактеризуйте проблемы масштабирования и воспроизводимости и их связь с размером изучаемых частиц.
22. Объясните значение для нанохимии исследований в широком интервале температур.
23. Сформулируйте возможные перспективные направления исследований в нанохимии.

## Заключение

Экспериментальный материал позволяет сформулировать некоторые общие выводы и перспективные направления исследований химических свойств и реакционной способности различных элементов периодической системы в зависимости от размера частиц.

Нанохимия как важная часть нанонауки разделяется на несколько самостоятельных направлений. В соответствии с традициями можно рассматривать фундаментальные и прикладные области нанохимии. Высокие темпы развития научных исследований практически стирают грани и сроки между открытием новых явлений и их практическим использованием. Однако фундаментальные исследования должны быть ориентированы на решение конкретных актуальных задач. Их выполнение невозможно без глубоких, чисто научных исследований. Возникновение и развитие нанонауки и нанохимии как ее существенной составляющей отвечают современному развитию естествознания и перспективам их использования обществом [1].

Необходимо отметить еще одну тенденцию, связанную с развитием нанонауки, в частности нанохимии, — это их междисциплинарность. Интересы, подходы и методы исследования физики, химии, биологии, материаловедения тесно переплетаются. Успешное развитие различных направлений нанонауки в целом и нанохимии в частности в условиях такой многоплановости предполагает организацию сотрудничества ученых разных специальностей в рамках единой общей задачи или программы. Междисциплинарность нанонауки требует также кардинального изменения и совершенствования подготовки специалистов для работы в новом направлении, которое будет определять развитие естествознания в XXI в.

Решение многих стоящих перед нанохимией проблем связано с использованием и развитием различных физических методов исследования. Для установления зависимости химических свойств от размера участвующих в реакции частиц и изменения их реакционной способности требуются методы, которые позволяют не только определять размеры частиц, но и исследовать динамику их свойств в процессе химической реакции.

Имеющийся на сегодняшний день экспериментальный материал содержит немало отдельных примеров необычных химических реакций с участием атомов, кластеров, наночастиц многих элементов периодической системы. Однако пока практически отсутствуют работы, в которых влияние частиц разных размеров на их химическую активность прослеживалось бы в сопоставимых условиях. Исключением являются реакции частиц, получаемых многократным сепарированием в газовой фазе, когда удается проследить изменение активности в зависимости от количества атомов. Подобные исследования в настоящее время активно проводятся в зарубежных лабораториях.

В широком интервале температур химические реакции наночастиц различного размера в жидкой и твердой фазах пока практически не изучены. Проведение таких экспериментов даст возможность получить информацию о влиянии размера исследуемой частицы на периодичность изменения ее химической активности. В сочетании с квантово-химическими расчетами высокого уровня это позволит сделать очередной шаг от фрагментарных объяснений влияния количества атомов к созданию общей теории связи размера с химическими свойствами. Однако сегодня реально рассматривать реакции в разных фазах как самостоятельные проблемы нанохимии.

На современном этапе, который отражает и традиционные переходы в развитии химии от реакций в газовой фазе к реакциям в жидкой и твердой фазах, большое значение для нанохимии имеют газофазные процессы. Это особенно важно еще и потому, что в газовой фазе при высоком вакууме можно изучать реакции безлигандных наночастиц. Такие кластеры составляют основу для создания более сложных ансамблей и занимают особое место в нанохимии при получении монодисперсных частиц, изучении периодичности их свойств и особенностей формирования высокоорганизованных ансамблей. Безлигандные частицы — перспективный материал и для исследования их квантово-размерных свойств. Необходимо развитие новых методов синтеза безлигандных частиц металлов и установления их структуры.

Безлигандные кластеры, как правило, образуются в неравновесных, метастабильных состояниях. Выяснение закономерностей синтеза таких частиц позволит целенаправленно подбирать стабилизирующие лиганды, материалы-предшественники и лиганды-спейсеры,

регулирующие расстояния между отдельными кластерами, и, как следствие, управлять процессами самоорганизации, регулируя создание материалов с новыми свойствами, которые невозможно синтезировать общепринятыми методами.

Неравновесные метастабильные структуры стремятся к стабилизации, которая достигается за счет образования как можно большего количества стабильных связей. Вероятно, с этим процессом и многоэлектронностью связано возникающее при расчетах большое число минимумов свободной энергии.

Развитие квантово-химических методов анализа и моделирования безлигандных кластеров — непростая задача, так как для подобных экспериментальных исследований необходима очень сложная и дорогая аппаратура, кроме того, в процессе опытов возникают трудности с определением температуры.

Изучение химических свойств в жидкой фазе в зависимости от размера частиц, участвующих в реакции, только начинает развиваться. По сравнению с газовой фазой синтез наночастиц металлов в жидкой фазе менее сложный и более дешевый. Однако управлять размером образуемых частиц, который часто зависит от метода синтеза, довольно сложно. В настоящее время, как это было показано на ряде примеров, многие проблемы удалось решить с помощью новых восстановителей и стабилизаторов.

Фактически методы получения наночастиц металлов можно разделить на «мокрые» и «сухие». Каждый имеет свои достоинства и недостатки. Оба метода могут применяться для синтеза гибридных наноматериалов, получение которых особенно важно для сочетания органических и неорганических соединений, создания симметричных и антисимметричных наносистем типа ядро — оболочка, многокомпонентных одно- и двухразмерных структур и систем, обладающих несколькими свойствами.

Осуществлено получение частиц металлов с диаметром от 1 до 10 нм с достаточно узким распределением по размерам. Однако, как уже отмечалось, работ по изучению влияния размера частиц на их химические свойства практически нет, что, на наш взгляд, обусловлено двумя причинами. Во-первых, работы по регулированию количества атомов в частицах, синтезируемых в жидкой фазе, только начинают разворачиваться. Во-вторых, и это главное, в жидкой фазе частицы металлов, как правило, состоят из металлического ядра оп-

ределенных размеров и стабилизирующей лигандной оболочки. При исследовании реакционной способности таких частиц с другими химическими соединениями возникает вопрос о степени раздельного влияния на активность частицы ядра и его оболочки. Ситуация осложняется тем, что размер получаемых ядер частиц металлов зависит от химической природы молекул, входящих в состав стабилизирующей оболочки. С другой стороны, от размера ядра зависят условия самоорганизации стабилизирующих молекул. Разделить влияние ядра и оболочки и выявить отмеченные особенности удастся пока лишь в отдельных случаях, путем одновременного использования различных современных методов.

Подходы к решению проблемы основаны на развитии целого комплекса исследований. Они связаны с синтезом новых частиц с определенным стехиометрическим составом, разработкой методов получения частиц разных размеров в сопоставимых условиях, поиском новых стабилизаторов и лигандов-спейсеров. Необходима и более активная разработка квантово-химических методов оценки влияния лигандной оболочки на свойства металлического ядра.

Для реакций с участием частиц с размером 1 нм, т. е. содержащих порядка 10 атомов металла, в жидкой фазе до сих пор не удастся полностью записать стехиометрические уравнения химических превращений. Для решения этой задачи необходимо изучить материальный баланс расхода начальных и образования конечных продуктов. В газовой фазе для реакции с участием частиц металла, содержащих несколько атомов, также основная масса полученных результатов анализируется лишь путем определения относительной реакционной способности.

В нанохимии все более широкое распространение получают реакции газ — твердое тело. Это каталитические и сенсорные процессы, которые осуществляются с участием твердой фазы на поверхности кристаллической частицы в образцах, имеющих пористую структуру. Реакции в низкотемпературных конденсатах также проходят в твердой фазе, и их проведение зависит от размера частиц или толщины пленки соконденсата. Кроме того, в подобных реакциях большое влияние на процессы аккомодации, миграции и стабилизации частиц металла оказывают свойства поверхности твердого тела и химическая природа взаимодействующих с поверхностью частиц. На изменении при взаимодействии с адсорбируемыми газами, например,

проводимости основано применение наноразмерных оксидов металлов как сенсорных материалов.

Для создания новых сенсорных и каталитических материалов необходима более активная разработка наносистем с развитой поверхностью. Это пористые структуры различной формы типа проволок и трубок, пористые и допированные оксиды, комбинации нанокристаллов с различными биомолекулами.

Новое направление в нанохимии развивается при криохимическом изучении частиц металлов на поверхности. С применением низких температур разработаны методы получения высокоупорядоченных наноразмерных структур на различных органических и неорганических поверхностях и включения наночастиц металлов в органические и полимерные матрицы.

Небольшие металлические частицы могут формироваться из атомов на холодной поверхности, а при нагревании мигрировать с образованием более крупных частиц. Подобные процессы сочетают реакцию со стабилизацией и зависят от температуры поверхности и скорости осаждения.

На поверхности наночастиц взаимодействующие с ними атомы локализуются в местах с координационными числами, которые обычно ниже, чем у компактных материалов. Форма осаждаемых частиц под воздействием поверхности может трансформироваться, а дефекты на поверхности наночастиц, различные по природе и количеству, влияют на кинетику миграции, агрегацию и структуру образуемых ансамблей. Для изучения подобных явлений необходимо расширять возможности крионанохимического синтеза на различных поверхностях. Низкие температуры позволяют получать частицы размером меньше 1 нм, для успешного их использования требуется разработка новых высокоэффективных стабилизаторов. Применение таких частиц позволяет создавать новые катализаторы и сенсоры, антикоррозионные покрытия и защитные покрытия для оптических устройств, лекарства и красители, вещества для уничтожения опасных химических и биологических соединений. Для решения этих задач необходимо совершенствование экологических методов синтеза наноразмерных соединений и высокоточных методов анализа химического состава и структуры на основе современной измерительной техники.

Использование низких температур открывает новые возможности в получении и изучении реакционной способности конденсированных

пленок с включенными частицами металлов и их оксидов разных размеров. Это путь к новым хеморезистивным наносистемам. Определение зависимостей между числом атомов металла в частице на поверхности и их реакционной способностью является одной из ключевых проблем современной нанохимии.

Крайне важно развитие новых термодинамических и кинетических моделей для описания реакционной способности частиц меньше 1 нм. Размеры таких частиц можно рассматривать как термодинамические величины, выполняющие функции температуры. Высокая химическая активность наноразмерных частиц, в частности металлов, позволяет отнести подобные системы к разряду специальных химических нанореакторов, обладающих запасенной энергией, которая может реализовываться как взрывной процесс. Использование таких систем приводит к новым реакциям, неосуществимым в обычных условиях.

Необходимо более детальное изучение стабилизации и самоорганизации атомов и небольших кластеров металлов. Для понимания процессов стабилизации, связанных с взаимодействием в комплексе ядро — лиганд, требуется активизировать работы по получению наночастиц в широком интервале температур, а также по кинетике реакций лигандов с ядром наночастицы и кинетике самоорганизации лигандов. Существенное значение для создания ансамблей частиц имеет и реакционная способность отдельных граней нанокристаллов.

Экспериментальные и теоретические исследования должны дать ответ на вопросы о самоорганизации атомов. В частности, осуществляется ли процесс путем последовательного присоединения атома к предшествующей частице или, например, тетрамер образуется при взаимодействии двух димеров и т. д. При этом важно знать, сохраняются или изменяются и как именно в ансамбле частиц физико-химические свойства его составляющих. Установление особенностей самоассоциации и организации из небольших частиц более крупных ансамблей и выработка критериев таких процессов откроют новые возможности синтеза материалов с необычными свойствами. Наименее предсказуемые физические и химические явления можно ожидать при взаимодействии частиц разных размеров и состоящих из различных металлов.

При изучении наночастиц различных элементов в объеме или на поверхности научные проблемы тесно пересекаются с технологическим и техническим применением таких систем. Фундаментальные

исследования направлены на установление соотношений между химическими и физическими свойствами, размером и формой металлических частиц. Решение технических задач направлено на использование наночастиц для создания новых материалов с уникальными оптическими, электрическими, магнитными, механическими, сенсорными и каталитическими свойствами.

При технологическом применении наночастиц огромное значение имеют так называемые проблемы масштабирования. В настоящее время многие наноразмерные частицы с необычными свойствами получают в миллиграммовых или даже микрограммовых количествах. Синтез тех же соединений в больших, даже граммовых, количествах приводит к иным, зачастую трудно воспроизводимым результатам. Как следствие в нанохимии формируются две тенденции. Одна из них определяется созданием новых объектов, синтезируемых в небольших количествах. Применением таких объектов являются работы по сенсорным материалам и нанoeлектронным устройствам. Это направление можно назвать «самодостаточной нанохимией». Вторая тенденция — получение материалов, применяемых в больших объемах. Это новые промышленные реагенты, например оксиды металлов и катализаторы на основе наночастиц металлов, а также порошки, композиты и керамики.

В материалах, включающих маломасштабные частицы, которые образуются в неравновесных условиях, наблюдаются релаксационные, рекристаллизационные, гомогенизационные процессы, обуславливающие изменение физико-химических и эксплуатационных свойств. Стабильность кристаллических материалов зависит от процессов, влияющих на размер частиц, формируемых при получении материала.

Изменение размера частиц в значительной степени определяется также их химической активностью. Выяснение особенностей этой зависимости связано с проблемой стабильности материалов, применяемых в нанотехнологии, и является одной из основных задач нанохимии. Развитие фундаментальных знаний позволит глубже вникнуть в процессы, происходящие в различных наноматериалах при их применении в течение длительного времени и в разных температурных режимах.

Решение стоящих перед нанохимией проблем и исследование физико-химических свойств наноразмерных частиц невозможны без разработки новых экспериментальных методов их синтеза и теорети-



ческих подходов к анализу получаемых результатов. Методы экстраполяции и анализ химической активности «сверху вниз» — от компактной системы к наночастице — малоэффективны для нанохимии. Более перспективным представляется подход «снизу вверх» — от индивидуальных атомов и молекул, являющихся нижней границей для синтезируемых наночастиц.

Получение небольших частиц металлов и их стабилизация ставят перед исследователями ряд новых задач. При анализе активности кластеров металлов различных размеров прежде всего следует учитывать, что безлигандные частицы в вакууме и частицы, стабилизированные лигандами, — это совершенно разные образования.

Для частиц, получаемых в жидкой фазе или применяемых в отсутствие высокого вакуума, необходимы активный поиск новых стабилизаторов и спейсеров, более широкое применение естественных и синтетических органических и неорганических мезопористых носителей. Далеко не исчерпаны возможности использования мицелл, микроэмульсий, особенно дендримеров и полимеров в качестве нанореакторов.

Открытым остается вопрос о влиянии формы наночастиц металлов на их химическую активность. При этом имеется в виду не только переход от сферических частиц к стержнеобразным, но и активность частиц, имеющих одно и то же число атомов, но разную форму. Простейший случай — сравнение химической активности частиц, состоящих из трех атомов, но имеющих форму треугольника или линейной цепочки. Анализ активности частиц разной формы — одна из важных задач при экспериментальном и теоретическом исследовании безлигандных кластеров.

Огромное значение имеет разработка методов контролируемого управления размером, формой наночастиц, синтезируемых в жидкой и твердой фазах, когда частицы внедрены в матрицу или окружены лигандами. Для определения особенностей и специфики нанохимии необходимы исследования с субнанометровыми (менее 1 нм) частицами и единичными молекулами.

Изучение наночастиц металлов в широком интервале температур позволяет получать важные сведения о совместном влиянии на их активность температуры и размера. При анализе безлигандных кластеров экспериментаторы уже столкнулись с активизацией частиц при понижении температуры. Для частиц, стабилизированных

лигандами, аналогичные исследования только начинаются. Здесь опять возникает задача разделения эффектов, обусловленных размером ядра или природой лигандной оболочки.

Особое место в нанохимии принадлежит частицам, связанным с реализацией различных биопроцессов. В область нанохимии и наномедицины в настоящее время перемещаются основные исследования по нанохимии. Это связано с проблемами питания, экологии, здоровья и продолжительности жизни. Активно развивается применение полупроводниковых квантовых точек в качестве меток клеток, тканей, бактерий и вирусов. Все более широкое распространение получают работы по переводу наносистем из органических сред в водные растворы, трансформации гидрофобных наночастиц в гидрофильные, использованию ферментов и других биомолекул в качестве естественных нанореакторов. Важнейшая задача — разработка методов создания ансамблей, включающих биомолекулы и неорганические материалы. При использовании наночастиц в биологии и медицине особое внимание следует уделять проблемам безопасности из-за возможной токсичности применяемых материалов и недостаточной изученности особенностей свойств частиц, связанных с уменьшением их размера.

В осуществлении подобных процессов и решении проблем совместной организации и самоорганизации нанохимия имеет ключевое значение.

Современные тенденции развития нанонауки позволяют утверждать, что значение нанохимии будет возрастать, а ее вклад в науку и технологию XXI в. непрерывно увеличиваться.

## Список литературы

### Список литературы к главе 1

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. Роко, З. Уильямса, П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002.
2. Андреевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005.
3. Петрунин В. Ф. Ультрадисперсные порошки и нанокристаллы — два типа ультрадисперсных систем. Екатеринбург, 2001. С. 5–11.
4. Андреевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. 2002. Т. 46. С. 50–56.
5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. 2000. Vol. 48. P. 1–29.
6. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
7. Ролдугин В. И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 899–923.
8. Бухтияров В. И., Слинко М. Г. Металлические наноносители в катализе // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 167–171.
9. Сергеев Г. Б. Нанохимия металлов // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 915–933.
10. Бучаченко А. Л. Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 419–437.
11. Nanoscale Materials in Chemistry. Ed. K. J. Klabunde. John Willes and Sons Inc., 2001.
12. Klabunde K. J. Free Atoms, Clusters and Nanosized Particles. Academic Press: San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokio, 1994.
13. Сергеев Г. Б. Криохимия наноразмерных частиц металлов // Химическая физика на пороге XXI века. М.: Наука, 1996. С. 149–166.
14. Вестник Моск. ун-та. Серия 2, Химия. 2001. Т. 42. № 5.
15. Лахно В. Д. Кластеры в физике, химии, биологии. РХД (регулярная и хаотическая динамика). Ижевск, 2001.

16. *Kreibig U.* Systems of small metal particles: Optical properties and their structure dependences // *Z. Phys. D.-Atoms. Molecules and clusters.* 1986. Vol. 3. P. 239–249.

17. *Губин С. П.* Химия кластеров. М.: Наука, 1987.

18. *Takeo N.* Disperse Systems. Wiley-VCH, 1999.

19. *Kreibig U. Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin, 1995.

20. *Khairutdinov R. F., Serpone N.* Kinetics of chemical reactions in restricted geometries // *Prog. React. Kinet.* 1996. Vol. 21. P. 1–30.

21. *Zhdanov V., Kasemo B.* Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles // *Surf. Sci. Rep.* 2000. Vol. 39. P. 25–104.

22. *Сергеев Г. Б.* Размерные эффекты в нанохимии // *Российский химический журнал.* 2002. Т. 46. С. 22–29.

23. *Heiz U., Schneider W.-D.* Physical Chemistry of Supported Clusters // *Metal Clusters at Surface, Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry,* Meiwes-Broer, K.-H., editor. Springer. Berlin, 2002. P. 237–273.

24. *Мелихов И. В.* Закономерности кристаллизации с образованием нанопористых твердых фаз // *Неорганические материалы.* 2000. Т. 36. С. 350–359.

25. *Сергеев Г. Б., Боченков В. Е.* Нанохимия металлов и размерные эффекты // *Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем.* М. 2003. С. 24–29.

## Список литературы к главе 2

1. *Ozin G.* Nanochemistry – Synthesis in Diminishing Dimensions // *Adv. Mater.* 1992. Vol. 4. P. 612–649.

2. *Мальцева Н. Н., Хайн В. С.* Борогидрид натрия. М.: Наука, 1985.

3. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.

4. *Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И.* Химическое осаждение металлов в водных растворах. Минск: Университетское, 1987.

5. *Ершов Б. Г.* Водные растворы коллоидного никеля: радиационно-химическое получение, спектры поглощения и свойства // *Известия АН. Серия Химия.* 2000. Т. 49. С. 1733–1739.

6. Jeong U., Herricks T., Shahar E., Xia Y. J. Amorphous Se: A New Platform for Synthesizing Superparamagnetic Colloids with Controllable Surfaces // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 1098–1099.
7. Rodrigues-Sanchez L., Blanko M. L., Lopez-Quintela M. A. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 9683–9688.
8. Петрий О. А., Цирлина Г. А. Размерные эффекты в электрохимии // Успехи химии. 2001. Т. 71. С. 330–344.
9. Mokari T., Rothenberg E., Popov I., Costi R., Banin U. Selective Growth of Metal Tips onto Semiconductor Quantum Rods and Tetrapods // Science. 2004. Vol. 304 P. 1790–1792.
10. Литманович О. Е., Литманович А. А., Паписов И. М. Температурная устойчивость макромолекулярных экранов, стабилизирующих наночастицы металла, сформированные в растворе полимера // Высокомолекулярные соединения А. 2000. Т. 42. С. 670–675.
11. Gubin S. P. Metalcontaining nano-particles within polymeric matrices: preparation, structure, and properties // Colloids & Surfaces. A. 2002. Vol. 202. P. 155–163.
12. Grohn F., Bauer B. J., Akpalu Y. A., Jackson C. L., Amis E. J. Dendrimer Templates for the Formation of Gold Nanoclusters // Macromolecules. 2000. Vol. 33. P. 6042–6050.
13. Choi D.-G., Kim S., Lee E., Yang S.-M. Particle Arrays with Patterned Pores by Nanomachining with Colloidal Masks // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 1636–1637.
14. Morikawa M., Yoshihara M., Endo T., Kimizuka N. ATP as Building Blocks for the Self-Assembly of Excitonic Nanowires // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 1358–1359.
15. Schmid G., Meyer-Zaika W., Pugin R., Sawitowski T., Majoral J.-P., Caminade A.-M., Turrin C.-O. Naked Au<sub>55</sub> Clusters: Dramatic Effect of a Thiol-Terminated Dendrimer // Chem. - A Eur. J. 2000. Vol. 6. P. 1693–1697.
16. Ye H., Scott R. W., Crooks R. M. Synthesis, Characterization, and Surface Immobilization of Platinum and Palladium Nanoparticles Encapsulated within Amine-Terminated Poly(amidoamine) Dendrimers // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 2915–2920.
17. Scott R. W., Wilson O. M., Oh S.-K., Kenik E. A., Crooks R. M. Bimetallic Palladium-Gold Dendrimer-Encapsulated Catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 15583–15591.

18. Garcia-Martinez J. C., Crooks R. M. Extraction of Au Nanoparticles Having Narrow Size Distributions from within Dendrimer Templates // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 16170–16178.
19. Wilson O. M., Scott R. W., Garcia-Martinez J. C., Crooks R. M. Synthesis, Characterization, and Structure-Selective Extraction of 1-3-nm Diameter AuAg Dendrimer-Encapsulated Bimetallic Nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 1015–1024.
20. Lang H., Maldonado S., Stephenson K., Chandler B. D. Synthesis and Characterization of Dendrimer Templated Supported Bimetallic Pt–Au Nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 12949–12956.
21. Romanovsky B. V., Gabrielov A. G. Zeolite Inclusion Complexes as Detoxicating Catalysts // Mendeleev Commun. 1991. P. 14–17.
22. Roggenbuck J., Tiemann M. Ordered Mesoporous Magnesium Oxide with High Thermal Stability Synthesized by Exotemplating Using CMK-3 Carbon // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 1096–1097.
23. Choi M., Kleitz F., Liu D., Lee H. Y., Ahn W.-S., Ryoo R. Controlled Polymerization in Mesoporous Silica toward the Design of Organic-Inorganic Composite Nanoporous Materials // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 1924–1932.
24. Бугаенко Л. Т., Кузьмин М. Г., Полак Л. С. Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988.
25. Карнов С. В., Басько А. Л., Кошелев С. В., Попов А. К., Слабко В. В. Зависимость скорости фотостимулированного образования фрактальных агрегатов в гидрозолях серебра от длины волны облучающего света // Коллоидный журнал. 1997. Т. 59. С. 765–773.
26. Кирюхин М. В., Сергеев Б. М., Прусов А. Н., Сергеев В. Г. Фотохимическое восстановление катионов серебра в полиэлектролитной матрице // Высокомолекулярные соединения Б. 2000. Т. 42. С. 1069–1073.
27. Ершов Б. Г. Ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления в водных растворах: получение и свойства // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 103–116.
28. Henglein A. Colloidal Palladium Nanoparticles: Reduction of Pd(II) by H<sub>2</sub>; PdCoreAuShellAgShell Particles // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 6683–6685.
29. D'Souza L., Sampath S. Preparation and Characterization of Silane-Stabilized, Highly Uniform, Nanobimetallic Pt–Pd Particles in Solid and Liquid Matrixes // Langmuir 2000. Vol. 16. P. 8510–8517.

30. Mizukoshi Y., Fujimoto T., Nagata Y., Oshima R., Maeda Y. Characterization and Catalytic Activity of Core-Shell Structured Gold / Palladium Bimetallic Nanoparticles Synthesized by the Sonochemical Method // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 6028–6032.
31. Новакова А. А., Киселева Т. Ю., Левина В. В. Исследование особенности фазообразования в наноразмерных композициях Fe с W // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. С. 1388–1393.
32. Галкин А. А., Туракулова А. О., Кузнецова Н. Н., Лунин В. В. Физико-химические и каталитические свойства нанокристаллических гетерогенных катализаторов состава Pd(Rh) / ZrO<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>), приготовленных в суб- и сверхкритической воде // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2002. Т. 42. С. 305–308.
33. Meziani M., Sun Y.-P. J. Protein-Conjugated Nanoparticles from Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solution into Aqueous Solution // Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 8015–8018.
34. Meziani M. J., Pathak P., Hurezeanu R., Thies M. C., Enick R. M., Sun Y.-P. Supercritical-Fluid Processing Technique for Nanoscale Polymer Particles // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 704–707.
35. Pathak P., Meziani M. J., Desai T., Sun Y.-P. Nanosizing Drug Particles in Supercritical Fluid Processing // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 10842–10843.
36. Криохимия / Под ред. М. Московича и Г. Озина. М.: Мир, 1979.
37. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. Криохимия. М.: Химия, 1978.
38. Tohno S., Itoh M., Aono S., Takano H. Production of Contact-Free Nanoparticles by Aerosol Process: Dependence of Particle Size on Gas Pressure // J. Coll. Inter. Science. 1996. Vol. 180. P. 574–577.
39. Northby Experimental studies of helium droplets // J. A. J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 10065–10077.
40. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Завьялов С. А. Получение наноразмерных частиц энергоемких веществ // Докл. АН. 2002. Т. 383. С. 227–229.
41. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
42. Суздаев И. П., Суздаев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 203–240.
43. Pileni M. P. Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 3266–3276.

44. *Bradly J. S., Tesche B., Busser W., Maase M., Reetz M. T.* Surface Spectroscopic Study of the Stabilization Mechanism for Shape-Selectively Synthesized Nanostructured Transition Metal Colloids // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 4631–4636.

45. *Кирюхин М. В., Сергеев Б. М., Прусов А. Н., Сергеев В. Г.* Образование несферических наночастиц серебра при фотовосстановлении катионов в присутствии частично декарбоксилированной полиакриловой кислоты // *Высокомолекулярные соединения Б.* 2000. № 42. С. 2171–2176.

46. *Miyazaki A., Nakano Y.* Morphology of Platinum Nanoparticles Protected by Poly (N-isopropylacrylamide) // *Langmuir.* 2000. Vol. 16 (18). P. 7109–7111.

47. *Mamedov A. A., Kotov N. A.* Free-Standing Layer-by-Layer Assembled Films of Magnetite Nanoparticles // *Langmuir.* 2000. Vol. 16. P. 5530–5533.

48. *Liu Z., Zhang D., Han S., Li C., Lei B., Lu W., Fang J., Zhou C.* Single Crystalline Magnetite Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 6–7.

49. *Wu Q., Hu Z., Wang X., Lu Y., Chen X., Xu H., Chen Y.* Synthesis and Characterization of Faceted Hexagonal Aluminum Nitride Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 10176–10177.

50. *Liu C., Hu Z., Wu Q., Wang X., Chen Y., Sang H., Zhu J., Deng S., Xu N.* Vapor-Solid Growth and Characterization of Aluminum Nitride Nanocones // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 1318–1322.

51. *Eppler A. S., Rupprechter G., Anderson E. A., Somorjai G. A.* Thermal and Chemical Stability and Adhesion Strength of Pt Nanoparticle Arrays Supported on Silica Studied by Transmission Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 7286–7292.

### Список литературы к главе 3

1. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.

2. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Н. М. Эмануэля, Г. Б. Сергеева. М.: Высшая школа, 1980.

3. *Вилков Л. В., Пентин Ю. А.* Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высшая школа, 1987.



4. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. М.: Высшая школа, 1989.
5. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров / Под ред. И. В. Яминского. М.: Научный мир, 1997.
6. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1998.
7. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. Eds. A. S. Edelstein, K. C. Cammarata. J. N. Arrowsmith Ltd.: Bristol, 1998.
8. Nanoparticles and nanostructured films. Ed. J. H. Fendler. Wiley-VCH: New York, 1998.
9. *Opila R. L., Eng Jr. J.* Thin films and interfaces in microelectronics: composition and chemistry as function of depth // J. Progress in Surf. Sci. 2002. Vol. 69. P. 125–163.
10. *Sattler K.* Handbook of Thin Films Materials. Ed. H. S. Nalwa. Academic Press, 2002. Vol. 5. Nanomaterials and Magnetic Thin Films. P. 61–97.

#### Список литературы к главе 4

1. *Sergeev G. B., Batyuk V. A.* Cryochemistry. М.: Мир, 1986.
2. *Сергеев Г. Б.* Крионанохимия — новое направление // Наука и человечество; Международный ежегодник. 1995. М.: Знание, 1997. С. 58–63.
3. *Сергеев Г. Б.* Химия атомов и наночастиц материалов // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник научных трудов V Всероссийской конференции. Ч. 1. Екатеринбург: УРО РАН, 2001. С. 12–23.
4. *Sergeev G. B., Smirnov V. V., Zagorsky V. V.* Reactions of atomic magnesium in the basic state with organic chlorine derivatives at low temperatures // J. Organometal. Chem. 1980. Vol. 201. P. 9–20.
5. *Сергеев Г. Б.* Радикальные и молекулярные реакции в криохимии // Химия низких температур и криохимическая технология. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 107–125.
6. *Сергеев Г. Б., Загорская О. В., Загорский В. В., Леенсон И. А.* Реакции атомарного магния с диоксидом углерода в интервале 4,2–293 К // Химическая физика. 1986. Т. 5. С. 1384–1992.
7. *Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону. М.: Изд-во АН СССР, 1962.

8. *Сергеев Г. Б., Загорская О. В.* Взаимодействие двуокиси углерода с этиленом в присутствии атомарного магния // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1987. Т. 28. С. 362–364.

9. *Solov'ev V. N., Policarpov E. V., Nemukhin A. V., Sergeev G. B.* Matrix Isolation and ab Initio Study of the Reactions of Magnesium Atoms and Clusters with  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , and  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  Mixtures: Formation of Cyclic Complexes // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103. P. 6721–6725.

10. *Boronina T. N., Lagadic I., Sergeev G. B., Klabunde K. J.* Activated and Nonactivated Forms of Zinc Powder: Reactivity toward Chlorocarbons in Water and AFM Studies of Surface Morphologies // Environ. Sci. Technol. 1998. Vol. 32. P. 2614–2622.

11. *Сергеев Г. Б., Загорский В. В., Косолапов А. М.* Взрывная реакция в низкотемпературных конденсатах атомарного магния с галогенуглеводородами, инициируемая механическим ударом // Химическая физика. 1982. Т. 1. С. 1719–1721.

12. *Сергеев Г. Б.* Криохимия наночастиц металлов // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1999. Т. 40. С. 312–322.

13. *Efremov M. U., Batsulin A. F., Sergeev G. B.* Fast crystallisation of amorphous water during the growth of a condensate film // Mendeleev Commun. 1999. P. 7–9.

14. *Сергеев Г. Б.* Криохимия — новые реакции, механизмы, материалы. Журнал ВХО им. Менделеева. 1990. Т. 35. С. 566–575.

15. *Сергеев Г. Б., Комаров В. С., Звонов А. В.* Метастабильные органические пористые кристаллы в селективном криохимическом синтезе // ДАН СССР. 1988. Т. 299. С. 665–668.

16. *Sergeev G., Zagorsky V., Petrukhina M.* Nanosize Metal Particles in poly-(para)xylylene films obtained by low temperature co-deposition // J. Mater. Chem. 1995. Vol. 5. P. 31–34.

17. *Sergeev G. B., Petrukhina M. A.* Encapsulation of Small Metal Particles in Solid Organic Matrices // Progr. Solid St. Chem. 1996. Т. 24. P. 183–211.

18. *Sergeev G., Zagorsky V., Petrukhina M., Zav'yalov S., Grigor'ev E., Trakhtenberg L.* Preliminary study of the interaction of metal nanoparticle-containing poly-para-xylylene films with ammonia // Anal. Comm. 1997. Vol. 34. P. 113–114.

19. *Sergeev B. M., Sergeev G. B., Prusov A. N.* Cryochemical synthesis of bimetallic nanoparticles in silver-lead-methylacrylate system // Mendeleev Commun. 1998. P. 1–2.

20. Ермилов А. Ю., Немухин А. В., Сергеев Г. Б. Энергия связи биметаллических кластеров // Известия АН. Сер. химия. 1998. Т. 62. С. 1169–1173.
21. Загорский В. В., Ивашко С. В., Сергеев Г. Б. Электропроводность систем ультрадисперсный металл – полимер // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1998. Т. 39. С. 349–352.
22. Vovk E. V., Shabatina T. I., Vlasov A. V., Sergeev G. B. Production and spectroscopic study of low-temperature silver complexes with mesogenic cyanobiphenyl derivatives // Supramolec. Sci. 1997. Vol. 4. P. 509–514.
23. Ozhegova N. V., Shabatina T. I., Nemukhin A. V., Sergeev G. B. Modeling structure and spectra of silver complexes in condensate films of polar liquid crystals // Mendeleev Commun. 1998. P. 218–220.
24. Shabatina T. I., Vovk E. V., Ozhegova N. V., Morosov Y. N., Nemukhin A. V., Sergeev G. B. Synthesis and properties of metal-mesogenic nanostructures // Mat. Sci. and Eng. 1999. Vol. 8–9. P. 53–56.
25. Поликарпов Е. В., Шабатина Т. И., Сергеев Г. Б., Немухин А. В. Структура и спектры комплексов  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$  // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2000. Т. 41. С. 283–285.
26. Shabatina T. I., Vovk E. V., Timoshenko V. A., Morosov Y. N., Sergeev G. B. Thermal behavior of silver-containing mesogenic cyanobiphenyl films // Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. Vol. 198–200. P. 255–259.
27. Cloke F. G. N. Zero oxidation state compounds of scandium, yttrium, and the lanthanides // Chem. Soc. Rev. 1993. P. 17–30.
28. Luebcke M., Sonntag B., Niemann W., Rabe P. Size-dependent valence change in small Pr, Nd, and Sm clusters isolated in solid Ar // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. P. 5184–5190.
29. Сергеев Г. Б., Загорский В. В., Гришечкина М. В. Восстановление спиртов до углеводов при их низкотемпературной соконденсации с самарием // Металлорган. химия. 1988. Т. 1. С. 1187–1189.
30. Сергеев Г. Б., Загорский В. В., Гришечкина М. В. Внедрение самария по связи С–О алифатических спиртов в низкотемпературных соконденсатах // Металлорган. химия. 1988. Т. 1. С. 820–825.
31. Сергеев Г. Б., Комаров В. С., Тарханова И. Г. Влияние соотношения компонентов на каталитическую активность низкотемпературных соконденсатов самария в гидрировании циклогексена // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 209–213.

32. Власов А. В., Шабатина Т. И., Сергеев Г. Б. Кинетика превращения комплексов самария с мезогенными цианофенилами в низкотемпературных соконденсатах // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 1965–1969.
33. Шестаков А. Ф., Соловьев В. Н., Загорский В. В., Сергеев Г. Б. Моделирование эффектов памяти при росте одномерных кластеров // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 155–158.
34. Klotzbuecher W. E., Petrukhina M. A., Sergeev G. B. Holmium atoms and small clusters in inert matrices // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. P. 4548–4554.
35. Solov'ev V. N., Sergeev G. B., Nemukhin A. V., Burt S. K., Topol I. A. IR matrix isolation and ab initio identification of products of the reactions of  $\text{CH}_3\text{Cl}$  and  $\text{CH}_3\text{Br}$  with Mg // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. P. 8625–8630.
36. Sergeev G. B., Shabatina T. I., Solov'ev V. N., Nemukhin A. V. Spectroscopic study of low temperature interactions in metal-organic condensates // Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2000. Vol. 56. P. 2527–2537.
37. Mikhalev S. P., Solov'ev V. N., Sergeev G. B. Cryoreactions of magnesium atoms, clusters and nanoparticles with polyhalomethanes // Mendeleev Commun. 2004. P. 48–50.
38. Сергеев Б. М., Кирюхин М. В., Бахов Ф. Н., Сергеев В. Г. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбонатовых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2001. Т. 42. С. 308–314.
39. Кирюхин М. В., Сергеев Б. М., Прусов А. Н., Сергеев В. Г. Фотохимическое восстановление катионов серебра в полиэлектролитной матрице // Высокомолекулярные соединения Б. 2000. Т. 42. С. 1069–1073.
40. Конюхов С. С., Поликарпов Е. В., Немухин А. В. Расчет бинарных кластеров  $\text{Ag}_n\text{Pb}_m$  ( $n + m \leq 28$ ) методом Монте-Карло // Хим. физика. 1999. Т. 18. С. 67–70.
41. Немухин А. В., Григоренко Б. Л., Сергеев Г. Б. Влияние инертных матриц на свойства матрично-изолированных молекул // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1995. Т. 36. С. 379–382.
42. Grigorenko B. L., Nemukhin A. V., Sergeev G. B., Stepanyuk V. S., Szasz A. Effect of argon atoms on charge distributions in small lithium clusters // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 18666–18669.

43. *Nemukhin A. V., Grigorenko B. L., Sergeev G. B.* Simulations of krypton matrix effects on the electronic spectrum of  $\text{Na}_2$  // *Canad. J. Phys.* 1994. Vol. 72. P. 909–912.

44. *Зейналов Р. А., Блинов Л. М., Гребенкин М. Ф., Островский Б. И., Саидахметов М. А.* Особенности рассеяния рентгеновских лучей в нематических смесях сильно- и слабополярных соединений // *Кристаллография.* 1988. Т. 33. С. 185–194.

### Список литературы к главе 5

1. Криохимия. Мир: Москва, 1979.

2. *Сергеев Г. Б., Смирнов В. В.* Молекулярное галогенирование олефинов. М.: Изд-во МГУ, 1985.

3. *Klabunde K. J.* Free Atoms, Clusters and Nanosized Particles. Academic Press: San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, 1994.

4. *Derfus A. M., Chan W. C. W., Bhatia S. N.* Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots // *Nano Letters.* 2004. Vol. 4. P. 11–18.

5. *Lindsay D., Chu L., Wang Y., George T.* The Hueckel model for small metal clusters. III. Anion structures and HMO electron affinities // *J. Chem. Phys.* 1987. Vol. 87. P. 1685–1689.

6. Grignard reagents. New developments. Ed. Jr. H. G. Richey. John Wiley and Sons Ltd.: Chichester, 2000.

7. *Tjurina L. A., Smirnov V. V., Barkovskii G. B., Nikolaev E. N., Esipov S. E., Beletskaya I. P.* Cluster Grignard Reagents // *Organometallics.* 2001. Vol. 20. P. 2449–2450.

8. *McCaffrey J. G., Ozin G. A.* Photophysics of atomic magnesium isolated in solid methane and perdeuteromethane. II. Temperature dependence of steady state and time-resolved luminescence // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 89. P. 1844–1857.

9. *Thompson C., Andrews L.* Reactions of Laser-Ablated Be and Mg Atoms with  $\text{C}_2\text{H}_2$ : Infrared Spectra and Density Functional Calculations of Novel Metal-Acetylene Species // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118. P. 10242–10249.

10. *Andrews L., Yunstein J.* Reaction of pulsed laser evaporated magnesium atoms with oxygen. Infrared spectra of linear OMgO and MgOMgO in solid argon // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 12700–12704.

11. *Klabunde K., Whittee E.* Metal cluster vs. atom reactivities. Calcium and magnesium vapor with alkyl halides and methane // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108. P. 6529–6534.

12. *Li W., Yang S.* Reactions of Alkaline Earth Metal Ions with Methanol Clusters // *J. Phys. Chem. A.* 1998. Vol. 102. P. 825–840.

13. *Nanoscale Materials in Chemistry.* Ed. K. J. Klabunde. John Willes and Sons Inc., 2001.

14. *Sun N., Klabunde K.* Nanocrystal Metal Oxide-Chlorine Adducts: Selective Catalysts for Chlorination of Alkanes // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 5587–5588.

15. *Kohn A., Weigend F., Ahlrichs R.* Theoretical study on clusters of magnesium // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 3. P. 711–719.

16. *Bauschlicher Jr. C., Partridge H.* The atomization energy of  $Mg_4$  // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 300. P. 364–368.

17. *Mascetti J., Tranquille M.* Fourier transform infrared studies of atomic titanium, vanadium, chromium, iron, cobalt, nickel and copper reactions with carbon dioxide in low-temperature matrices // *J. Phys. Chem.* 1988. Vol. 92. P. 2177–2184.

18. *Green M., O'Hare D.* Synthesis of eta-Arene Rhenium Compounds using Rhenium Atoms. Crystal Structures of  $[Re_2(\eta-C_6H_6)(\eta-C_6H_8)_2(\mu-H)_2]$  and  $[Re(\eta-C_6H_6)(\eta-C_6H_8)H]$  // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987. P. 403.

19. *El-Sayed M. A.* Size dependents of gaseous cluster reactivity and evaporation dynamics as a mechanistic probe // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95. P. 3898–3906.

20. *Berces A., Hackett P., Lian L., Mitchell S., Rayner D.* Reactivity of niobium clusters with nitrogen and deuterium // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108. P. 5476–5490.

21. *Kietzmann H., Morenzin J., Bechthold P., Gantefor G., Eberhardt W.* Photoelectron spectra of  $Nb_n$  clusters: Correlation between electronic structure and hydrogen chemisorption // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. P. 2275–2278.

22. *Holmgren L., Andersson M., Rosen A.* Molecular and dissociative adsorption on tungsten clusters // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. P. 3232–3239.

23. *Holmgren L., Rosen A.* Vanadium clusters: Reactivity with  $CO$ ,  $NO$ ,  $O_2$ ,  $D_2$ , and  $N_2$  // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. P. 2629–2636.

24. Wang D., Chang Y.-L., Wang Q., Cao J., Farmer D., Gordon R., Dai H. Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 11602–11611.

25. Pinna N., Garnweitner G., Beato P., Niederberger M., Antonietti M. Synthesis of Yttria-Based Crystalline and Lamellar Nanostructures and their Formation Mechanism // Small. 2005. Vol. 1. P. 112–121.

26. Варгафтик М. Н., Загородников В. П., Столяров И. П. и др. Строение кластера палладия — катализатора окислительного ацетилирования олефинов // ДАН СССР. Т. 284. 1985. С. 896–899.

27. Whetten R., Cox D., Trevor D., Kaldor A. Free iron clusters react readily with oxygen and hydrogen sulfide, but are inert toward methane // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 566–569.

28. Zakin M., Brickman R., Cox D., Kaldor A. Dependence of metal cluster reaction kinetics on charge state. II. Chemisorption of hydrogen by neutral and positively charged iron clusters // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. P. 6605–6610.

29. Teranishi T., Inoue Y., Nakaya M., Oumi Y., Sano T. Nanoacorns: Anisotropically Phase-Segregated CoPd Sulfide Nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 9914–9915.

30. Gu H., Zheng R., Zhang X., Xu B. Facile One-Pot Synthesis of Bifunctional Heterodimers of Nanoparticles: A Conjugate of Quantum Dot and Magnetic Nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 5664–5665.

31. Gu H., Yang Z., Gao J., Chang C. K., Xu B. Heterodimers of Nanoparticles: Formation at a Liquid-Liquid Interface and Particle-Specific Surface Modification by Functional Molecules // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 34–35.

32. Nayak S. K., Khanna S. N., Rao B. K., Jena P. Physics of Nickel Clusters: Energetics and Equilibrium Geometries // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. P. 1072–1080.

33. Cox D., Reichmann K., Trevor D., Kaldor A. CO chemisorption on free gas phase metal clusters // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. P. 111–119.

34. Trevor D., Cox D., Kaldor A. Methane activation on unsupported platinum clusters // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. P. 3742–3749.

35. Сергеев Г. Б. Криохимия — новые реакции, механизмы, материалы // Журнал ВХО им. Менделеева. 1990. Т. 35. С. 566–575.

36. *Schneider J., Goddard R., Krueger C.* Metal atoms in the synthesis of metal clusters. 1. Reaction of metal atoms with organometallics: new approach to the synthesis of heteronuclear clusters // *Organometallics*. 1991. Vol. 10. P. 665–670.
37. *Fan H.-J., Lin C.-W., Liao M.-S.* Geometry, electronic structure and magnetism of small  $\text{Co}_n$  ( $n = 2-8$ ) clusters // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 273. P. 353–359.
38. *Andrews M. P., Ozin G. A.* Wrapping oligomers and polymers around metal atoms, metal clusters, and metal colloids // *Chem. Mater.* 1989. Vol. 1. P. 174–187.
39. *Yuasa M., Oyaizu K., Yamaguchi A., Kuwakado M.* Micellar Cobaltporphyrin Nanorods in Alcohols // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 11128–11129.
40. *Bryan J. D., Heald S. M., Chambers S. A., Gamelin D. R.* Strong Room-Temperature Ferromagnetism in  $\text{Co}_2^+$ -Doped  $\text{TiO}_2$  Made from Colloidal Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 11640–11647.
41. *Kim H., Achermann M., Balet L., Hollingsworth J., Klimov V.* Synthesis and Characterization of Co/CdSe Core/Shell Nanocomposites: Bifunctional Magnetic-Optical Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 544–546.
42. *Sakamoto Y., Fukuoka A., Higuchi T., Shimomura N., Inagaki Sh., Ichikawa M.* Synthesis of Platinum Nanowires in Organic-Inorganic Mesoporous Silica Templates by Photoreduction: Formation Mechanism and Isolation // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. P. 853–858.
43. *Chen M., Liu J. P., Sun S.* One-Step Synthesis of FePt Nanoparticles with Tunable Size // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 8394–8395.
44. *Harbich W., Fedrigo S., Buttet J., Lindsay D.* Deposition of mass selected gold clusters in solid krypton // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96. P. 8104–8108.
45. *Musolino V., Selloni A., Car R.* Atomic and electronic structure of Cu clusters on MgO Surf. *Sci.* 1998. Vol. 402–404. P. 413–417.
46. *Nygren M., Siegbahn P., Jin C., Guo T., Smalley R.* Electronic shell closings in metal cluster plus adsorbate systems:  $\text{Cu}_7^+\text{CO}$  and  $\text{Cu}_{17}^+\text{CO}$  // *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 95. P. 6181–6184.
47. *Cartland H. E., Pimentel G. C.* 3P mercury, cadmium, and zinc photosensitized chemistry of vinyl halides in krypton matrix // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. P. 536–540.



48. *Howard J., Joly H., Mile B.* EPR spectroscopic study of the reaction of silver atoms with ethylene in a rotating cryostat // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. P. 6627–6631.
49. *Юрков Г. Ю., Козинкин А. В., Недосейкина Т. И. и др.* Наночастицы меди в полиэтиленовой матрице // *Неорганические материалы.* 2001. Т. 37. С. 1175–1179.
50. *Воронцов П. С., Григорьев Е. И., Завьялов С. А. и др.* Каталитические и электрофизические свойства нанокompозитов меди в полипараксилилене // *Хим. физика.* 2002. Т. 21. С. 45–49.
51. *Федущак Т. А., Ильин А. П.* Исследование наноразмерных порошков металлов, полученных при электрическом взрыве проводников, методами электронного парамагнитного резонанса и модельной реакции окисления // *Журн. прикл. химии.* 2002. Т. 75. С. 359–363.
52. *Jiang Y., Meng X., Yiu W., Liu J., Ding J., Lee C., Lee S.* Zinc Selenide Nanoribbons and Nanowires // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 103. P. 2784–2787.
53. *Peterson R. B., Fields C. L., Gregg B. A.* Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions // *Langmuir.* 2004. Vol. 20. P. 5114–5118.
54. *Hsu J., Tian Z., Simmons N., Matzke C., Voigt J., Liu J.* Directed Spatial Organization of Zinc Oxide Nanorods // *Nano Letters.* 2005. Vol. 5. P. 83–86.
55. *Prodan E., Nordlander P.* Structural Tunability of the Plasmon Resonances in Metallic Nanoshells // *Nano Letters.* 2003. Vol. 3. P. 543–547.
56. *Pol V., Gedanken A., Calderon-Moreno J.* Deposition of Gold Nanoparticles on Silica Spheres: A Sonochemical Approach // *J. Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 1111–1118.
57. *Kamata K., Lu Y., Xia Y.* Synthesis and Characterization of Monodispersed Core-Shell Spherical Colloids with Movable Cores // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 2384–2385.
58. *Sun Y., Wiley B., Li Z.-Y., Xia Y.* Synthesis and Optical Properties of Nanorattles and Multiple-Walled Nanoshells/Nanotubes Made of Metal Alloys // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 9399–9406.
59. *Rao B., Jena P.* Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters: A comprehensive analysis // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 111. P. 1890–1904.

60. *Geske G., Boldyrev A., Li X., Wang L.* On the origin of planarity in  $Al_5^-$  and  $Al_5$  clusters: The importance of a four-center peripheral bond // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113. P. 5130–5133.
61. *Jarrold M. F., Bower J. E.* Chemisorption on size-selected metal clusters: activation barriers and chemical reactions for deuterium on aluminum cluster ions // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. P. 70–78.
62. *Cox D., Trevor D., Whetten R., Kaldor A.* Aluminum clusters: ionization thresholds and reactivity toward deuterium, water, oxygen, methanol, methane, and carbon monoxide // *J. Phys. Chem.* 1988. Vol. 92. P. 421–429.
63. *Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Кусков М. Л., Вержбицкая Т. М.* Особенности химии поверхности ультрамалодисперсных ( $< 100$  нм) частиц Al // Сборник научных трудов V Всероссийской конференции. Ч 2. Екатеринбург, 2001. С. 39–47.
64. *Rinnen K.-D., Kolenbrander K. D., De Santolo A. M., Mandich M. L.* Direct infrared and visible absorption spectroscopy of stoichiometric and nonstoichiometric clusters of indium phosphide // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96. P. 4088–4101.
65. *Sardar K., Deepak F., Govindaraj A., Seikh M., Rao C.* InN Nanocrystals, Nanowires, and Nanotubes // *Small.* 2005. Vol. 1. P. 91–94.
66. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
67. *Maye M., Lim I., Luo J., Rab Z., Rabinovich D., Liu T., Zhong C.* Mediator-Template Assembly of Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 1519–1529.
68. *Aldana J., Wang Y. A., Peng X.* Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 8844–8850.
69. *Boal A., Ilhan F., DeRouchey J., Thurn-Albrecht T., Russel P., Rotello V.* Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates // *Nature (London).* 2000. Vol. 404. P. 746–748.
70. *Nikoobakht B., Wang Z., El-Sayed M.* Self-Assembly of Gold Nanorods // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 8635–8640.
71. *Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.* Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 6152–6163.
72. *Chen S.* Self-Assembling of Monolayer-Protected Gold Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 663–667.

73. *Chen S.* Nanoparticle Assemblies: "Rectified" Quantized Charging in Aqueous Media // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 7420–7421.

74. *Fukushima H., Seki S., Nishikawa T., Takiguchi H., Tamada K., Abe K., Colorado R., Graupe M., Shmakova O., Lee T.* Microstructure, Wettability, and Thermal Stability of Semifluorinated Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 7417–7423.

75. *Kalyzhny G., Vaskevich A., Ashkenasy G., Shanzer A., Rubinshtein I.* UV/Vis Spectroscopy of Metalloporphyrin and Metallophthalocyanine Monolayers Self-Assembled on Ultrathin Gold Films // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 8238–8248.

76. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия металлов // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. С. 915–933.

77. *Chen S., Templeton A. C., Murray R. W.* Monolayer-Protected Cluster Growth Dynamics // *Langmuir.* 2000. Vol. 16. P. 3543–3548.

## Список литературы к главе 6

1. *Van Zee R., Smith G., Jr. Weltner W.*  $C_{40}$  and  $C_{60}$  molecules // *J. Am. Chem. Soc.* 1988 Vol. 110. P. 609–610.

2. *Alford J. M., Laaksonen R. T., Smalley R. E.* Ammonia chemisorption studies on silicon cluster ions // *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 94. P. 2618–2630.

3. *Jarrold M., Ijiri Y., Ray U.* Interaction of silicon cluster ions with ammonia: Annealing, equilibria, high temperature kinetics, and saturation studies // *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 94. P. 3607–3618.

4. *Ray U., Jarrold M.* Reactions of silicon cluster ions,  $Si+n$  ( $n = 10-65$ ), with water // *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 94. P. 2631–2639.

5. *Соколов В. И., Станкевич И. В.* Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // *Успехи химии.* 1993. Т. 62. С. 455–473.

6. *Болталина О. В., Галева Н. А.* Прямое фторирование фуллеренов // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. С. 307–329.

7. *Wertheim G. K., Buchanan D. N. E., Rowe J. E.* Charge donation by calcium into the  $t_{1g}$  band of  $C_{60}$  // *Science.* 1992. Vol. 258. P. 1638–1640.

8. *Бланк В. Д., Буза С. Г., Дубицкий Г. А.* и др. Синтез при высоком давлении, структура и физические свойства сверх- и ультратвердых фуллеренов // *Физика и техника высоких давлений.* 2000. Т. 10. С. 127.

9. *Cross R., Khong A., Saunders M.* Using Cyanide To Put Noble Gases inside  $C_{60}$  // *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68. P. 8281–8283.

10. *Stanisky C., Cross R., Saunders M., Murata M., Murata Y., Komatsu K.* Helium Entry and Escape through a Chemically Opened Window in a Fullerene // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 299–302.
11. *Maeda Y., Miyashita J., Hasegawa T., Wakahara T., Tsuchiya T., Feng L., Lian Y., Akasaka T., Kobayashi K., Nagase S., Kako M., Yamamoto K., Kadish K. M.* Chemical Reactivities of the Cation and Anion of M@C82 (M = Y, La, and Ce) // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 2143–2146.
12. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature (London)*, 1991. Vol. 354. P. 356–358.
13. *Елецкий А. В.* Углеродные нанотрубки // *Успехи физических наук.* 1997. Т. 167. С. 945–972.
14. *Раков Э. Г.* Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. С. 41–59.
15. *Hu H., Zhao B., Itkis M., Haddon R.* Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107. P. 13838–13842.
16. *Ziegler K., Gu Z., Peng H., Flor E., Hauge R., Smalley R.* Controlled Oxidative Cutting of Single-Walled Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 1541–1547.
17. *Cook J., Sloan J., Green M. L. H.* Carbon nanotube chemistry // *Chem. Ind.* 1996. P. 600–601.
18. *Раков Э. Г.* Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. С. 934–973.
19. *Dai H.* Carbon nanotubes: opportunities and challenges // *Surf. Sci.* 2002. Vol. 500 P. 218–241.
20. *Smith B. W., Monthieux M., Luzzi D. E.* Encapsulated C<sub>60</sub> in carbon nanotubes // *Nature (London)*. 1998. Vol. 396. P. 323–324.
21. *Meyer R., Sloan J., Dunin-Borkovski R., Kirkland A., Novotny M., Bailey S., Hutchison J., Green M.* Discrete Atom Imaging of One-Dimensional Crystals Formed Within Single-Walled Carbon Nanotubes // *Science.* 2000. Vol. 289. P. 1324–1326.
22. *Cook J., Sloan J., Green M.* Opening and filling carbon nanotubes // *Fullerene Sci. Technol.* 1997. Vol. 5. P. 695–704.
23. *Penicaud A., Poulin P., Derre A., Anglaret E., Petit P.* Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 8–9.

24. Wong S., Woolley A., Joselevich E., Lieber C. Functionalization of carbon nanotube AFM probes using tip-activated gases // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 306. P. 219–225.

25. Okotrub A. V., Yudanov N. F., Chuvilin A. V., Asanov I. P., Shubin Y. V., Bulusheva L. G., Gusel'nikov A. V., Fyodorov I. S. Fluorinated cage multiwall carbon nanoparticles // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 322. P. 231–236.

26. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. Synthesis of Cu Nanoparticles and Microsized Fibers by Using Carbon Nanotubes as a Template // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 4559–4561.

27. Lee R., Kim H., Fisher J., Thess A., Smalley R. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br // Nature (London). 1997. Vol. 388. P. 255–257.

28. Inoue S., Ichikuni N., Suzuki T., Uematsu T., Kaneko T. Capillary Condensation of  $N_2$  on Multiwall Carbon Nanotubes // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 4689–4692.

## Список литературы к главе 7

1. Moskovits M., Hulse J. E. Cluster formation in rare gas matrices. Models for the aggregation // J. Chem. Soc. Far. 1977. Vol. 11. P. 471–484.

2. Buffat Ph., Borel J.-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 13. P. 2287–2298.

3. Суздаев И. П., Имшенник В. К., Матвеев В. В. Атомная подвижность и термодинамика ультрамалых кластеров вещества // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. С. 807–810.

4. Суздаев И. П., Суздаев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 203–240.

5. Efremov M., Schiettekatte F., Zhang M., Olson E., Kwan A., Berry R., Allen L. Discrete Periodic Melting Point Observations for Nanostructure Ensembles // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 58. P. 3560–3563.

6. Shi F. G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals // J. Mater. Res. 1994. Vol. 9. P. 1307–1313.

7. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin, 1995.

8. Matveev A., Neyman K., Pacchioni G., Rosch N. Density functional study of  $M_4$  clusters ( $M = Cu, Ag, Ni, Pd$ ) deposited on the regular  $MgO(001)$  surface // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 299. P. 603–612.

9. *Querner C., Reiss P., Bleuse J., Pron A.* Chelating Ligands for Nanocrystals' Surface Functionalization // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 11574–11582.
10. *Akamatsu K., Tsuruoka T., Nawafune H.* Band Gap Engineering of CdTe Nanocrystals through Chemical Surface Modification // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 1634–1635.
11. *Freund H.-J.* Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics // *Surf. Sci.* 2002. Vol. 500. P. 271–299.
12. *Barreteau C., Spanjaard D., Desjonqueres M.* Electronic structure and total energy of transition metals from an spd tight-binding method: Application to surfaces and clusters of Rh // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. P. 9721–9731.
13. *Freund H.-J., Klimenkov M., Nepijko S., Kuhlenbeck H., Baeumer M., Schloegl R.* The structure of Pt-aggregates on a supported thin aluminum oxide film in comparison with unsupported alumina: a transmission electron microscopy study // *Surf. Sci.* 1997. Vol. 391. P. 27–36.
14. *Khairutdinov R., Serpone N.* Kinetics of chemical reactions in restricted geometries // *Prog. React. Kinet.* 1996. Vol. 21. P. 1–30.
15. *Мелухов И. В., Бердоносова Д. Г., Сузейкин Г. И.* Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. С. 159–179.
16. *Zhdanov V., Kasemo B.* Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles // *Surf. Sci. Rep.* 2000. Vol. 39. P. 25–104.
17. *Lee D., Donkers R., Gangli W., Harper A., Murray R.* Electrochemistry and Optical Absorbance and Luminescence of Molecule-like Au<sub>38</sub> Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 6193–6199.
18. *Guo R., Song Y., Wang G., Murray R.* Does Core Size Matter in the Kinetics of Ligand Exchanges of Monolayer-Protected Au Clusters? // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 2752–2757.
19. *Лидоренко Н. С., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н.* О роли размерных факторов в сдвигах химического равновесия // *ДАН СССР.* 1981. Т. 257. С. 1114–1116.
20. *Aldana J., Lavelle N., Wang Y., Peng X.* Size-Dependent Dissociation pH of Thiolate Ligands from Cadmium Chalcogenide Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 2496–2504.
21. *Уваров Н. Ф., Болдырев В. В.* Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. С. 307–329.

## Список литературы к главе 8

1. Андреевский Р. А. Наноматериалы: концепции и перспективы // Российский химический журнал. 2002. Т. 46. С. 50–56.
2. Eberhardt W. Clusters as new materials // Surf. Sci. 2002. Vol. 500. P. 242–270.
3. Физикохимия ультрадисперсных систем. V Всероссийская конференция: Сборник. УрО РАН: Екатеринбург, 2001. Ч. 1, 2.
4. Российский химический журнал. 2002. Т. 46. № 5.
5. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. М.: Мир, 2002.
6. Zarur A. J., Ying J. Y. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion // Nature (London). 2000. Vol. 403. P. 65–67.
7. De Jesus D., Spiro M. Catalysis by Palladium Nanoparticles in Microemulsions // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 4896–4900.
8. Liu J., Shin Y., Nie Z., Chang J., Wang L.-Q., Fryxell G., Samuels W., Exarhos G. Molecular Assembly in Ordered Mesoporosity: A New Class of Highly Functional Nanoscale Materials // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 8328–8339.
9. Fagherazzi G., Canton P., Riello P., Pernicone N., Pinna F., Battagliarin M. Nanostructural Features of Pd/C Catalysts Investigated by Physical Methods: A Reference for Chemisorption Analysis // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 4539–4546.
10. Maye M., Lou Y., Zhong C.-J. Core-Shell Gold Nanoparticle Assembly as Novel Electrocatalyst of CO Oxidation // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 7520–7523.
11. Yan Z., Chinta S., Mohamed A., Fackler J., Goodman D. The Role of F-Centers in Catalysis by Au Supported on MgO // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 1604–1605.
12. Del Angel P., Dominguez J., Del Angel G., Montoya J., Lamy-Pitara E., Labruquere S., Barbier J. Aggregation State of Pt-Au/C Bimetallic Catalysts Prepared by Surface Redox Reactions // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 7210–7223.
13. Rupprechter G., Eppler A., Avoyan A., Somorjai G. Stud. Surf. Sci. Catal. A. 2000. Vol. 130. P. 215.
14. Tada H., Teranishi K., Inubushi Y., Ito S. Ag Nanocluster Loading Effect on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Reduction of Bis(2-dipyridyl)disulfide to 2-Mercaptopyridine by H<sub>2</sub>O // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 3304–3309.

15. *Wilcoxon J. P.* Catalytic Photooxidation of Pentachlorophenol Using Semiconductor Nanoclusters // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 7334–7343.
16. *Dhas N. A., Suslick K. S.* Sonochemical Preparation of Hollow Nanospheres and Hollow Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 2368–2369.
17. *Мюллер А., Поу С.* Нанообъекты на основе оксидов металлов: реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие // *Успехи химии.* 2003. Т. 71. С. 1107–1119.
18. *Blackedge C., Engebreston D., McDonald J.* Nanoscale Site-Selective Catalysis of Surface Assemblies by Palladium-Coated Atomic Force Microscopy Tips: Chemical Lithography without Electrical Current // *Langmuir.* 2000. Vol. 16. P. 8317–8323.
19. *Hong S., Mirkin C.* Nanoplotter with Both Parallel and Serial Writing Capabilities // *Science.* 2000. Vol. 288. P. 1808–1811.
20. *Heiz U., Sanchez A., Abbet S., Schneider W. D.* Tuning the oxidation of carbon monoxide using nanoassembled model catalysts // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 262. P. 189–200.
21. *Abbet S., Sanchez A., Heiz U., Schneider W., Ferrari A., Pacchioni G., Rosch N.* Size-effects in the acetylene cyclotrimerization on supported size-selected Pd-*n* clusters ( $1 \leq n \leq 30$ ) // *Surface Science.* 2000. Vol. 454. P. 984–989.
22. *Schmid G., Maihack V., Lantermann F., Peshel S.* Ligand-stabilized metal clusters and colloids: properties and applications // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996. P. 589–596.
23. *Okamoto K., Akiyama R., Yoshida H., Yoshida T., Kobayashi S.* Formation of Nanoarchitectures Including Subnanometer Palladium Clusters and Their Use as Highly Active Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 2125–2135.
24. *Carnes C. L., Klabunde K. J.* Synthesis, Isolation, and Chemical Reactivity Studies of Nanocrystalline Zinc Oxide // *Langmuir.* 2000. Vol. 16. P. 3764–3772.
25. *Nanoscale Materials in Chemistry.* Ed. K. J. Klabunde. John Willes and Sons Inc., 2001.
26. *Wagner G., Koper O., Lucas E., Decker S., Klabunde K.* Reactions of VX, GD, and HD with Nanosize CaO: Autocatalytic Dehydrohalogenation of HD // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 5118–5123.



27. Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // *Nature*. 2000. Vol. 407. P. 496–499.
28. Шевченко В. Я., Хасанов О. Л., Юрьев Г. С., Пахолков Ю. П. Наблюдение особенностей структуры ультрадисперсного состояния диоксида циркония методом дифракции синхротронного излучения // Докл. АН. 2001. Т. 377. С. 797–800.
29. Elder S., Cot F., Su Y., Heald S., Tyryshkin A., Bowman M., Gao Y., Joly A., Balmer M., Kolwaite A., Magrini K., Blake D. The Discovery and Study of Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ -( $\text{MoO}_3$ ) Core-Shell Materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 5138–5146.
30. Guiton B., Gu Q., Prieto A., Gudiksen M., Park H. Single-Crystalline Vanadium Dioxide Nanowires with Rectangular Cross Sections // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 498–499.
31. Kho R., Torres-Martinez C., Mehra R. A Simple Colloidal Synthesis for Gram-Quantity Production of Water-Soluble ZnS Nanocrystal Powders // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. Vol. 227. P. 561–566.
32. Hao E., Lian T. Layer-by-Layer Assembly of CdSe Nanoparticles Based on Hydrogen Bonding // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. P. 7879–7881.
33. Gudiksen M. S., Lieber C. M. Diameter-Selective Synthesis of Semiconductor Nanowires // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 8801–8802.
34. Soloviev V., Eichhoefer A., Fenske D., Banin U. Size-Dependent Optical Spectroscopy of a Homologous Series of CdSe Cluster Molecules // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 2354–2364.
35. Nanoparticles: from theory to application. Ed. G. Schmid. Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
36. Nath M., Kar S., Raychaudhuri A., Rao C. R. Superconducting  $\text{NbSe}_2$  nanostructures // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 368. P. 690–695.
37. Gittins D., Bethell D., Schiffrin D., Nichols R. A nanometre-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable groups // *Nature (London)*. 2000. Vol. 408. P. 67–69.
38. Albrecht M., Lutz M., Spek A., van Koten G. Organoplatinum crystals for gas-triggered switches // *Nature (London)*. 2000. Vol. 406. P. 970–974.
39. Ramanathan K., Bangar M., Yun M., Chen W., Myung N., Mulchandani A. Bioaffinity Sensing Using Biologically Functionalized Conducting-Polymer Nanowire // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 496–497.

40. Schmid G. The role of big metal clusters in nanoscience // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. P. 1077–1082.
41. Васильев Р. Б., Гасков А. М., Румянцева М. Н., Рыжиков А. С., Рябова Л. Е., Акимов Б. Я. Свойства гетероструктур диодного типа на основе нанокристаллического  $n$ -SnO<sub>2</sub> на  $p$ -Si в условиях газовой адсорбции // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. С. 993–997.
42. Галямов Б. Ш., Завьялов С. А., Куприянов Л. Ю. Особенности микроструктуры и сенсорные свойства нанонеоднородных композитных пленок // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 459–465.
43. Bochenkov V. E., Karageorgiev P., Brehmer L., Sergeev G. B. Quenched growth of nanostructured lead thin films on insulating substrates // Thin Solid Films. 2004. Vol. 458. P. 304–308.
44. Bochenkov V. E., Zagorskii V. V., Sergeev G. B. Chemiresistive properties of lead nanoparticles, covered by oxide and sulfide layer // Sens. Act. B. 2004. Vol. 103. P. 375–379.
45. Tan O., Zhu W., Yan Q., Kong L. Size effect and gas sensing characteristics of nanocrystalline  $x$ SnO<sub>2</sub>-(1- $x$ ) $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ethanol sensors // Sens. Act. B. 2000. Vol. 65. P. 361–365.
46. Kennedy M., Kruis F., Fissan H., Mentha B., Stappert S., Dumpich G. Tailored nanoparticle films from monosized tin oxide nanocrystals: Particle synthesis, film formation, and size-dependent gas-sensing properties // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 551–560.
47. Bochenkov V. E., Sergeev G. B. Preparation and chemiresistive properties of nanostructured materials // Adv. Coll. Int. Sci. 2005. Vol. 116. P. 245–254.
48. Kong J., Franklin N., Zhou C., Chapline M., Peng S., Cho K., Dai H. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors // Science. 2000. Vol. 287. P. 622–625.
49. Ah C., Han H., Kim K., Jang D.-J. Photofragmentation Dynamics of  $n$ -Dodecanethiol-Derivatized Silver Nanoparticles in Cyclohexane // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 8153–8159.
50. Jeong D., Suh J., Moskovits M. Photochemical Reactions of Phenazine and Acridine Adsorbed on Silver Colloid Surfaces // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 7462–7467.
51. Francois L., Mostafavi M., Belloni J., Delouis J.-F., Delaire J., Fenevrou P. Optical Limitation induced by Gold Clusters. 1. Size Effect // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 6133–6137.

52. *Shen Y., Friend C., Jiang Y., Jakubczyk D., Swiatkiewicz J., Prasad P.* Nanophotonics: Interactions, Materials, and Applications // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 7577–7587.
53. *Hasobe T., Imahori H., Kamat P., Ahn T., Kim S., Kim D., Fujimoto A., Hirakawa T., Fukuzumi S.* Photovoltaic Cells Using Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 1216–1228.
54. *Dai H., Kong J., Zhou C., Franklin N., Tomblor T., Cassel A., Fan S., Chapline M.* Controlled Chemical Routes to Nanotube Architectures, Physics, and Devices // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103. P. 11246–11255.
55. *Satishkumar B., Thomas P., Govindaraj A., Rao C.* Y-junction carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. P. 2530–2532.
56. *Tomblor T., Zhou C., Alexeyev L., Kong J., Dai H., Liu L., Jayanthi C., Tang M., Wu S.-Y.* Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation // *Nature (London).* 2000. Vol. 405. P. 769–772.
57. *Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П.* Водородосохраняющие углеродные наноструктуры: синтез и свойства // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. С. 149–166.
58. *Kong J., Franklin N., Zhou C., Chapline M., Peng S., Cho K., Dai H.* Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors // *Science.* 2000. Vol. 287. P. 622–625.
59. *Modi A., Koratkar N., Lass E., Bingqing W., Ajayan P.* Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes // *Nature (London).* 2003. Vol. 424. P. 171–174.
60. *Dai H., Hafner J., Rinzler A., Colbert D., Smalley R.* Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy // *Nature (London).* 1996. Vol. 384. P. 147–150.
61. *Planeix J., Coustel N., Coq B., Brotons V., Kumbhar P., Dutartre R., Geneste P., Bernier P., Ajayan P. M.* Application of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. P. 7935–7936.
62. *Kim P., Lieber C.* Nanotube Nanotweezers // *Science.* 1999. Vol. 286. P. 2148–2150.
63. *Petriska M. A., Bartko A. P., Klimov V. I.* An Amphiphilic Approach to Nanocrystal Quantum Dot-Titanium Nanocomposites // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 714–715.

64. *Alivisatos A. P.* The use of nanocrystals in biological detection // *Nature Biotechn.* 2004. Vol. 22. P. 47–52.
65. *Dubertret B., Skourides P., Norris D., Noireaux V., Brivanlou A., Libchaber A.* In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles // *Science.* 2002. Vol. 298. P. 1759–1762.
66. *Storhoff J. J., Lazarides A. A., Mucic R. C., Mirkin C. A., Letsinger R. L., Schatz G. C.* What Controls the Optical Properties of DNA-Linked Gold Nanoparticle Assemblies? // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 4640–4650.
67. *Fu A., Micheel C., Cha J., Chang H., Yang H., Alivisatos A.* Discrete Nanostructures of Quantum Dots/Au with DNA // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 10832–10833.
68. *Khomutov G. B.* Interfacially formed organized planar inorganic, polymeric and composite nanostructures // *Adv. Coll. Inter. Sci.* 2004. Vol. 111. P. 79–116.
69. *Chen D.-R., Wendt C. H., Pui D. Y. H.* Novel Approach for Introducing Bio-Materials Into Cells // *J. Nanopart. Res.* 2000. Vol. 2. P. 133–139.
70. *Santra S., Yang H., Holloway P., Stanley J., Mericle R.* Synthesis of Water-Dispersible Fluorescent, Radio-Opaque, and Paramagnetic CdS: Mn/ZnS Quantum Dots: A Multifunctional Probe for Bioimaging // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 1656–1657.
71. *Kim A. J., Manoharan V. N., Crocker J. C.* Swelling-Based Method for Preparing Stable, Functionalized Polymer Colloids // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 1592–1593.
72. *Bruns N., Tiller J.* Amphiphilic Network as Nanoreactor for Enzymes in Organic Solvents // *Nano Letters.* 2005. Vol. 5. P. 45–48.
73. *Сергеев Г. Б., Комаров В. С., Шабатин В. П.* Способ получения порошков лекарственных препаратов. RF 2195264, 2002.
74. *Мелихов И. В., Комаров В. С., Северин А. В., Божевольнов В. Е., Рудин В. Н.* Двумерно-кристаллический гидроксипатит // *Докл. АН.* 2000. Т. 373. С. 355–358.
75. *Whaley S. R., English D. S., Hu E. L., Barbara P. F., Belcher A. M.* Selection of peptides with semiconductor binding specificity for directed nanocrystal assembly // *Nature (London).* 2000. Vol. 405. P. 665–668.
76. *Mirkin C. A., Taton T. A.* Materials chemistry: Semiconductors meet biology // *Nature (London).* 2000. Vol. 405. P. 626–627.

77. *Castner D. G., Ratner B. D.* Biomedical surface science: Foundations to frontiers // *Surf. Sci.* 2002. Vol. 500. P. 28–60.
78. *Tirrell M., Kokkoli E., Biesalski M.* The role of surface science in bioengineered materials // *Surf. Sci.* 2002. Vol. 500. P. 61–83.
79. *Mirkin C. A.* Bioinspired Two- and Three-Dimensional Nanostructures // *J. Nanopart. Res.* 2000. Vol. 2. P. 121–122.

Финкельштейн А. В., Птицын О. Б.

## Физика белка

Курс лекций

*Допущено Министерством образования РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по биологическим специальностям*

Физика белка простирается от классификации и принципов устройства белков (мембранных, фибриллярных и в особенности водорастворимых глобулярных белков) — до принципов их работы, устройства их активных центров; от элементарных

взаимодействий в белках и вокруг них — до структурных переходов в белках, полипептидах и синтетических полимерах.

Этот курс лекций читался студентам МФТИ, а затем, в Учебном центре Института белка РАН, — студентам и аспирантам Пушкинского университета и Пушкинского филиала МГУ. В настоящее время он, кроме того, читается студентам биологического факультета и факультета биоинженерии и биоинформатики МГУ. Отдельные главы этого курса читались также во множестве отечественных и международных научных школ.

Книга предназначена для широкого круга студентов, аспирантов и научных сотрудников (биологов, медиков, биохимиков, биофизиков) и всех, кто работает с белками или просто размышляет о них.



Франк-Каменецкий М. Д.

## Век ДНК

Книга живо и увлекательно повествует о переживаемой нами биотехнологической революции. Внимание автора сосредоточено на «самой главной молекуле». Читатель найдет в книге ответы на вопросы: как устроена ДНК и как читают ДНК-содержащие тексты; как был расшифрован геном человека и какие перспективы в области медицины сулит это открытие; что такое ПЦР и как с помощью ПЦР раскрывают преступления, совершенные много лет назад; откуда мы знаем, что рак — это болезнь ДНК и как это знание помогает в диаг-

ностике и лечении рака; каковы последние успехи в борьбе со СПИДом и многое другое. Книга написана известным специалистом по ДНК, многие годы преподававшим в Московском физико-техническом институте, а последние 10 лет работающим в Бостонском университете в США.



Глазер В. М. и др.

## Задачи по современной генетике

Под ред. М. М. Асланяна

Учебное пособие

*Рекомендовано к печати Учебно-методическим советом биологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова и Советом учебно-научного центра по генетике Института общей генетики им. Н. И. Вавилова РАН и кафедры генетики МГУ им. М. В. Ломоносова*

Настоящее пособие содержит 600 задач по всем разделам курса «Генетика». Широкий спектр биологических объектов и признаков, на примере которых составлены задачи, позволяет оценить интегральную роль генетики в системе биологических дисциплин. Наряду с традиционными типами в сборник включены задачи по генетическому картированию у прокариот, структуре и функции гена, наследованию признаков у полиплоидов и мутантов, анализу генетических процессов в популяциях, биохимической и молекулярной генетике и ДНК-диагностике.

Пособие предназначено для студентов и преподавателей биологических, медицинских, педагогических и сельскохозяйственных специальностей университетов, академий и институтов.



Дерябин Д. Г.

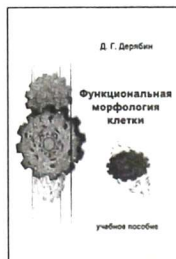
## Функциональная морфология клетки

Учебное пособие

*«Прокариотическая клетка» допущена УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальностям 020209 — Микробиология, 020201 — Биология и другим биологическим специальностям*

Главный акцент сделан на единстве и многообразии структурно-функциональной организации жизни на клеточном уровне. Дана сравнительная характеристика про- и эукариотических клеток, рассмотрено происхождение эукариотической клетки как результата симбиогенеза, изложены современные данные о строении и функционировании различных субклеточных структур, приведены особенности жизненного цикла про- и эукариот.

Книга адресована студентам и аспирантам биологических специальностей, а также всем интересующимся вопросами строения и функционирования универсальной единицы всего живого — клетки.



Нанохимия – область науки, связанная с получением и изучением физико-химических свойств частиц, имеющих размеры в несколько нанометров. Подобные частицы обладают высокой реакционной способностью в широком интервале температур. В книге на примере различных элементов показано, что исследования в области нанохимии открывают новые возможности синтеза веществ и наноматериалов с новыми и неизвестными свойствами. Основное внимание уделено специфике получения и химическим превращениям атомов, кластеров и наночастиц металлов. Специальные разделы посвящены углероду и работам по криохимии атомов и наночастиц металлов. В отдельных главах рассмотрены размерные эффекты в химии и перспективы развития нанохимии.

Книга предназначена для студентов и аспирантов, также будет полезна научным работникам и преподавателям, развивающим конкретные области нанонауки.



ISBN 978-5-98227-286-1

