

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Я.А. ВЕРЕЩАГИНА**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**Учебное пособие**

**КАЗАНЬ  
2016**

**УДК 544**  
**ББК 24 24.5 24.58 24.6**

*Рекомендовано к изданию*  
*Учебно-методической комиссией*  
*Химического института им. А.М. Бутлерова*  
*(протокол № 4 от 21 октября 2016 г.)*

**Рецензенты:**

доктор химических наук, профессор **В.В. Горбачук**;  
доктор химических наук, профессор **Н.М. Селиванова**

**Верещагина Я.А.** Физическая химия наноматериалов: учебное пособие [Электронный ресурс] / Я.А. Верещагина. – Казань: Казанский федеральный университет, 2016.

Рассмотрены способы получения, методы исследования и свойства наноматериалов; поверхностные явления и катализ с участием наноструктурированных материалов; углеродные наноструктуры; твердотельные, коллоидные, молекулярные, матричные и супрамолекулярные кластеры и наноструктуры; биологические нанообъекты.

Пособие соответствует курсу лекций дисциплины «Физхимия наноматериалов» направления подготовки специалистов и бакалавров по специальностям «Фундаментальная и прикладная химия» и «Химия» (профиль подготовки: Физическая химия) и предназначено для студентов четвертого курса Химического института им. А.М. Бутлерова.

**УДК 544**  
**ББК 24 24.5 24.58 24.6**

**ISBN**

© Верещагина Я.А., 2016  
© Казанский университет, 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b>	6
<b>Глава 1. Основные понятия и термины нанонауки и нанохимии</b>	7
1.1. История и предпосылки возникновения, этапы развития	7
1.2. Основные понятия	11
<b>Глава 2. Классификация и способы получения нанобъектов</b>	13
2.1. Кластеры. Типы кластеров	13
2.2. Способы получения нанокластеров	17
<b>Глава 3. Методы исследования нанобъектов</b>	18
3.1. Дифракционные методы	18
3.2. Масс-спектрометрия	20
3.3. Микроскопические методы	21
3.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия	21
3.3.2. Сканирующая микроскопия	23
3.3.2.1. Сканирующая зондовая микроскопия	23
3.3.2.2. Сканирующая туннельная микроскопия	25
3.3.2.3. Атомно-силовая микроскопия	28
3.4. Спектроскопические методы	30
3.4.1. Электронная спектроскопия	30
3.4.1.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	31
3.4.1.2. Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия	32
3.4.1.3. Электронная Оже-спектроскопия	32
3.4.2. ИК и КР спектроскопия	33
3.4.3. Радиоспектроскопия	34
<b>Глава 4. Поверхностные явления и катализ</b>	35
4.1. Химия поверхностных явлений	35
4.2. Поверхность твердых тел	38
4.3. Адсорбция	40
4.4. Катализ наноматериалами	41
<b>Глава 5. Термодинамика поверхности</b>	45
<b>Глава 6. Кластерные модели и размерные эффекты</b>	49
6.1. Размерные эффекты	49

6.2. Кластерные модели	51
<b>Глава 7.</b> Теоретические методы исследования наноструктур	54
<b>Глава 8.</b> Молекулярные лигандные и безлигандные кластеры	57
8.1. Молекулярные лигандные кластеры	57
8.2. Безлигандные металлические кластеры	59
<b>Глава 9.</b> Углеродные наноструктуры. Фуллерены. Графен	60
9.1. Кластеры углерода	60
9.2. Фуллерены: открытие и получение	61
9.3. Строение и свойства фуллеренов	63
9.4. Графен: строение и свойства	64
<b>Глава 10.</b> Кластеры инертных газов и малых молекул	66
10.1. Кластеры инертных газов	66
10.2. Кластеры малых молекул	68
<b>Глава 11.</b> Кластерные реакции	70
11.1. Модель РРК	70
11.2. Модель РРКМ	71
11.3. Применение моделей кластерных реакций	72
<b>Глава 12.</b> Коллоидные кластеры и наноструктуры	73
12.1. Золи	73
12.2. Мицеллы	75
12.3. Микроэмульсии	76
12.4. Организация коллоидных структур	76
12.5. Свойства коллоидных кластеров	78
<b>Глава 13.</b> Фуллериты и углеродные нанотрубки	79
13.1. Фуллериты: структура и свойства	79
13.2. Углеродные нанотрубки	81
13.2.1. Структура и свойства углеродных нанотрубок	81
13.2.2. Методы получения нанотрубок	84
13.2.3. Применение нанотрубок	85
<b>Глава 14.</b> Твердотельные нанокластеры и наноструктуры	86
14.1. Твердотельные химические реакции	86
14.2. Механохимические превращения	87
14.3. Тонкие пленки	89

<b>Глава 15. Матричные и супрамолекулярные нанокластеры</b>	91
и наноструктуры. Биологические нанообъекты	
15.1. Матричные нанокластеры	91
15.2. Супрамолекулярные структуры	93
15.3. Макромолекулярные наноструктуры	96
15.4. Биологические нанообъекты	98
15.5. Биополимеры	102
<b>Глава 16. Вопросы безопасности нанотехнологий</b>	106
16.1. Возможности и перспективы развития и применения нанонауки и нанотехнологий	106
16.2. Вопросы безопасности нанотехнологий.	107
Оценка потенциальных рисков	
16.2.1. Воздействие наноматериалов на живые организмы	108
16.2.2. Проблемы лицензирования наноматериалов	110
<b>Заключение</b>	111
<b>Контрольные вопросы</b>	115
<b>Литература</b>	116

## ВВЕДЕНИЕ

*Нанотехнология* – одна из наиболее важных и захватывающих областей знания. Она относится к высоким технологиям и находится на переднем крае физики, химии, биологии, технических наук. Нанотехнология носит инновационный характер, поскольку способствует возникновению новых направлений в технологическом развитии и подает большие надежды на скорые прорывы во многих сферах деятельности современного человечества.

Для широкомасштабного использования нанотехнологии важно иметь общие представления и некоторые конкретные знания, которые должны быть достаточно глубокими и подробными для обстоятельного обхвата темы, и в то же время – достаточно доступными и законченными. Текущий интерес к нанотехнологии восходит к 1996-1998 гг., когда правительственная комиссия США при содействии World Technology Evaluation Center (WTEC), изучив мировой опыт исследований и разработок в области нанотехнологий, выдала рекомендации по их использованию.

В России в последнее время развитие нанотехнологий безусловно имеет научный и государственный приоритет. Перечень критических технологий Российской Федерации, утверждённый Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899, включает, например, «Компьютерное моделирование наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий», «Нано-, био-, информационные, когнитивные технологии», «Технологии диагностики наноматериалов и наноустройств», «Технологии наноустройств и микросистемной техники», «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов». Нанотехнология обладает громадным потенциалом – от производства более прочных и легких конструкционных материалов до уменьшения времени доставки наноструктурированных лекарств в кровеносную систему, увеличения емкости магнитных носителей и создания быстрых компьютеров.

Функциональные наноматериалы – материалы, свойства которых определяются наноструктурой, то есть ее упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм – являются ключевым элементом нанотехнологий. Предмет физикохимии наноматериалов включает способы получения нанокластеров и наноструктур, свойства и применение наноматериалов и устройств для нанотехнологий.

# ГЛАВА 1

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ НАНОНАУКИ И НАНОХИМИИ

### 1.1. История и предпосылки возникновения, этапы развития

*Нано* (греч. *карлик*) означает одну миллиардную ( $10^{-9}$ ) часть чего-либо. Нанотехнология – относительно новое слово, однако структуры и устройства нанометровых размеров не новы и существуют на Земле столько же, сколько существует сама жизнь. Например, раковина моллюска *морское ушко* склеивается наночастичками мела, т.е. структуры из наночастиц могут быть намного прочнее материала, однородного в объеме.

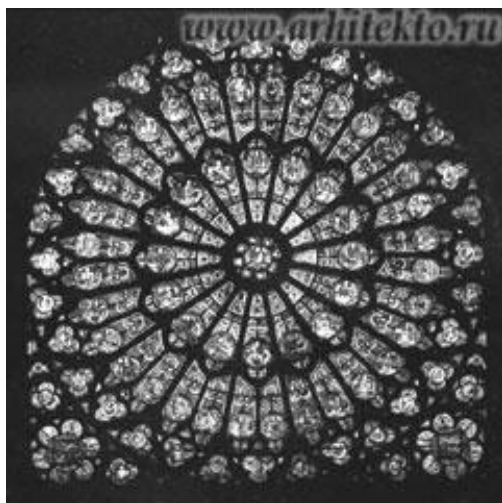
Когда же возникло само понятие нанотехнологии? Разные исследователи склоняются к различным датам: 1981 г., 1974 г., 1959 г. или бронзовый век. Факты же свидетельствуют о следующем.

В IV веке римские стекловары делали стекло с наночастичками металлов – золота и серебра (каждый кристалл величиной около 70 нм), которое меняло свой цвет с зеленого на красный при изменении источника освещения (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Чаша Ликурга, Рим, IV век (Британский музей)

Неподражаемые красота и своеобразие средневековых витражей в католических храмах также обусловлены наличием мельчайших частичек металлов в стекле (рис. 1.2).



А



Б

Рис. 1.2. а) Собор Парижской Богоматери. Роза южного портала, 1260-е гг.; б) Собор в Шартре. «Богородица с младенцем», до 1200 г.

Демокрит примерно в 400 г. до н.э. впервые использовал слово *атом* (греч. *нераскалываемый*) для описания самой малой частицы вещества. В 1661 г. в работе «Химик-скептик» Р. Бойль отмечает потенциальную важность малых частиц металлов – кластеров. В 1857 г. М. Фарадей делает попытку объяснить, как металлические включения влияют на цвет витражного стекла, однако удалось это сделать Г. Ми только в 1908 г. Технология фотографии, развитая в XVIII-XIX вв., основывается на образовании наночастиц серебра под действием света. В 1861 г. Максвелл делает первую цветную фотографию, а в 1883 г. появляется первая пленка в рулоне (Д. Истмен, «Кодак»). Конечно, все эти ученые не осознавали, что имеют дело с нанотехнологиями, но совершенно ясно, что многие давно используемые материалы имеют свойства, определяемые их структурой на наноуровне, и оказывают влияние на нашу жизнь уже много столетий. А. Эйнштейн в 1905 г. публикует работу, доказывающую, что размер молекулы сахара составляет 1 нанометр. В 1931 г. М. Кнолл и Э. Руска (рис. 1.3) создают электронный микроскоп, позволяющий исследовать наноразмерные объекты. Кроме того, одной из отправных точек в изучении нанообъектов явилось решение уравнения Шрёдингера (1930-е гг.). Широкое



использование каталитических процессов в промышленности также способствовало возникновению интереса к явлениям, имеющим наноразмерную природу.

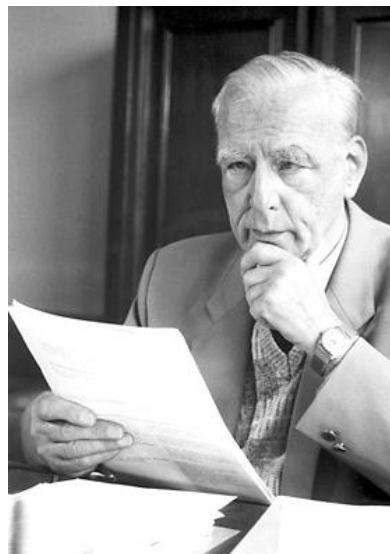


Рис. 1.3. Р. Фейнман и Э. Руска

(<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=44950603>,  
<https://ru.wikipedia.org/w/index.php?curid=6534250>)

Первое упоминание о методах, которые впоследствии назовут нанотехнологией, сделал Ричард Фейнман в своей знаменитой лекции «Там внизу полно места» («*There's Plenty of Room at the Bottom*»), прочитанной в 1959 г. на съезде Американского физического общества. Он предположил, что возможно механически перемещать отдельные атомы при помощи манипуляторов соответствующих размеров.

Лекция эта оказалась столь провидческой, что не доходила до людей, пока до них не дошла технология. Р. Фейнман – один из самых одаренных и ярких ученых, величайший физик-теоретик своего времени, в 1965 г. он стал лауреатом Нобелевской премии в области физики за создание теории квантовой электродинамики.

Впервые термин *нанотехнология* употребил японский физик Норио Танигучи в 1974 г., предложив называть так операции с механизмами размером порядка нанометров.

В 1980-х гг. этот термин использовал Э.К. Дрекслер в книге «*Машины создания: грядет эра нанотехнологии*» («*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*», 1986 г.) и в своей докторской дис-

сертации, выполненной в Массачусетском технологическом институте, для названия новой области науки, которую он исследовал.

Интерес к развитию нанонауки и нанотехнологии несомненно отражал всеобщее стремление к миниатюризации, например, в таких областях как освоение космического пространства и развитие информационных технологий.

Активность в области нанонауки и нанотехнологии возросла в 1980-х гг. с появлением соответствующих методов формирования наноструктур (например, металлические кластеры, фуллерены). В этом же десятилетии Г. Бинниг и Г. Рорер (рис. 1.4) создали сканирующий туннельный микроскоп (1981 г.), за что в 1986 г. они были удостоены Нобелевской премии в области физики (совместно с Э. Руска). Сканирующий туннельный микроскоп и атомно-силовой микроскоп (изобретен Биннигом, Квоутом и Гербером в 1986 г.) явились новыми важными средствами наблюдения, изучения и атомного манипулирования для нанообъектов. Двери в наномир были открыты!

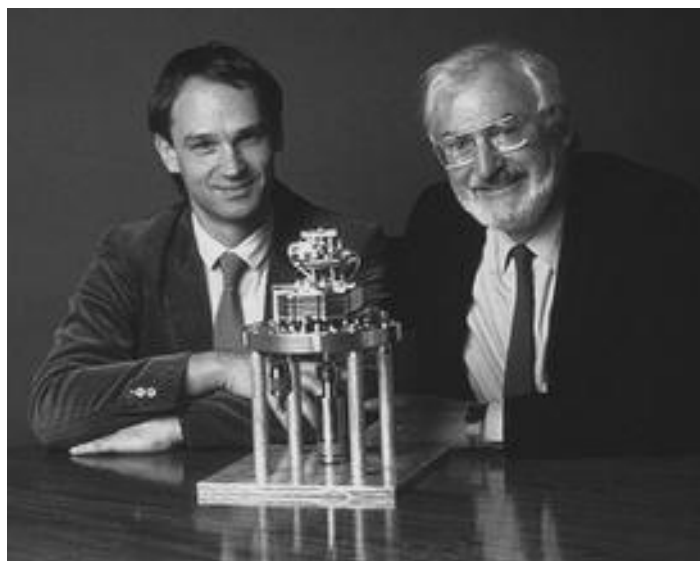


Рис. 1.4. Г. Бинниг и Г. Рорер

Базисом индустрии наносистем являются новые, ранее не известные свойства и функциональные возможности материальных систем при переходе к наномасштабам, определяемых особенностями процессов переноса и распределения зарядов, энергии, массы и информации при наноструктурировании, то есть при переходе к объектам, представляющим собой интеграцию искусственно или естественно упоря-

доченных наносистем. Нанотехнология базируется на понимании того, что частицы размером менее 100 нанометров придают сделанным из них материалам новые свойства и поведение. Это происходит вследствие того, что объекты с размерами менее характерной длины часто демонстрируют другие физические и химические свойства, то есть возникают так называемые *размерные эффекты* – новое поведение частиц, зависящее от их размера.

## 1.2. Основные понятия

*Наночастица* – агрегат атомов с размерами от 5 до 100 нм (содержит  $10^3$ – $10^8$  атомов), рассматриваемый как часть объемного материала.

*Кластер* (англ. *cluster*) – сложное объединение нескольких атомов или молекул, размером 1–5 нм (до  $10^4$  атомов).

*Наноструктура* – совокупность наноразмерных объектов искусственного или естественного происхождения, свойства которой определяются не только размером структурных элементов, но и их взаимным расположением в пространстве.

*Наносистема* – материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта новых свойств, проявляющихся в виде квантово-размерных, синергетически-кооперативных, «гигантских» эффектов и других явлений и процессов, связанных с проявлением наномасштабных факторов.

*Наноматериалы* – вещества и композиции веществ, представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную или неупорядоченную систему базовых элементов с нанометрическими характеристическими размерами и особым проявлением физического и (или) химического взаимодействий при кооперации наноразмерных элементов.

*Нанотехнология* – совокупность методов и способов синтеза, сборки, структуро- и формообразования, нанесения, удаления и модифицирования материалов, включая систему знаний, навыков, умений, аппаратное, материаловедческое, метрологическое, информационное обеспечение процессов и технологических операций, направлен-

ных на создание материалов и систем с новыми свойствами, обусловленными проявлением наномасштабных факторов.

*Нанодиагностика* – совокупность специализированных методов исследований, направленных на изучение структурных, морфологическо-топологических, механических, электрофизических, оптических, биологических характеристик наноматериалов и наносистем, анализ нанокolicеств вещества, измерение метрических параметров с наноточностью.

*Нанонаука* – система знаний, основанная на описании, объяснении и предсказании свойств материальных объектов с нанометрическими характеристическими размерами или систем более высокого метрического уровня, упорядоченных или самоупорядоченных на основе наноразмерных элементов.

## ГЛАВА 2

### КЛАССИФИКАЦИЯ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНООБЪЕКТОВ

Приставка «нано» – это, скорее, особое обобщенное отражение объектов исследований, прогнозируемых явлений, эффектов и способов их описания, чем просто характеристика протяженности базового структурного элемента.

Различия в линейных размерах положены в основу следующей классификации наноразмерных объектов:

0D: свободные и стабилизированные нанокластеры, фуллерены, квантовые точки;

1D: наностержни, нанонити, нанотрубки, наноленты, вискеры;

2D: тонкие пленки, гетероструктуры, пленки Лэнгмюра-Блоджетт, нанопластины, адсорбционные и самособирающиеся монослои, а также двухмерные массивы объектов в нанометровом диапазоне;

3D: наночастицы и наночастицы в оболочке, нанокомпозиты и самоорганизующиеся массивы нанообъектов.

#### 2.1. Кластеры. Типы кластеров

*Кластер* представляет собой группу близко расположенных и тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, а иногда и ультрадисперсных частиц. Впервые понятие *кластер* ввел в 1964 г. Ф. Коттон для металлических частиц, в которых атомы металла образуют химические связи между собой.

Под кластерами в разных областях знания понимают весьма различные объекты. В ядерной физике кластерами называют коррелированные группы элементарных частиц. В химии и материаловедении под кластерами чаще всего имеют в виду одно из промежуточных состояний в организации вещества между одиночным атомом (молекулой, ионом) и твердым телом (наночастицей).

Согласно последней точке зрения, кластер представляет собой группу из небольшого, нередко переменного, числа взаимодействующих атомов, ионов или молекул. В зависимости от типа объединяемых частиц, кластеры подразделяют на атомные, ионные и молекулярные; в зависимости от состава – на металлические, углеродные и т. д. К кла-

стерам имеет смысл относить частицы такого размера, для которых наблюдаемые свойства существенно отличаются от свойств макрообъекта или наблюдаемо меняются при добавлении еще одного составляющего элемента. Например, можно говорить об электронном спектре еще дискретного, а не зонного типа. Таким образом, речь идет о частицах размером не более одной-двух тысяч атомов, часто – заметно меньше. При этом может наблюдаться немонотонная зависимость свойств от размера кластера, в особенности для небольших кластеров, где при разных размерах могут проявляться различные конкурирующие структурные типы.

Нанокластеры можно разделить на молекулярные, газовые безлигандные, коллоидные, матричные и твердотельные [1].

*Молекулярные кластеры металлов* – многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых находится окруженный лигандами остов из атомов металла, находящихся на расстояниях до 0.35 нм, допускающих прямое взаимодействие металл-металл. Ядро кластера включает более двух атомов, металлический остов представляет собой цепи различной длины, разветвленные циклы, полиэдры и их комбинации.

*Молекулярные лигандные кластеры металлов* образуются из металлокомплексных соединений в результате химических реакций в растворе, наиболее распространены методы конденсации и восстановления комплексов металлов.

Как правило, металлы в кластерах связаны с лигандами, иногда весьма сложного химического состава ( $M_mL_n$ ), оказывающими стабилизирующее действие и окружающими атом металла наподобие оболочки. В кластерах металлов ядро может содержать от единиц до нескольких тысяч атомов:

$M_mL_n$ :

малые ( $m/n < 1$ ) до 12 атомов

средние ( $m/n \approx 1$ )

большие ( $m/n > 1$ )

гигантские ( $m \gg n$ ) более 150 атомов.

Лигандами могут быть как отдельные атомы (H, Cl, Br, I, Se и другие), так и группы атомов или молекулы (CO, NO, олефины, арены и др.). Иногда моноатомные лиганды (N, C, H, P и др.) расположены

внутри полостей металлического остова, имеющего с внешней стороны другие лиганды.

*Газовые безлигандные кластеры* обычно стабильны в вакууме, хотя известны, например, метастабильные кластеры золота диаметром менее 3 нм. Для повышения стабильности такие кластеры покрывают полимерами или помещают в инертную матрицу. Фуллерены – типичный пример стабильных безлигандных кластеров. Безлигандные кластеры получают с помощью сверхзвукового сопла, газовой агрегацией и испарением с поверхности твердого тела или жидкости.

*Коллоидные кластеры* образуются в растворах в результате химических реакций, имеют размеры от 1 до 100 нм; могут долго существовать в жидкой фазе, не осаждаясь и не коагулируя, благодаря слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности. Коллоидные кластеры можно разделить на две группы: лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные). Леофильные могут сорбировать на поверхности молекулы растворителя, образуя прочные сольватные комплексы. Типичные представители гидрофильных кластеров – оксиды кремния, железа и других металлов.

Для предотвращения слипания поверхность коллоидных кластеров пассивируют лигандами (к ним относятся, например, тиолы, органилфосфины, фенантролин) или поверхностно-активными веществами (ПАВ). К коллоидным наносистемам также относятся микроэмульсии и мицеллы, образующиеся с помощью ПАВ. Мицеллы, или ассоциаты молекул ПАВ, могут образовывать микро- или наноэмульсии – изотропные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. Микроэмульсии и входящие в нее мицеллы могут быть прямыми (масло в воде) или обратными (вода в масле). Обратные мицеллы используются для получения твердых нанокластеров: смешиваются две идентичные эмульсионные системы, содержащие разные вещества, причем размера кластера определяется размером мицеллы. Таким путем получены кластеры Pd, Pt, Rh, Ir (3÷5 нм) и биметаллические кластеры. Реакции осаждения в микроэмульсиях позволяют получить кластеры карбонатов, оксидов, сульфидов металлов, из которых могут образовываться двумерные и трехмерные наноструктуры.

*Твердотельные нанокластеры* формируются в результате различных превращений в твердой фазе: химических, фотохимических и ме-

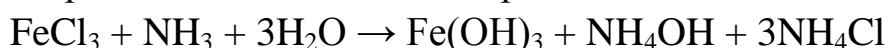
ханохимических реакций, спекания, переходах аморфной фазы в кристаллическую, под действием высоких давлений со сдвигом.

*Матричные нанокластеры* заключены в твердофазную матрицу, предотвращающую процессы агрегации. Изоляция кластеров позволяет изменять за счет размера и свойств поверхности пор размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и взаимодействие кластера с матрицей. На основе полимеров и биополимеров можно получать супрамолекулярные наноструктуры – молекулярные нанокомпозиты.

Методы получения нанокластеров с использованием матриц позволяет получить изолированные друг от друга кластеры и изменять размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и взаимодействие кластера с матрицей за счет размера и свойств поверхности пор матрицы.

1. Метод низкотемпературной изоляции кластеров в матрице инертных газов состоит в совместной конденсации большого количества инертного газа, например аргона, и кластеров металла.

2. Пористые матрицы позволяют проводить химические реакции в объеме нанореактора, как с применением растворов, так и твердотельных реакций. Размеры пор ограничивают рост кластеров при увеличении температуры или концентрации реагентов. Синтез нанокластеров с применением неорганических и органических сорбентов происходит путем пропитки матрицы солями и комплексами металла с проведением последующих реакций. Примером может служить синтез нерастворимых нанокластеров гидроксида железа на стенках пор полисорба – сополимера стирола и дивинилбензола в реакции



3. Ультрамалые кластеры в цеолитах. Цеолиты имеют кристаллически упорядоченную ажурную структуру из кремний-кислородных и алюмокислородных тетраэдров и позволяют получать организованные наноструктуры.

4. Супрамолекулярные структуры на основе полимеров и биополимеров. Сама матрица полимера может образовывать огромное число наноструктур и супрамолекулярных структур. Это молекулярные нанокомпозиты на основе сополимеров, блок-сополимеров и гибридных сополимеров. Супрамолекулярные наноструктуры и биополимеры представляются в виде белков и полинуклеотидов.



Коллоидные, твердотельные и матричные кластеры – это типичные представители нанокомпози́тов и известны тысячи лет, примером могут служить цветные стекла в древних Египте и Греции.

Свободные нанокластеры являются «модельными» представителями наномира, на их примере удобно исследовать фундаментальные свойства наночастиц.

## **2.2. Способы получения нанокластеров**

Методы синтеза кластеров включают, прежде всего, конденсацию из газовой фазы: создание пересыщенного пара с последующим осаждением. К способам образования пара относятся термическое испарение; ионное, плазменное или магнетронное распыление; лазерная абляция; испарение взрывом и т.д. [1].

Матричные нанокластеры получают методом низкотемпературной изоляции в матрице. Матрица полимера может образовывать огромное число наноструктур или супрамолекулярных структур.

Устойчивость кластеров характеризуется набором магических чисел. Структура и размер нанообъектов определяют их свойства – электронные, магнитные, оптические, реакционную способность и другие.

Большинство методов получения металлических кластеров основаны на испарении металлов, сплавов и бинарных соединений при помощи термического, плазменного, электронно-лучевого и лазерного воздействия с последующей конденсацией. Основным требованием к условиям конденсации является обеспечение высокой скорости зародышеобразования при минимальной скорости роста образующихся частиц, что может быть реализовано при максимальной скорости охлаждения конденсируемых паров (сверхзвуковое истечение пара металла в вакуум, испарение в разреженной атмосфере инертного газа и пр.). При синтезе и исследовании кластеров активно используется метод низкотемпературной матричной изоляции. Существование кластеров возможно и в газовой фазе; строение и состав кластеров при этом могут заметно отличаться от свойств кластеров в конденсированном состоянии. Для исследования процессов кластерообразования в этом случае активно используется масс-спектрометрия и различные спектроскопические методы анализа газовой фазы.

## ГЛАВА 3

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНООБЪЕКТОВ

Ключевым фактором развития нанонауки явилось усовершенствование старых и создание новых инструментальных средств для определения параметров наноструктур и изучения их свойств. Для понимания свойств наноматериалов надо, прежде всего, знать их атомарную структуру, то есть определить типы атомов и их пространственное расположение.

#### 3.1. Дифракционные методы

Дифракционные методы являются важнейшими в изучении как массивного кристалла, так и поверхности тел. Существуют два подхода: дифракция медленных электронов и дифракция быстрых отраженных электронов.

Явление *рентгеновской дифракции* – это рассеяние рентгеновских лучей кристаллами (или молекулами жидкостей и газов) в результате взаимодействия рентгеновских лучей с электронами вещества, при котором из начального пучка лучей возникают вторичные отклоненные пучки той же длины волны. Направление и интенсивность вторичных пучков зависят от строения объекта, на котором рассеиваются рентгеновские лучи. Кристалл является естественной трехмерной дифракционной решеткой для рентгеновских лучей, так как длина волны рентгеновского излучения имеет такой же порядок, как и расстояние между рассеивающими центрами (атомами) в кристалле ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ).

На явлении дифракции рентгеновских лучей основаны такие методы исследования, как рентгеноструктурный анализ и порошковая рентгеновская дифракция.

В основе *рентгеноструктурного анализа* (РСА) лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке отдельного монокристалла. Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также группу симметрии кристалла.

Для определения структуры кристалла и установления положения атомов в решетке вещество облучают пучком рентгеновских лучей,

электронов или нейтронов и измеряют углы дифракции этого пучка. Пучок направляют на образец под фиксированным углом, а сам кристалл вращают в большом диапазоне углов. Каждый обнаруженный рентгеновский сигнал соответствует когерентному отражению от ряда плоскостей кристалла, для которых выполняется условие Брэгга-Вульфа:  $2d\sin\theta = n\lambda$  (рис. 3.1 [2]).

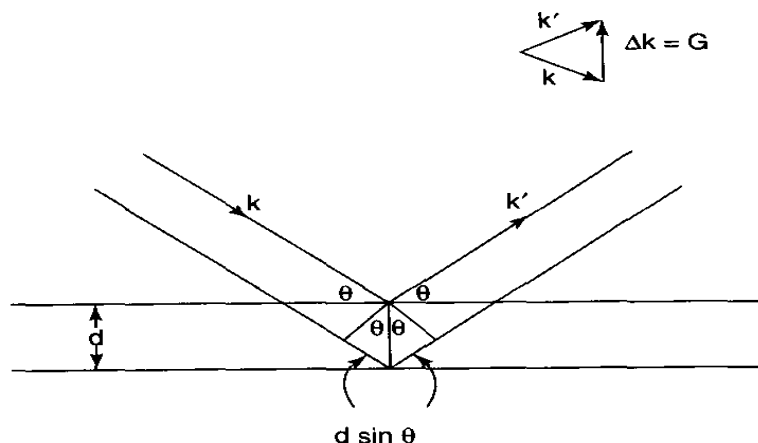


Рис. 3.1. Отражение рентгеновского пучка, падающего под углом  $\theta$  к двум параллельным плоскостям, разделенным расстоянием  $d$ ;  $2d\sin\theta$  – разность длины путей при отражении от этих двух плоскостей

Для получения полной информации о кристаллической структуре рентгенограмма записывается при вращении образца относительно трех взаимно перпендикулярных осей (рис. 3.2).



Рис. 3.2. Внешний вид рентгеновского дифрактометра Gemini-R

Затем полученные данные математически обрабатываются для выявления положений атомов в элементарной ячейке.

*Порошковая рентгеновская дифракция* – метод исследования структурных характеристик материала при помощи дифракции рентгеновских лучей на порошке или поликристаллическом образце исследуемого материала (рис. 3.3 [2]). Результатом исследования является зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Метод позволяет определять качественный и полуколичественный состав образца, параметры элементарной ячейки образца, текстуру материала, размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния) поликристаллического образца.

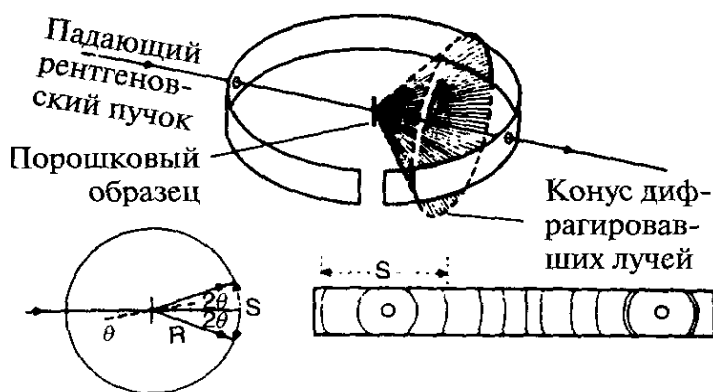


Рис. 3.3. Метод Дебая-Шеррера на порошке. Вверху показана схема установки, внизу слева – траектория рентгеновского пучка, внизу справа – изображения дифракционных колец

### 3.2. Масс-спектрометрия

*Масс-спектрометрия* – метод исследования веществ путем их ионизации с последующей регистрацией масс-спектра (двумерного отображения количества заряженных частиц в зависимости от отношения их массы к заряду). В основе метода лежит процесс ионизации вещества в вакууме с последующей регистрацией полученных ионов. По спектру регистрируемых ионов можно получить информацию о молекулярной массе вещества, его структуре, провести оценку концентрации веществ, находящихся в смеси.

Устройство масс-спектрометра показано на рис. 3.4 [2]. Наночастицы ионизируют бомбардировкой электронами, испускаемыми разо-

гретым катодом ( $f$ ) в ионизационной камере ( $I$ ), образующиеся частицы поступают в масс-анализатор. Заряд наноразмерных ионов обычно известен, так что практически определяется их масса.

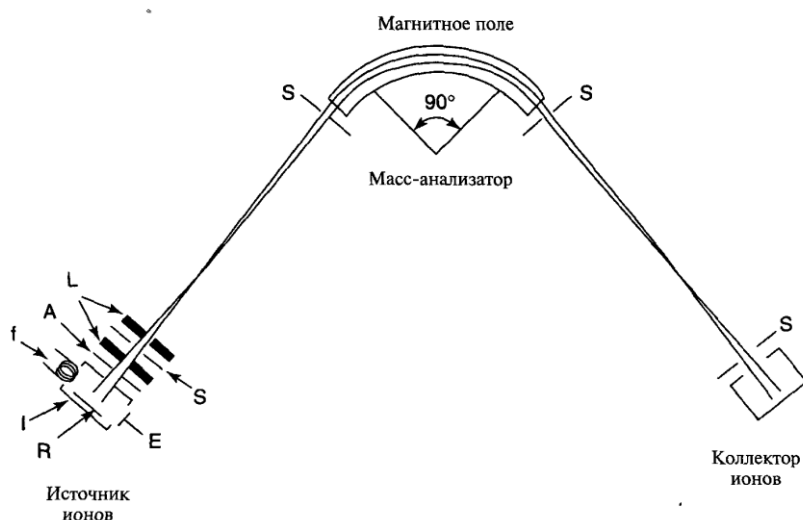


Рис. 3.4. Схема масс-спектрометра:  $A$  – ускоряющая пластина, или экстрактор,  $E$  – электронная ловушка,  $f$  – нить накаливания,  $I$  – ионизационная камера,  $L$  – фокусирующие линзы,  $R$  – отражатель частиц,  $S$  – щели

### 3.3. Микроскопические методы

Микроскопия подразделяется на три большие области: оптическая, электронная и сканирующая зондовая. В оптической и электронной микроскопии используются дифракция, отражение или преломление электромагнитного излучения или электронных пучков при взаимодействии с исследуемым объектом с последующей регистрацией излучения для построения изображения. Это может происходить как при облучении поля изображения образца целиком, например, в обычной оптической микроскопии или просвечивающей электронной микроскопии, так и при сканировании образца пучком маленького размера, например, в конфокальной лазерной сканирующей микроскопии или сканирующей электронной микроскопии.

#### 3.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия

*Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)* – разновидность электронной микроскопии, в которой для получения увеличен-

ного изображения или дифракционной картины используются электроны, прошедшие через образец.

В просвечивающем электронном микроскопе электроны из источника (например, электронной пушки) попадают на образец, рассеиваются при прохождении сквозь него, фокусируются объективной линзой, проходят через увеличительную линзу и, наконец, создают искомое изображение (рис. 3.5 [2]). Изображение формируется вследствие того, что разные атомы рассеивают и поглощают быстрые электроны с разной эффективностью. Можно использовать специальные приемы обработки изображений, например, преобразование Фурье.

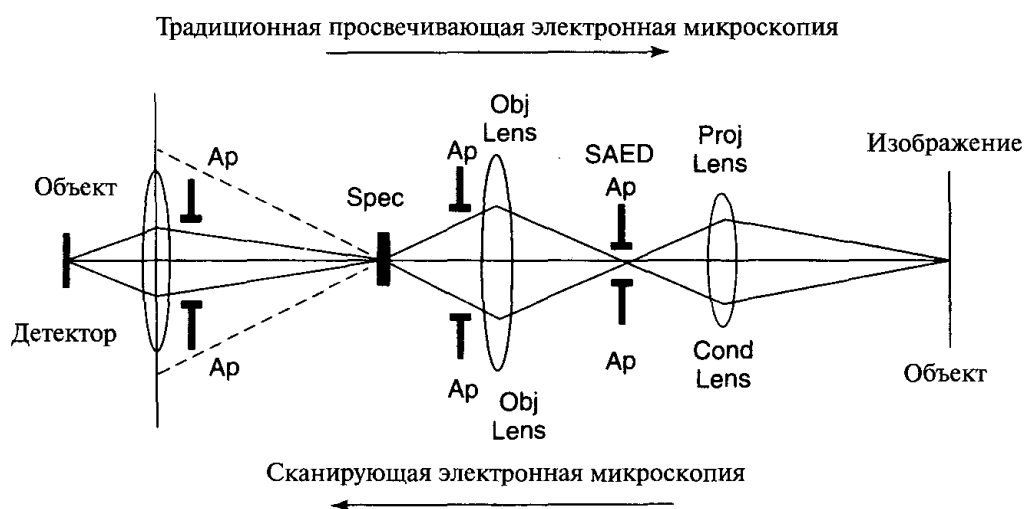


Рис. 3.5. Схема прохождения лучей в традиционной просвечивающей электронной микроскопии (путь сверху) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (путь снизу)

Для исследований методом ПЭМ обычно используют образцы толщиной менее 500 нм (чаще менее 100-200 нм). Чем больше толщина образца, тем больше должно быть ускоряющее напряжение пучка электронов.

Разрешение ПЭМ составляет десятки нанометров, однако существуют модификации метода, для которых разрешение может достигать 0.2 нм, а при применении специальных корректоров сферической абберации даже 0.05 нм. Эти разновидности часто рассматривают как самостоятельный метод исследования – *просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения*.

Электронный микроскоп с использованием дополнительных детекторов позволяет реализовать различные методики микроанализа образцов – спектроскопию энергетических потерь электронов, рентгеноспектральный микроанализ и другие.

### **3.3.2. Сканирующая микроскопия**

*Сканирующий туннельный микроскоп* в современном виде был изобретен в 1981 г. Г. Биннигом и Г. Рорером (лаборатория IBM в Цюрихе). За это изобретение они в 1986 г. были удостоены Нобелевской премии по физике, которая была разделена между ними и изобретателем просвечивающего электронного микроскопа Э. Руска. Прообразом СТМ является прибор *топографинер*, который сконструировал Р. Янг в 1965-1971 гг.

#### **3.3.2.1. Сканирующая зондовая микроскопия**

В *сканирующей зондовой микроскопии* (СЗМ) изображение поверхности объекта формируется с помощью сканирующего зонда. Изображение получается путем механического перемещения твердотельного зонда по траектории в виде раstra (строка за строкой) и регистрации взаимодействия между зондом и поверхностью как функции его положения (координат).

Минимальный размер объекта, который можно увидеть, определяется разрешающей способностью прибора, определяемой длиной волны используемого в микроскопии излучения и аппаратными искажениями. Фундаментальное ограничение заключается в невозможности получить прямыми методами при помощи электромагнитного излучения изображение объекта, меньшего по размерам, чем длина волны этого излучения. В сканирующей микроскопии разрешение определяется минимальным диаметром пучка. В сканирующей зондовой микроскопии разрешающая способность зависит от размера зонда и характера его взаимодействия с поверхностью объекта.

В настоящее время разрешающая способность для различных видов СЗМ изменяется от субмикронной до атомной. Это в значительной степени обусловлено возможностями пьезоэлектрических двигателей, которые обеспечивают прецизионные перемещения с субнанометровой точностью (таблица 1).

Таблица 1

Предельная разрешающая способность в различных видах микроскопии

Вид микроскопии	Предельное разрешение
Традиционная оптическая	~ 200 нм
Флуоресцентная наноскопия	~ 10 нм
Просвечивающая электронная	до 0.05 нм (отдельные атомы)
Сканирующая электронная	до 1 нм
Медленных электронов	до 10 нм
Атомно-силовая	до 0.2 нм (отдельные атомы)
Сканирующая туннельная	до 0.2 нм (отдельные атомы)
Полевая ионная	до 0.2 нм (отдельные атомы)
Полевая эмиссионная	до 0.2 нм (отдельные атомы)

Сканирующие зондовые микроскопы (например, рис. 3.6) могут регистрировать несколько взаимодействий одновременно. Отклик системы может быть обусловлен механическими, электрическими или магнитными взаимодействиями зонда с поверхностью образца.



Рис. 3.6. Автоматизированный СЗМ *Certus Standard V* (ООО Нано Скан Технологии)

Основными преимуществами методов сканирующей зондовой микроскопии являются:

- высокая локальность, которая определяется взаимодействием зонда и поверхности;



- возможность использования зонда для модификации поверхности объекта;
- возможность использования не только в вакууме, но и на воздухе и в жидкой среде.

Основными недостатками сканирующей зондовой микроскопии являются:

- сильная зависимость результатов от формы и природы зонда;
- низкая скорость, обусловленная механической системой сканирования;
- искажения латеральных расстояний и углов, что связано с температурным дрейфом, нелинейностью функционирования пьезокерамики и тем фактом, что данные от различных участков растра получены в разные моменты времени.

### **3.3.2.2. Сканирующая туннельная микроскопия**

*Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)* – один из методов зондовой сканирующей микроскопии, в котором анализируют плотность состояний атомов поверхности с помощью измерения туннельного тока.

Метод предназначен для исследования поверхности проводящих веществ и материалов на атомном уровне и для формирования трехмерного изображения поверхности, а также является одной из технологий, позволяющих создавать на поверхности вещества (материала) искусственные наноструктуры путем перемещения отдельных атомов. СТМ может быть использована не только в условиях сверхвысокого вакуума, но и на воздухе, в газах и в жидкости, а также при температурах начиная от долей градуса Кельвина и почти до 1000 К.

Принцип действия СТМ основан на туннельном эффекте. В СТМ (рис. 3.7) система пьезокристаллов, управляемая компьютером, обеспечивает трехкоординатное перемещение металлического зонда на расстоянии порядка 0.1 нм от исследуемой поверхности. Между ней и зондом прикладывают напряжение около 1 В и регистрируют возникающий туннельный ток. Компьютер управляет вертикальным перемещением зонда так, чтобы ток поддерживался на постоянном заданном уровне, и горизонтальными перемещениями по осям  $x$  и  $y$ , т.е. сканированием. Воспроизводимое на дисплее семейство кривых, отвечающих перемещениям зонда, является изображением эквипотенциальной поверхности, поэтому атомы изображаются в виде полусфер

различных радиусов. Латеральное разрешение (вдоль поверхности) достигает 0.1 нм, а нормальное к поверхности – 0.01 нм.

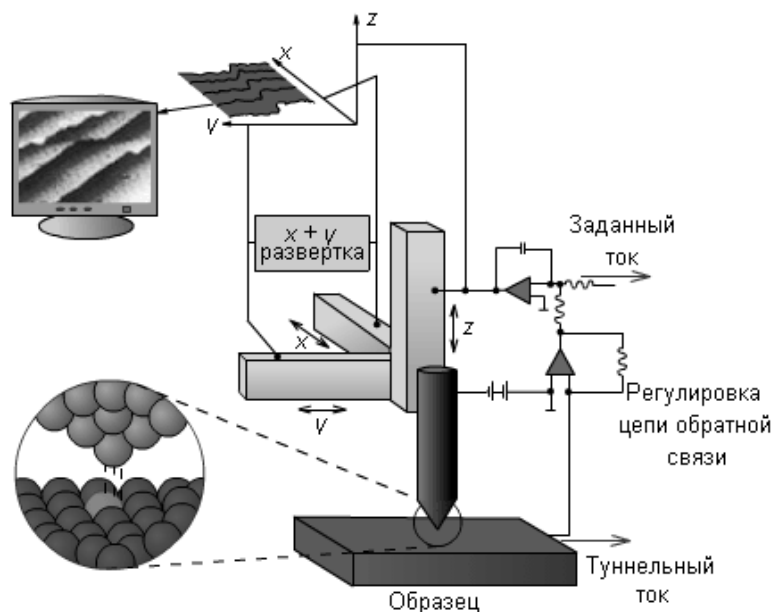


Рис. 3.7. Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа (*school-collection*)

Метод сканирующей туннельной микроскопии основан на квантовом *туннелировании* (проявление туннельного эффекта заключается в том, что частица, первоначально локализованная по одну сторону потенциального барьера – области, пересечение которой недоступно для классической частицы, поскольку потенциальная энергия превышает ее полную энергию – может с отличной от нуля вероятностью проникнуть через барьер и быть обнаруженной по другую его сторону).

Иглы-зонды обычно изготавливают из металлической проволоки (например, W, Pt-Ir, Au). Процедура подготовки атомарно острой иглы включает в себя предварительную обработку иглы *ex situ* (механическая полировка, скол или электрохимическое травление) и последующую обработку *in situ* в сверхвысоковакуумной камере. Острая игла микроскопа помещается настолько близко к исследуемой поверхности, что волновые функции наиболее близкого атома иглы и атомов поверхности образца перекрываются. Это условие выполняется при величине промежутка игла-образец 0.5-2.0 нм. Если приложить напряжение между иглой и образцом, то через промежуток потечет туннельный ток.

Величина туннельного тока существенно зависит от расстояния между иглой и поверхностью образца. Зависимость величины туннельного тока  $I$  от расстояния  $\delta$  при напряжении  $V$  можно оценить по формуле

$$I \approx kVe^{-c\delta},$$

где  $c$  и  $k$  – величины, слабо зависящие от материала образца и иглы, которые можно считать константами,  $c \approx 2.1 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$ . Приведенная формула носит приближенный характер в связи со значительным числом факторов, влияющих на величину туннельного тока, тем не менее, эта зависимость хорошо подтверждается экспериментом.

С помощью СТМ, приложив несколько большее, чем при сканировании, напряжение между поверхностью объекта и зондом, можно добиться того, что к зонду притянутся один или несколько атомов, которые можно поднять и перенести на другое место. Прикладывая к зонду определенное напряжение, можно заставить атомы двигаться вдоль поверхности или отделить несколько атомов от молекулы. Изображения, полученные с помощью СТМ, представлены на рис. 3.8.

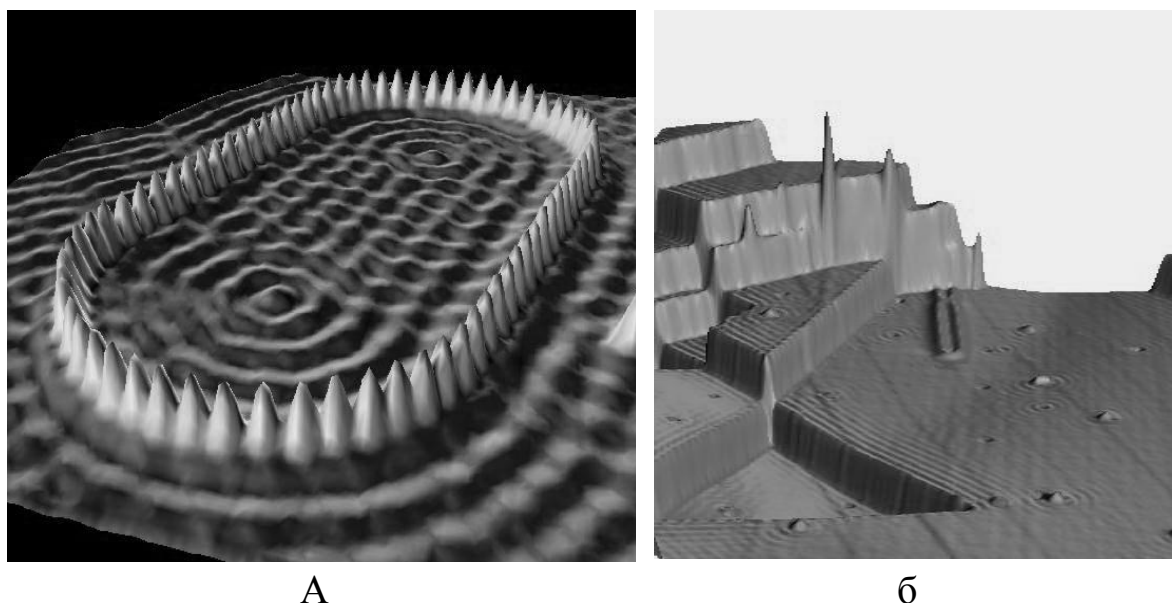


Рис. 3.8. Атомы железа на медной подложке (а); поверхность меди (б).  
*STM Image Gallery, IBM Corporation*

Метод СТМ широко используется для изучения тонких пленок, квантовых точек, углеродных нанотрубок и других наноразмерных объектов. Так, развитие метода вакуумного СТМ позволило опреде-

лить атомную структуру поверхностей монокристаллов, пленок Ленгмюра-Блоджетт, самособирающихся монослоев, спин-поляризационная туннельная микроскопия позволила отследить направления магнитных моментов отдельных атомов.

### 3.3.2.3. Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – один из методов зондовой сканирующей микроскопии, применяемый для исследования локальных свойств поверхности, в котором анализируют силу взаимодействия иглы кантилевера (зонда) с поверхностью исследуемого образца в процессе сканирования (рис. 3.9). АСМ также используется для направленного модифицирования поверхности вещества (материала) на уровне отдельных атомов.

Атомно-силовой микроскоп был создан Биннигом, Куэйтом и Гербером в 1986 г. Фундаментальное различие между СТМ и АСМ состоит в том, что первый измеряет силу туннельного тока между сканирующим зондом и поверхностью образца, а второй – силу взаимодействия между ними.

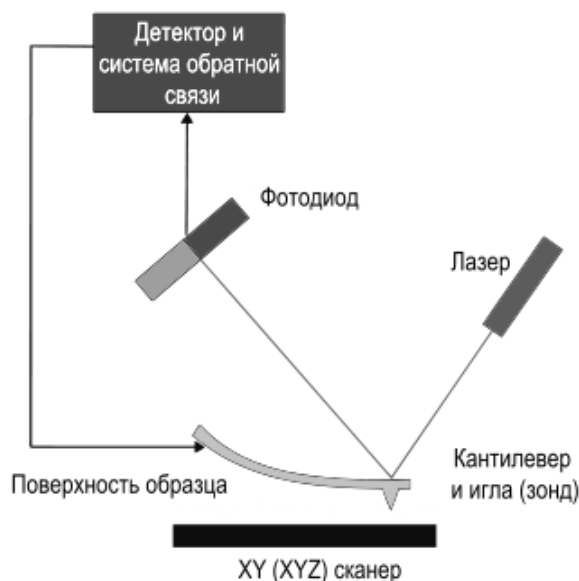


Рис. 3.9. Схема работы атомно-силового микроскопа  
(<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10487376>)

В отличие от сканирующей туннельной микроскопии, АСМ позволяет исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зави-

сит от размера кантилевера и кривизны его острия. Разрешение достигает атомарного уровня по горизонтали и существенно превышает его по вертикали. Под взаимодействием понимают притяжение зонда и поверхности под действием сил Ван-дер-Ваальса и отталкивание за счет электростатических сил. Когда игла находится на достаточно большом расстоянии от образца, зонд слабо притягивается к образцу. С уменьшением расстояния это притяжение усиливается до тех пор, пока электронные облака иглы и атомов поверхности не начнут испытывать электростатическое отталкивание. Силы притяжения и отталкивания уравниваются на расстоянии порядка длины химической связи (несколько десятых нм); при меньших расстояниях доминирует отталкивание.

Изображение наноструктуры, в которой светлые вертикальные поверхности высотой  $\sim 15$  нм представляют собой оксид, созданный на поверхности GaAlAs анодным окислением с помощью АСМ и образующий барьер для движения двумерного электронного газа, приведено на рис. 3.10.

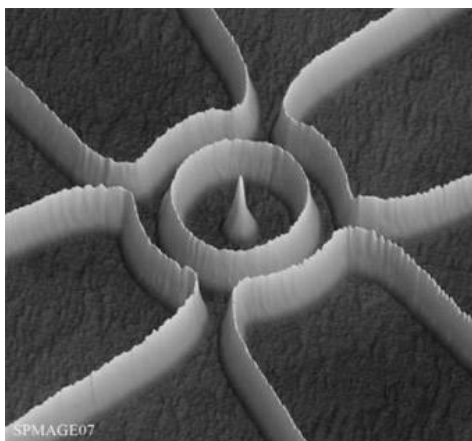


Рис. 3.10. Квантовая гетероструктура GaAlAs. Автор: Dr. A. Fuhrer (Цюрих, Швейцария). Портал SPMage Prize, [www.icmm.csic.es/spmage](http://www.icmm.csic.es/spmage)

В зависимости от типа взаимодействия, которое используют для построения изображения, различают различные режимы работы микроскопов: контактный, полуконтактный и бесконтактный.

При контактном режиме расстояние от иглы до образца составляет порядка нескольких десятых нанометра. Игла АСМ находится в мягком физическом контакте с образцом и подвержена действию сил отталкивания. Взаимодействие между иглой и образцом заставляет кантилевер изгибаться, повторяя топографию поверхности. Топографиче-

ские изображения в АСМ обычно получают в одном из двух режимов: постоянной высоты или постоянной силы. При использовании АСМ в нанолитографии работа ведется в контактном режиме с контролируемым перемещением острия зонда по заданной схеме.

При бесконтактном режиме (режиме притяжения) кантилевер с помощью пьезокристалла колеблется над изучаемой поверхностью с амплитудой  $\sim 2$  нм, превышающей расстояние между зондом и поверхностью. По изменению амплитуды или сдвигу резонансной частоты колебаний в ходе сканирования поверхности определяется сила притяжения и формируется изображение поверхности.

Полуконтактный режим аналогичен бесконтактному режиму с тем отличием, что игла кантилевера в нижней точке своих колебаний слегка касается поверхности образца.

При использовании специальных кантилеверов можно также регистрировать силы трения, магнитные, электростатические и адгезионные силы, распределения поверхностного потенциала и электрической емкости и т.д.

### **3.4. Спектроскопические методы**

Спектроскопия является одним из основных способов исследования наночастиц. Различные виды спектроскопии позволяют исследовать состав, строение и реакционную способность наночастиц и наноструктурированных материалов. Основным достоинством спектроскопии является отсутствие разрушающих воздействий на образец в процессе измерения, а часто и отсутствие необходимости пробоподготовки. Наиболее широко используются ИК и рамановская спектроскопия; фотоэмиссия и рентгеновская спектроскопия; спектроскопия магнитного резонанса на различных ядрах.

#### **3.4.1. Электронная спектроскопия**

Электронная спектроскопия является очень чувствительным и удобным методом для определения спектров поглощения, пропускания или отражения, изучения кинетики реакции, сопровождающейся спектральными изменениями.

Методы электронной спектроскопии основаны на регистрации электронов. Рентгеновская спектроскопия изучает электронные пере-

ходы с участием основных энергетических уровней. При взаимодействии рентгеновского излучения с атомами возможны такие процессы, как фотоионизация, флуоресценция, Оже-процесс.

### 3.4.1.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

*Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия* (РФЭС) основана на регистрации кинетической энергии основных электронов, образующихся при поглощении атомами рентгеновского излучения с известной длиной волны. В основе метода лежит уравнение фотоэффекта:

$$E_{кин} = h\nu - E - \varphi,$$

где  $E_{кин}$  – кинетическая энергия фотоэлектронов,  $h\nu$  – энергия рентгеновского кванта, поглощаемого образцом,  $E$  – энергия электронного уровня,  $\varphi$  – работа выхода электрона.

Устройство рентгеновского фотоэлектронного спектрометра представлено на рис. 3.11.

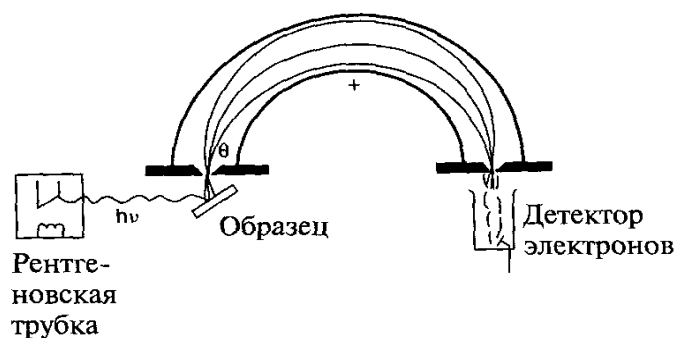


Рис. 3.11. Схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра

Обычно данные РФЭС представляют в виде зависимости интенсивности фотоэлектронного пучка от энергии связи электрона. Использование РФЭС позволяет обнаруживать большинство элементов – от лития до урана (предел обнаружения  $\sim 0.1$  ат. %) и определять их концентрацию в образце (точность  $\pm 5\%$ ). Возможны также определение состояния элемента по химическим сдвигам в спектре и оценка соотношения атомов элемента, находящихся в различных степенях окисления.

Существенное ограничение метода РФЭС – малая длина пробега электрона в материале, что позволяет исследовать только приповерхностный слой образца.

Возможность определения соотношения атомов в различных степенях окисления делает этот метод уникальным для исследования тон-

ких пленок, гетеро- и наноструктур (двумерные массивы наночастиц, квантовые точки, квантовые нити и т.д.), а также процессов, происходящих на поверхности материалов (сорбция, окисление, гетерогенный катализ).

#### **3.4.1.2. Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия**

*Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС)* – разновидность фотоэлектронной спектроскопии, в которой для возбуждения фотоэлектронов используется излучение ультрафиолетового спектрального диапазона и которая служит для зондирования заполненных электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости в поверхностном слое образца. В отличие от молекулярной электронной спектроскопии, изучающей вещество по спектрам поглощения и испускания фотонов, соответствующих переходам электронов с одного энергетического уровня на другой, основным инструментом исследования строения образца методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии является регистрация фотоэмиссии – электронов, покинувших материал в результате фотоионизации.

В качестве лабораторных источников для УФЭС используют газоразрядные лампы, чаще всего гелиевые. В этих источниках, в зависимости от давления газа и тока разряда, генерируется одна из двух интенсивных линий с энергией фотонов 21,2 эВ (He I) и 40.8 эВ (He II). Из-за того, что в УФЭС используются фотоны относительно низких энергий, в фотоэмиссионном процессе происходит возбуждение только валентных уровней. Кроме уровней, соответствующих заполненным состояниям поверхности вещества, на фотоэлектронный спектр могут влиять также заполненные орбитали адсорбированных молекул. Благодаря большому сечению фотоэмиссии валентных состояний при энергиях возбуждения, используемых в УФЭС, этот метод является мощным инструментом изучения структуры валентной полосы поверхности материала и ее модификации в результате различных процессов, происходящих на поверхности: адсорбции, роста тонких пленок, химических реакций и т. д.

#### **3.4.1.3. Электронная Оже-спектроскопия**

*Оже-спектроскопия* – метод анализа строения вещества по энергетическим спектрам электронов, возникающих в результате оже-



эффекта, проявляющегося при облучения образца высокоэнергетическими пучками  $\gamma$ -квантов, ионов или электронов.

В основе метода лежит *оже-эффект*, который открыл французский физик П.В. Оже в 1920-х гг. При облучении образца пучком высокоэнергетичных  $\gamma$ -квантов, ионов или электронов возможно «выбивание» электрона с одной из внутренних оболочек атома. Поскольку такое состояние атома нестабильно, образовавшаяся вакансия быстро заполняется электроном с более высоко расположенных оболочек, что сопровождается испусканием фотона либо электрона (находящегося на одной из верхних оболочек атома), уносящего разницу энергий между исходным и конечным энергетическими уровнями. В первом случае происходит обычная рентгеновская флуоресценция, а в последнем случае проявляется оже-эффект, причем энергетический спектр оже-электронов позволяет с большой точностью идентифицировать элементный состав вещества. Электроны с энергией 5-2000 эВ, используемые в оже-спектроскопии, сильно рассеиваются в твердом теле, поэтому данный метод позволяет исследовать лишь тонкий поверхностный слой толщиной 1-2 нм.

Высокая поверхностная чувствительность, возможность получения количественной информации и простота использования позволяют широко использовать метод оже-спектроскопии в исследовательских лабораториях, в химической промышленности, металлургии и микроэлектронике.

### 3.4.2. ИК и КР спектроскопия

*Колебательная спектроскопия* – семейство методов исследования строения вещества по колебательным спектрам поглощения или излучения света, которые связаны с переходами между энергетическими состояниями, характеризующимися различными колебаниями атомов относительно равновесных положений.

Достоинством методов колебательной спектроскопии является то, что их можно использовать для исследования практически любого вещества в любом агрегатном состоянии (газообразном, жидком или твердом, в том числе кристаллов и аморфных тел). Для получения колебательных спектров достаточно очень малого количества исследуемого материала. Большинство известных колебательных частот лежит в диапазоне  $10^{12}$ - $10^{14}$  Гц, что соответствует инфракрасному диапазону

электромагнитного излучения. Полосы поглощения или излучения, соответствующие колебаниям пар атомов друг относительно друга (так называемым валентным колебаниям), а также колебаниям групп атомов, изучены как экспериментально, так и теоретически для различных классов веществ и доступны в справочной литературе.

Основные методы колебательной спектроскопии – *ИК спектроскопия* и *спектроскопия комбинационного рассеяния света*, также называемая *рамановским рассеянием*. ИК спектры являются спектрами поглощения, КР спектры являются спектрами флуоресценции (излучения).

Методы колебательной спектроскопии применяют в исследовании строения полупроводниковых материалов, полимеров, биологических объектов и живых клеток. Спектроскопия КР на сегодняшний день считается одним из мощнейших инструментов исследования нанотрубок, нановолокон и т.д. Для одностенных нанотрубок КР спектроскопия позволяет однозначно определять структурные и электронные свойства, различать полупроводниковые и металлические углеродные нанотрубки.

### **3.4.3. Радиоспектроскопия**

Методы радиоспектроскопии основаны на изучении спектров электромагнитного излучения в диапазоне радиоволн от  $5 \cdot 10^{-5}$  до 10 м.

Радиоспектроскопические методы применяют для определения геометрических параметров веществ, установления их электронной структуры, исследования кинетики и механизма химических реакций, для изучения состава и строения продуктов радиолиза облученных соединений. С помощью этих методов можно характеризовать изменение числа связей и тип связи после образования поверхностных соединений, наличие физической адсорбции или хемосорбции, поверхностную подвижность частиц, появление обменных взаимодействий и магнитного упорядочения. Наиболее широко используются методы магнитной радиоспектроскопии – ядерный магнитный резонанс и электронный парамагнитный резонанс.

Метод электронного парамагнитного резонанса интенсивно используется в биологии для изучения ферментов, свободных радикалов в биологических системах, металлоорганических соединений.

## ГЛАВА 4 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И КАТАЛИЗ

### 4.1. Химия поверхностных явлений

*Химия поверхностных явлений* (ХПЯ) является определяющим фактором в таких областях как гетерогенный катализ, полупроводниковые процессы и многих других. Поверхностные явления широко распространены в химической технологии, практически любое химическое производство осуществляется с применением дисперсных систем и поверхностных явлений. Как правило, все гетерогенные процессы в химической технологии проводят при максимальной поверхности контакта фаз, для этого системы вещества переводят в состояние суспензий, порошков, эмульсий, туманов, пылей. Процессы измельчения сырья и промежуточных продуктов, обогащение сырья протекают в дисперсных системах, в которых значительную роль играют такие явления как смачивание, капиллярность, адсорбция, седиментация, коагуляция. Широко распространены в химической технологии пористые адсорбенты и катализаторы, представляющие собой дисперсную систему с твердой дисперсионной средой.

Закономерности протекания поверхностных явлений, в частности структурообразования, служат теоретической основой получения материалов с заданными свойствами: керамики, цементов, сорбентов, катализаторов, полимеров, порохов, лекарственных средств и т. п.

Гетерогенный катализ можно назвать «грубым, незрелым» ответом человечества на каталитические процессы с участием природных энзимов. Важно понимать, что работы в области ХПЯ заставили человечество задуматься о том, как выглядит наноразмерный мир, и какие явления в нем доминируют. В настоящее время исследователи продвинулись вперед в изучении структуры, динамики, химии и физических свойств сложных молекулярных ансамблей и образований частиц, хотя дверь в наномир и ХПЯ лишь слегка приоткрыта.

*Поверхностные явления* – это совокупность явлений, обусловленных особыми свойствами тонких слоёв вещества на границе соприкосновения фаз. К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое и возникающие в результате взаимодействия сопряжённых фаз. Поверх-

ностные явления принято классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергии.

*Наука о поверхностных явлениях* – область, изучающая природу поверхности, то есть ее физическую и электронную структуру, а также взаимодействия между молекулами в газовой или жидкой фазе и поверхностью.

Можно выделить три этапа развития наук, изучающих поверхности и поверхностные явления [3]:

1. В 1937 г. Нобелевская премия по физике была присуждена К. Дэвиссону и Д. Томсону за экспериментальное подтверждение предсказанных Луи де Бройлем волн, это была первая награда в данной области. Эксперименты по дифракции электронов на кристаллах были проведены в 1926 г. совместно с Л. Джермером. Техника дифракции электронов сейчас является рутинной во многих лабораториях по всему миру.

2. Развитие техники работы в условиях сверхвысокого вакуума стало значительным шагом в эволюции наук о поверхности. Во-первых, были созданы хорошие насосные системы, во-вторых, стало возможным эффективно удалять остатки воды, что позволило изучать *чистые* поверхности.

Значительные достижения в изучении кристаллических поверхностей были достигнуты с изобретением эмиссионного и ионного микроскопов, работающих с атомным разрешением (Мюллер, 1930-1950 гг.).

3. С середины 1960-х гг. работы базируются на изучении поверхностей с известной морфологией, обычно это единичные кристаллы металлов с известной ориентацией поверхности. Это направление сохраняется и в настоящее время, хотя диапазон изучаемых материалов чрезвычайно расширился.

Нобелевская премия по химии в 2007 г. была присуждена Г. Эртлю за работу по изучению поверхностных явлений, в частности, на границе раздела фаз газ – твердое тело. Эртль изучал адсорбцию простых молекул на кристаллах железа, особенно участвующих в синтезе аммиака, –  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$  – методом электронной оже-спектроскопии (рис. 4.1) [3].

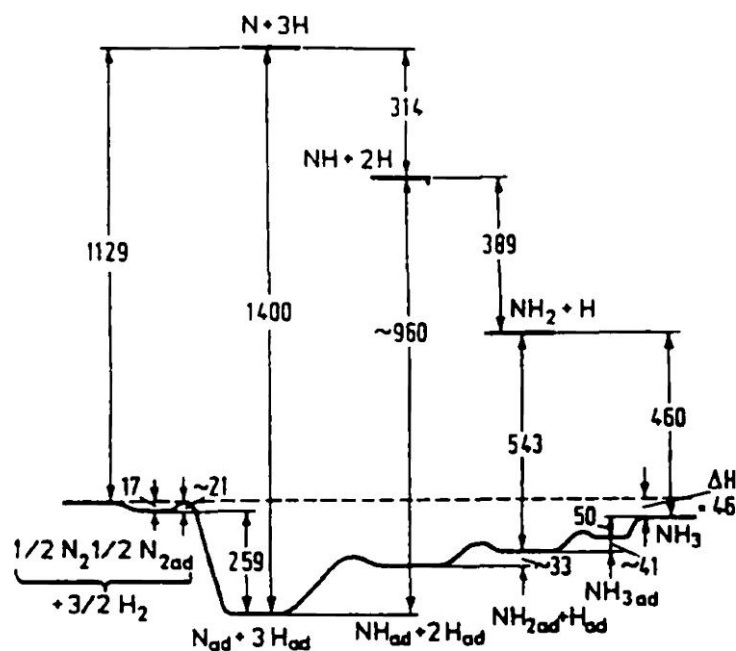


Рис. 4.1. Профиль потенциальной энергии синтеза аммиака на железном катализаторе

В результате исследований была описана схема полной энергии реакции, показывающая путь синтеза аммиака на поверхности катализатора; была установлена положительная роль щелочных промоторов в этой реакции, и сильная зависимость диссоциации азота от структуры поверхности: открытые участки поверхности оказались более активными.

Изучая окисление оксида углерода на металлах платиновой группы, Эртль с соавторами показали, что образование продукта начинается, когда происходит десорбция значительного количества СО с поверхности палладия или платины, на которой должны быть адсорбированы как молекулы оксида углерода, так и атомы кислорода, а также выявили пространственно-временную зависимость скорости окисления оксида углерода (рис. 4.2) [3].

Было установлено, что такие реакции относятся к самоорганизованным процессам: они могут протекать в складках волн, возникающих на поверхности и являющихся аналогами реакции Белоусова-Жаботинского. В зависимости от условий реакции, длины этих волн находятся в нанометровом диапазоне.

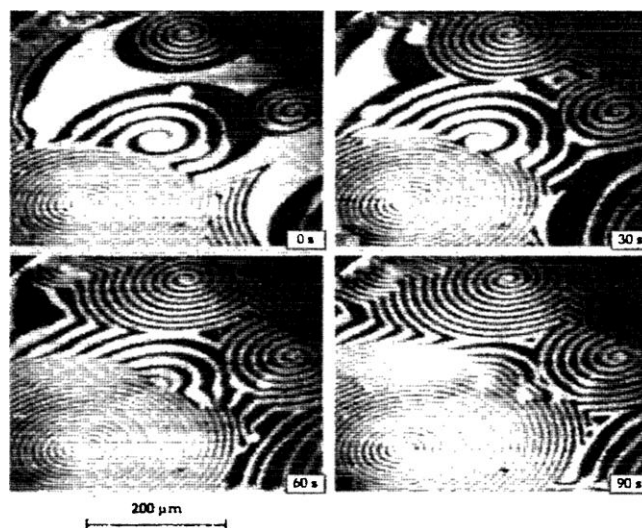


Рис. 4.2. Пространственно-временные изменения в реакции окисления оксида углерода на платине

\*\*\*

В 1970-80 гг. появились и другие важные идеи, внесшие огромный вклад в понимание поверхностных явлений. Так, Г. Соморджай установил, что в каталитических реакциях углеводородов структура поверхности катализатора влияет на селективность реакции. Изучая зависимость диссоциации азота на вольфраме от стадии реакции, Д. Кинг показал, насколько велика может быть роль слабосвязанных молекулярных состояний в определении реакционной способности, поскольку они могут диффундировать на длинные расстояния «в поисках» активных центров адсорбции на неактивной поверхности. Было обнаружено, что поверхности атомов металлов часто перестраиваются в присутствии молекул газов и тем самым понижают свои энергетические уровни. Такое поведение частиц является общим в реакциях адсорбции и ХПЯ.

## 4.2. Поверхность твердых тел

Основным подходом, используемым для описания структурных и электронных свойств атомов и молекул, входящих в состав поверхности или адсорбированных на ней является метод молекулярных орбиталей, который позволяет конструировать химические связи и образовывать из атомов молекулы, нанокластеры и наночастицы и массивное

твердое тело. Орбитали получаются при решении уравнений квантовой механики (уравнение Шрёдингера).

На поверхности монокристалла атомы образуют уменьшенное число связей по сравнению с массивными кристаллами, уменьшается и энергия связи, изменяется координирующая способность.

Поверхность монокристалла представляет собой крайний, хотя и важный вид поверхности. Гораздо более распространен вид поверхности, связанный с высокодисперсными и высокопористыми системами, например, оксидами, силикагелями, аэросилом, оксидом алюминия, цеолитами и т.д.

Примесные атомы (особенно атомы переходных металлов) играют важную, а иногда и определяющую роль для характеристики поверхности, особенно в каталитических процессах. Существуют две особенности примесных атомов: изменение симметрии координации и координационного числа и способность атомов собираться в нанокластеры.

При рассмотрении структуры и свойств поверхности, включающей слой или более атомов металлов или их оксидов, следует учитывать, что они сильно отличаются от таковых для отдельных атомов или атомных кластеров на поверхности. Поскольку появляется двумерная структура, то для характеристики свойств используются не отдельные атомные или молекулярные орбитали, их магнитные моменты и характеристические частоты, а электронные зоны, валентные зоны и зоны проводимости, фононные и магнитные возбуждения. Однако поверхностные состояния имеют энергии, отличные от массивных твердых тел. Одна из причин – нарушение трехмерной периодичности на поверхности. В кристаллическом поле или поле лигандов пониженной симметрии для поверхности оксидов переходных металлов вырождение  $d$ -уровней снимается, и их энергия становится ниже энергии вырожденных  $d$ -электронов массивного оксида.

Для изучения зонной структуры поверхности применяют методы спектроскопии электронного проектора и ионного проектора, РФЭС и УФЭС, которые позволяют обнаружить поверхностные уровни.

Все металлы характеризуются электропроводностью, но не все обладают магнитным упорядочением. К металлам, дающим магнитное упорядочение, относятся  $3d$  (узкие энергетические зоны, наличие некомпенсированных атомных моментов) и  $4f$  металлы.

Атомы на поверхности твердого тела и адсорбата можно характеризовать также с помощью понятий кислотно-основных связей, введенных Бренстедом и Льюисом.

При рассмотрении свойств поверхности важно учитывать наличие на ней активных центров различной природы. Кислотный поверхностный центр Льюиса принимает электронную пару с участием адсорбента, что приводит к уменьшению общей энергии системы. Основной поверхностный центр Льюиса отдает электронную пару. Кислотный поверхностный центр Бренстеда отдает протон, а основной центр Бренстеда его принимает.

### 4.3. Адсорбция

Адсорбция атомов и молекул определяет основные свойства поверхности. *Адсорбция* – это повышение концентрации компонента в поверхностном слое вещества (на границе раздела фаз) по сравнению с ее значением в каждой объемной фазе.

В зависимости от характера взаимодействия между молекулой адсорбата и адсорбентом адсорбцию принято подразделять на *физическую адсорбцию* (обратимый процесс, слабые взаимодействия) и *хемосорбцию* (может быть необратимой, сильные взаимодействия). Четкой границы между физической адсорбцией и хемосорбцией не существует; в качестве граничного значения принята энергия связи между адсорбатом и адсорбентом, равная 0.5 эВ на атом или молекулу.

Основной метод изучения адсорбции состоит в установлении зависимости между количеством адсорбируемого газа, температурой и давлением (рис. 4.3) [1].

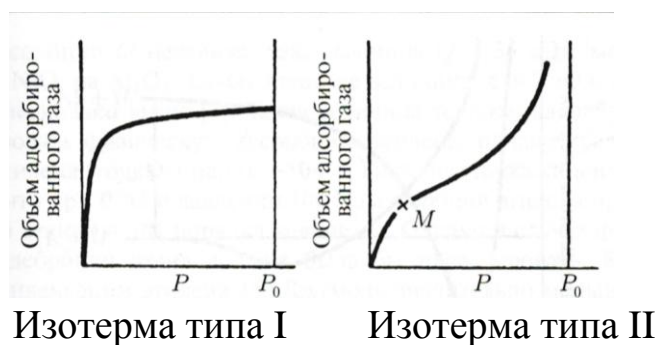


Рис. 4.3. Изотермы адсорбции для заполнения одного или нескольких слоев адсорбированных молекул



Изотерма I – изотерма адсорбции Ленгмюра с насыщением – соответствует образованию мономолекулярного слоя на поверхности. Уравнение изотермы Ленгмюра легко получить, следуя кинетической теории газов. В условиях равновесия оно имеет вид

$$S' / S = bp / (1 + bp),$$

где  $S'$  – площадь поверхности, покрытой адсорбированными частицами,  $S$  – площадь поверхности,  $b = k_2 / k_1$ , а  $k_2$  и  $k_1$  – константы скоростей.

Изотерма II соответствует многослойной адсорбции, она характерна, например, для физической адсорбции. Изотерма II – изотерма БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера). Уравнение выводится на основе уравнения Ленгмюра в применении к каждому последующему слою. При этом предполагается, что энергия адсорбции равна теплоте испарения для всех слоев выше первого. Получается следующее уравнение:

$$v / v_m = cx / (1 - x) [1 + (c - 1)x],$$

где  $x = p / p_0$ ,  $p_0$  – давление насыщенного пара при температуре адсорбции,  $p$  – фактическое давление,  $v / v_m$  – отношение объема адсорбата к объему монослоя,  $c$  – коэффициент. Это уравнение широко используется для определения площади поверхности по адсорбции инертных газов. Перегиб изотермы свидетельствует об образовании мономолекулярного слоя. Недостаток модели в том, что разные участки поверхности могут быть неэквивалентны.

На практике адсорбция широко используется для концентрирования веществ, очистки газов и жидкостей от примесей. Адсорбционные методы анализа применяются для определения удельной поверхности твердых веществ, оценки размера нанесенных частиц (в том числе наноразмерных) на поверхности носителя и т. п.

#### 4.4. Катализ наноматериалами

В процессах гетерогенного катализа поверхность может выступать как центр концентрации реагентов, хотя и снижает потенциальный барьер реакции. Специфичность каталитической реакции связывается с рядом факторов – геометрией расположения и структурой граней на поверхности и электронным строением.

Ключевая цель в исследованиях нанокатализа – получение катализаторов, обладающих стопроцентной селективностью, экстремально высокой активностью, низкой энергозатратностью, долгим сроком

службы. Этого можно достичь, только точно контролируя размер, форму, пространственное распределение, состав и электронную структуру поверхности, а также термическую и химическую устойчивость индивидуальных нанокomпонентов.

В процессах гомогенного катализа могут использоваться коллоидные наночастицы металлов – золота, серебра, молибдена и других, в которых активный центр металла защищен лигандами, например, молекулами ПАВ или полимеров.

Коллоидные наночастицы металлов могут быть получены в результате процессов восстановления – химического, термического, фотохимического, сонохимического и электрохимического; а также методом замены лигандов или конденсацией паров металла.

Основные характеристики и типы наноразмерных катализаторов приведены на схеме:



Один из примеров использования металлических наночастиц в качестве катализатора – процесс десульфуризации сырой нефти с участием дисульфида молибдена. Исследователи из компании Aarhus (Дания) установили [4], что вакансии для присоединения атомов серы об-

разуются на ребрах нанокластеров  $\text{MoS}_2$ , размер которых больше 1.5 нм, и на углах нанокластеров размером меньше 1.5 нм (рис. 4.4).

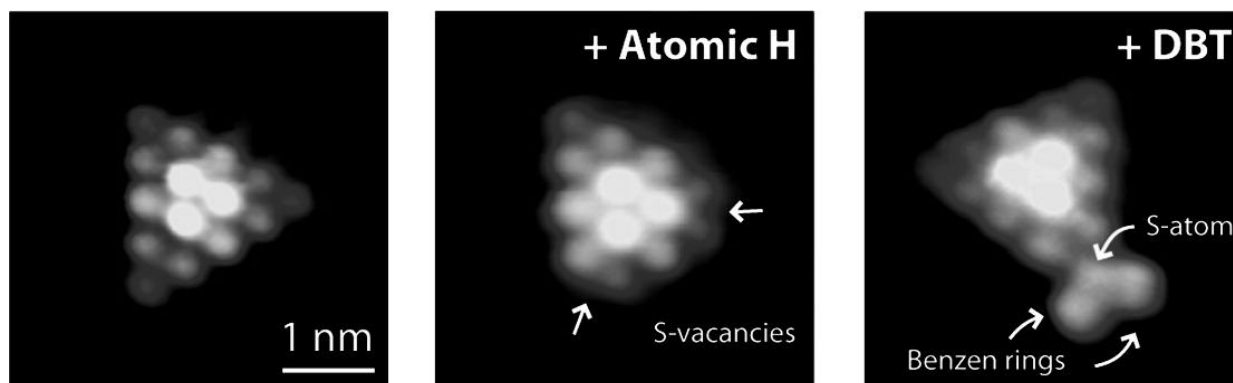


Рис. 4.4. Изображения нанокластеров  $\text{MoS}_2$ , полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа

С помощью метода теории дифференциала плотности были рассчитаны модельные структуры кластеров  $\text{MoS}_2$ , подтвердившие экспериментальные данные, а также модели модифицированных наночастиц  $\text{MoS}_2$ , и показана роль никеля и кобальта в качестве промотирующих добавок.

Исследования методами трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали нестабильность катализаторов процесса гидродесульфуризации –  $\text{NiMoS}_2$  и  $\text{CoMoS}_2$  – в обычных условиях (рис. 4.5) [5], что говорит о необходимости предусмотреть защиту таких катализаторов от влаги и кислорода воздуха.

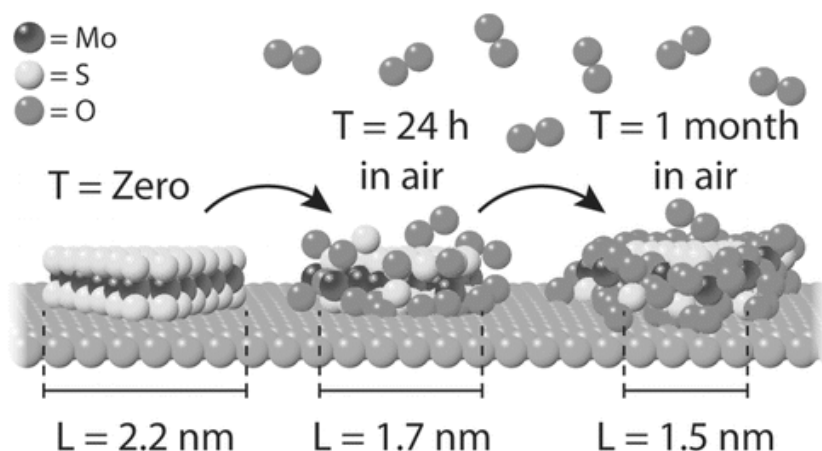


Рис. 4.5. Дестабилизация нанокластеров на воздухе

В случае окислительно-восстановительных реакций катализ с участием металлических наночастиц облегчается за счет многоточечной адсорбции на активных участках кластеров, многоэлектронного процесса, возрастает вероятность электронных переходов за счет множественных взаимодействий и, следовательно, снижаются энергетические барьеры.

Примеры процессов, катализируемых наноматериалами:

- гидрирование циклооктена, 1-додецена, хлорнитробензола наночастицами Pt, Pd, Rh, Ir; в случае гидрирования хлорнитробензола в хлоранилин при  $T = 330$  К конверсия составила 100%, селективность – 97.1%;
- переработка биомассы в биотопливо, катализатор – NiO на подложке из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;
- получение биодизельного топлива из отработанного пищевого масла, в качестве катализатора использовались неорганические нанотрубки состава  $(\text{Al}_{0.9}\text{H}_{0.3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$ ;
- «зеленое» производство дизельного топлива по Фишеру-Тропшу, катализатор – нанопорошки Fe и Co (размер частиц 10–50 нм), промотированные Mn, Cu, щелочными металлами;
- каталитическое сжигание авиатоплива, катализатор – кластеры Pd (размер частиц меньше 1.5 нм), защищенные монослоем гексантиола;
- риформинг этанола до водорода, катализатор – мезопористый  $\text{In}_2\text{O}_3$  на кремниевом темплате;
- производство топливных элементов, катализатор – кластеры Pt на наночастицах Ru.

## ГЛАВА 5

### ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ

*Поверхность* – граница раздела двух фаз (твердого тела, жидкости, газа). Для твердого тела характер межатомных сил на поверхности отличается от того, что имеет место в его объеме. В результате этого равновесная структура верхнего атомного слоя, формирующаяся в результате атомной перестройки, как правило, отличается от соответствующей структуры атомной плоскости в объеме. Это приводит, в частности, к появлению у поверхности особых, присущих только ей свойств (например, поверхностных электронных состояний). Выделяют два основных типа атомной перестройки на поверхности: релаксацию и реконструкцию.

*Химический потенциал* – одна из основных величин термодинамики, введена Гиббсом. Рассматривается гетерогенная система, в которой происходят химические превращения, состоящая из нескольких однородных частей, каждая из которых содержит различные вещества. Атомы на поверхности раздела твердого тела или жидкости обладают окружением, отличным от окружения в объеме. Появление поверхности или поверхностей раздела ведет к увеличению энергии системы. Важнейший параметр – химический потенциал, который характеризует химические превращения вещества, в том числе на поверхности. Для процессов при постоянном объеме используется энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал). Если процессы идут в конденсированной фазе или постоянном объеме, то изменения энергии Гиббса и Гельмгольца совпадают.

*Свободная энергия Гиббса* (или просто энергия Гиббса, или потенциал Гиббса, или термодинамический потенциал в узком смысле) – это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции и дающая таким образом ответ на вопрос о принципиальной возможности протекания химической реакции; это термодинамический потенциал следующего вида:

$$G = U - TS + pV = H - TS \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Понятие энергии Гиббса широко используется в термодинамике и химии. Энергия Гиббса – это полная химическая энергия системы (кристалла, жидкости и т. д.)

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с

уменьшением энтальпии системы ( $\Delta H$ ), и энтропийным ( $T\Delta S$ ), обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста её энтропии. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса.

Используя свойства экстенсивности термодинамических потенциалов, математическим следствием которых является соотношение Гиббса-Дюгема, можно показать, что химический потенциал для системы с одним типом частиц есть отношение энергии Гиббса к числу молей вещества  $n$  в системе:

$$\mu = G / n$$

Если система состоит из частиц нескольких сортов с числом молей частиц каждого сорта, то соотношения Гиббса-Дюгема приводят к выражению

$$G(p, T, n_i, \dots) = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots$$

Химический потенциал применяется при анализе систем с переменным числом частиц, а также при изучении фазовых переходов. Так, исходя из соотношений Гиббса-Дюгема и из условий равенства химических потенциалов  $\mu_1 = \mu_2$ , находящихся в равновесии друг с другом фаз, можно получить уравнение Клапейрона-Клаузиуса, определяющее линию сосуществования двух фаз в координатах  $(p, T)$  через термодинамические параметры (удельные объёмы) фаз и теплоту перехода между фазами.

*Энергия Гельмгольца* (или просто свободная энергия) – термодинамический потенциал, убыль которого в квазистатическом изотермическом процессе равна работе, совершённой системой над внешними телами:

$$F = U - TS \text{ (изохорно-изотермический потенциал)}$$

Еще один важный параметр, специфичный для поверхности, - *поверхностное натяжение*. Поверхностное натяжение для твердых тел определяется как обратимая работа по созданию новой поверхности путем добавления других атомов на поверхности. Эта работа необходима, чтобы деформировать поверхность твердого тела и представляет собой меру искажений поверхности, которая может быть как за счет сжатия, так и растяжения твердого тела. Для жидкости поверхностное растяжение и сжатие равны, а для твердого тела могут отличаться. Таким образом, распределение нескольких сортов атомов на границе определяется суммарным понижением

свободной энергии и характеризуется сильным влиянием малых количеств веществ с низким поверхностным натяжением. Эти вещества имеют тенденцию концентрироваться в поверхностном слое, уменьшая поверхностное натяжение. Для компонент с высоким поверхностным натяжением добавление в поверхностный слой с более низкой поверхностной энергией ведет к уменьшению их концентрации на поверхности и оказывает весьма слабое влияние на поверхностное натяжение.

Для веществ с высокой поверхностной энергией, таких как металлы, влияние поверхностных примесных атомов очень велико. То же самое справедливо и для поверхностей твердых металлов, карбидов и нитридов. Искривление поверхности приводит к новым эффектам. Эти соотношения важны в процессах, происходящих во время спекания и компактирования частиц.

Нуклеация и рост нанокластеров из отдельных атомов представляет собой известную и активно развиваемую область применения химической термодинамики. Здесь сходятся параметры плоской и искривленной поверхности, а также изменения концентрации и химического потенциала. Нуклеация может проходить в порах и на поверхности адсорбентов и пористых систем, например, оксидов кремния и алюминия, цеолитов, в порах полимеров, ионообменных смол и полисорбов, в пористых углях. Пористые матрицы позволяют получать наносистемы путем пропитывания растворами и проведения химической реакции в поре, как в микро- или нанореакторе. *Поверхностные состояния* – это электронные состояния, пространственно локализованные вблизи поверхности твердого тела. Представления о поверхностных состояниях возникли в результате естественного развития зонной теории для ограниченных кристаллов. При этом существуют два подхода для описания природы поверхностных состояний.

Различают собственные (таммовские) поверхностные состояния, обусловленные обрывом кристаллической решетки на границе, и не-собственные, локализованные на примесях или дефектах, находящихся на поверхности или в слое оксида, покрывающего поверхность. Собственные поверхностные состояния образуют разрешенные энергетические зоны, разделенные запрещенными зонами. Поверхностные разрешенные зоны могут располагаться в области энергий, соответствующих как запрещенным, так и разрешенным объемным зонам.

В 1932 г. И.Е. Тамм, рассматривая простейшую одномерную модель полубесконечного кристалла как последовательность дельтообразных потенциальных барьеров, ограниченную потенциальной «стенкой», пришел к фундаментальному выводу о возможности существования состояний, волновые функции которых локализованы на поверхности кристалла.

Принципиально отличный от предложенного Таммом подход к рассмотрению поверхностных состояний был предложен У.Б. Шокли в 1939 г. Расчет энергетических уровней электрона в цепочке восьми атомов показал, что в спектре электронных энергий появляются запрещенные зоны, и внутри каждой из них – по два состояния, связанных с тем, что на концах линейной цепочки имеются два «краевых» атома. Электроны в этих двух атомах находятся в таком же исключительном положении, как и электроны приповерхностных атомов в трехмерном кристалле, где, согласно Шокли, тоже можно ожидать появления поверхностных состояний.

В реальных кристаллах поверхностные электронные состояния соответствуют координационно-ненасыщенным поверхностным атомам. Обычно в результате их образования происходит перестройка, реконструкция поверхности, то есть смещение приповерхностных атомов как в плоскости, касательной к поверхности, так и по нормали к ней, в результате чего на поверхности образуются структуры с периодом, равным нескольким периодам объемной решетки или несоизмеримым с ними. Характер реконструкции зависит от кристаллографической ориентации поверхности, метода ее подготовки, а также от типа и концентрации адсорбированной примеси или наличия на ней слоя оксида.

Интерес к поверхностным электронным состояниям связан не только со стремлением к пониманию физики поверхностных явлений, но и насущными технологическими нуждами. Поверхностные состояния работают как центры рекомбинации электронов и дырок, уменьшая тем самым число носителей тока и ухудшая технические характеристики диодов, транзисторов, солнечных элементов и других полупроводниковых приборов.



## ГЛАВА 6

### КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ И РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

#### 6.1. Размерные эффекты

*Размерный эффект* – это комплекс явлений, связанных с существенным изменением физико-химических свойств вещества вследствие:

- непосредственного уменьшения размера частиц (зерен, кристаллитов);
- вклада границ раздела в свойства системы;
- соизмеримости размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины и определяющими свойства системы (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, де-Бройлевская длина волны, экситона в полупроводниках и т.д.).

Размерные эффекты наблюдаются при уменьшении размера структурных элементов: частиц, кристаллитов и зерен ниже некоторой пороговой величины. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо проявляются при размерах зерен менее 10 нм. Квантовые размерные эффекты проявляются в электронных свойствах вещества или материала и связаны с уменьшением размерности электронного газа, что приводит к изменению энергетического спектра [6-8].

Влияние размера частиц на физико-химические свойства вещества можно объяснить наличием поверхностного давления, действующего на вещество. Это дополнительное давление, которое обратно пропорционально размеру частиц, приводит к увеличению энергии Гиббса и, как следствие, повышению давления насыщенных паров над наночастицами, уменьшению температур кипения жидкой фазы и плавления твердой (рис. 6.1).

Изменяются и другие термодинамические характеристики – константы равновесия и стандартные электродные потенциалы. Так, при уменьшении размера наночастиц серебра стандартный потенциал пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  может стать отрицательным, и серебро будет растворяться в разбавленных кислотах с выделением водорода.

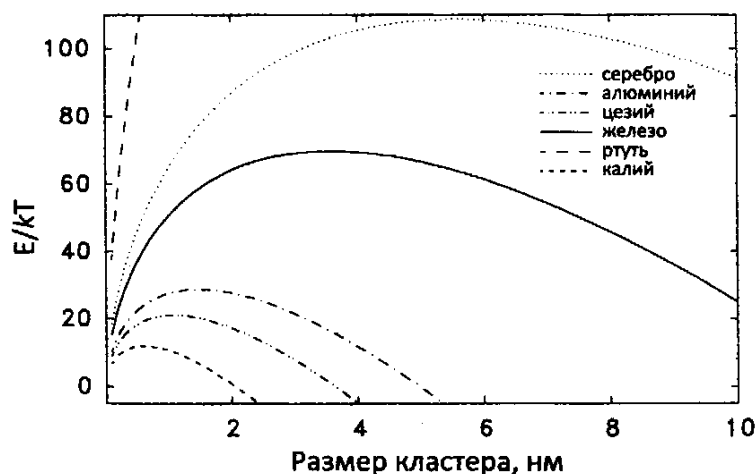


Рис. 6.1. Зависимость свободной энергии формирования нанокластеров металлов от размера

Размерный эффект широко распространен в гетерогенном катализе. Во многих случаях наночастицы проявляют каталитическую активность там, где более крупные частицы не активны. Высокая активность наноразмерных катализаторов обусловлена большой площадью поверхности катализатора (рис. 6.2) [9], специфическим взаимодействием реагентов на нанокластерах, в результате чего снижается энергетический барьер реакции (смотрите также главу 4).

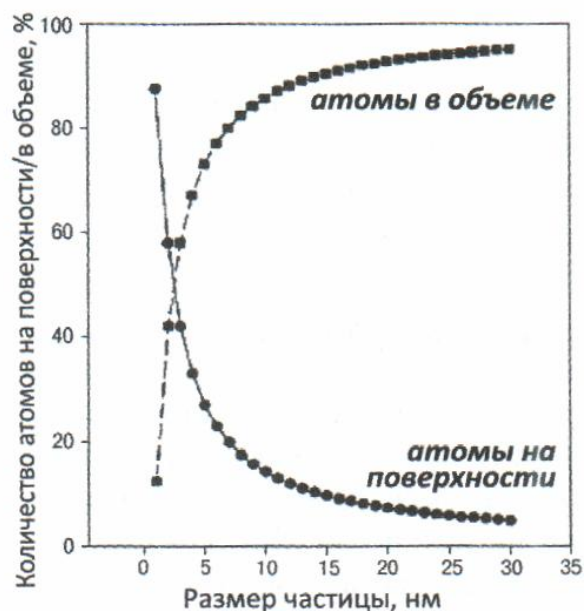


Рис. 6.2. Доли атомов в объеме и на поверхности сферических наночастиц в зависимости от их размера

Размерные эффекты в биологии носят совсем иной характер. Биологические молекулы, полимеры и внутриклеточные структуры наноразмерны, однако их свойства определяются в основном структурой, а не размерностью.

Вместе с тем, взаимодействие искусственных конструкций с биологическими структурами определяется не только структурой, но и размерностью. Например, проницаемость кожи и кровеносных сосудов для липосом зависит от размеров последних. Как следствие, упаковка в липосомы лекарственных средств приводит к изменению таких важных фармакологических свойств последних, как время циркуляции в крови и распределение в органах. Создание наноразмерного рельефа на поверхности синтетических материалов лучше стимулирует адгезию клеток по сравнению с микрорельефом и используется в тканевой инженерии. От размера и рельефа поверхности наночастиц зависят механизм и эффективность их эндоцитоза, а также внутриклеточная локализация.

Токсичность частиц также может определяться размерностью. Например, золотые наночастицы размером 1.4 нм обладают наиболее высокой токсичностью по сравнению с другими размерами, так как специфически встраиваются в большую бороздку ДНК и индуцируют смерть клеток.

## 6.2. Кластерные модели

Модели нанокластеров отображают изменение атомной динамики кластеров и их тепловых, структурных и электронных свойств.

Состояние кластера может быть рассмотрено с помощью *простой термодинамической модели*, позволяющей предсказывать ряд необычных свойств кластеров. Состояние кластеров, образующихся в ходе нуклеации в порах вещества или в твердотельных реакциях, определяется свободной энергией  $G$ . Состояние поверхности кластеров определяется поверхностной энергией, и межкластерные взаимодействия должны приводить к её понижению. Межкластерные взаимодействия также влияют на межкластерную динамику. Еще одной характеристикой различия твердого и жидкого состояния кластера может служить легкость замены одного атома или молекулы на такую же, но в другом месте кластера и, соответственно, время такого обмена.

Кластеры могут и не проявлять твердого или жидкого состояния, а находиться в некотором состоянии слякоти. Кластеры большинства веществ находятся в твердом состоянии при низких энергиях или низких температурах и в жидком состоянии при высоких температурах и энергиях. В промежутке между этими случаями может быть и состояние слякоти, или сосуществования твердого и жидкого состояний, подобно химическим изомерам. Кластерные состояния могут быть обнаружены и изучены в эксперименте или с помощью компьютерного вычисления [1].

Теория фазового равновесия кластеров может быть основана на термодинамических и динамических понятиях, что определяется характеристическими временами. При статистическом режиме можно привлечь термодинамическое рассмотрение с помощью применение свободной энергии Гельмгольца для ансамбля кластеров.

*Простая термодинамическая модель:* плавление кластера определяется соотношением поверхностной энергии и химического потенциала. *Термодинамические модели:* плавление кластера определяется конкуренцией внутренней энергии кластера и энтропийного фактора, задаваемого изменением расположения уровней кластера в твердом и жидком состоянии и изменением их статистического заселения. С помощью компьютерных методов молекулярной динамики и Монте-Карло исследуются нанокластеры различного размера и состава при изменении их состояния, например плавлении. Таким способом делается, например, заключение о том, что точка плавления нанокластера не совпадает с точкой замерзания.

*Фрактальная модель:* понятие критического зародыша получает иную интерпретацию. Поскольку во фрактальных структурах наблюдается степенное снижение плотности вещества в направлении от центра к периферии, пространственная размерность должна постепенно изменяться от 3 в центре до приблизительно 2 на периферии. Для фрактального кластера малого размера, какими являются зародыши, понятие поверхности как линии раздела фаз фактически теряет смысл. Для роста зародыша нет необходимости преодолевать энергетический барьер образования новой поверхности. При достижении зародышем критического размера реализуется состояние идеального пористого объекта и скорость его роста значительно увеличивается.

*Оболочечная модель:* металлические кластеры представляют собой некий гибрид между атомной и ядерной системами. Они более сложны, поскольку состоят из разного сорта частиц с разными массами. В расплавленном состоянии кластеры можно представить себе в виде плазмы, которая удерживается дальнедействующими силами с плотностью, характерной для каждого элемента. Из-за огромной разницы в массах положительные ионы образуют классическую жидкость, в то время как электроны при той же температуре формируют квантовую среду в основном состоянии. Эти электроны и образуют оболочечную структуру и магические числа в кластерах. Экспериментальные наблюдения оболочечной структуры [1] показывают, что магические кластеры имеют сферическую форму и что энергия изменения электронных уровней превосходит общие изменения энергии кластера, несмотря на огромный вклад тепловой энергии и наличие многочисленных изомерных конфигураций.

В кластере ионы представляют, таким образом, медленно меняющийся фон приблизительно постоянной плотности и формы, при которых электроны квантуются. Первое приближение в расчете уровней металлического кластера использует постоянное среднее поле для квантования электронов с учетом притяжения и отталкивания.

На рис. 6.3 [9] приведены результаты расчета для сферического кластера в приближении модели желе.

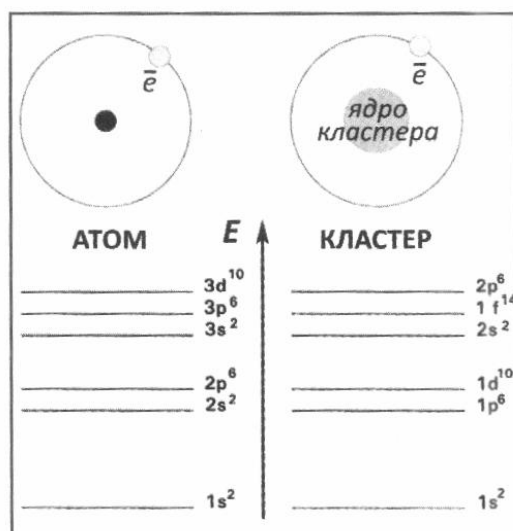


Рис. 6.3. Электронные уровни водородоподобного атома и кластера в рамках модели желе

## ГЛАВА 7

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР

Конструирование и объяснение свойств и реакционной способности металлических 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 много мерных поверхностях потенциальной энергии. Для наносистем характерно наличие большого количества таких минимумов и, соответственно, множества структурных модификаций [8].

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, более универсальны и принципиально позволяют решать все проблемы строения и химических реакций моле-

кулярных систем. Основные ограничения 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, расчеты относительных энергий в этих точках и энергетических профилей путей химических реакций, 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.

Весьма перспективны для моделирования свойств больших молекулярных систем так называемые гибридные методы квантовой механики / молекулярной механики, 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 этой теории решены, этот подход все более активно применяется при моделировании процессов в биосистемах и материаловедении.

Например, 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 [10] были использованы неэмпирические методы квантовой химии. Для каждого кластера был определен тип электронного состояния (по спину) наинизшей энергии, и для выделенной мультиплетности рассчитывалась геометрическая конфигурация, отвечающая минимуму на поверхности потенциальной

энергии методом Хартри-Фока-Рутана. Ряд элементов М, упорядоченный по относительному сродству Ag к М, можно представить в виде  $Pb > Sn > (Cu, Mg, Na) > Zn > Cd$ . Данные [10] позволяют установить соответствующий ряд элементов М, упорядоченный по относительному сродству 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.

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 цианофенильным фрагментом, входящим в состав мезогенных цианобифенилов и ряда их производных, позволяют напрямую сопоставить результаты с экспериментальными данными по низкотемпературной соконденсации 4-пентил-4'-цианобифенила с атомарным серебром в инертных матрицах.

По совокупности результатов неэмпирических квантово-химических расчетов можно охарактеризовать и колебательные, и электронные спектры наноразмерных частиц, дать интерпретацию наблюдаемых спектральных полос и, в конечном итоге, обеспечить поддержку заключениям экспериментальных работ.



## ГЛАВА 8

### МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЛИГАНДНЫЕ И БЕЗЛИГАНДНЫЕ КЛАСТЕРЫ

Группу изолированных и слабо взаимодействующих нанокластеров составляют молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры (кластеры щелочных металлов, алюминия и ртути, кластеры переходных металлов, углеродные кластеры и фуллерены, ван-дер-ваальсовы кластеры), а также коллоидные кластеры [1].

#### 8.1. Молекулярные лигандные кластеры

Молекулярные кластеры металлов – это многоядерные комплексные соединения, в основе структуры которых находится окруженный лигандами остов из атомов металлов. Кластером считается ядро, включающее более двух атомов. Металлический остов представляет собой цепи различной длины, разветвленные циклы, полиэдры и их комбинации. Формирование ядра молекулярного кластера происходит в соответствии с правилами для комплексов металлов, а также принципами плотной упаковки подобно формированию массивного материала за исключением возможности использования симметрии пятого порядка для бесконечной структуры.

Наиболее крупные молекулярные кластеры синтезируются на основе благородных металлов, палладия и платины. Для них формирование ядра происходит с использованием концепции плотной упаковки атомов металлов.

Образование молекулярных кластеров металлов и их стабильность подчиняются тем же правилам, что и комплексы металлов. Для комплексов металлов известно *правило 18 электронов*, которое определяет, что суммарное число электронов стабильного комплекса с одним атомом металла, составленное из валентных электронов металла и электронов, поступающих с лигандов, должно составить 18. Это правило должно быть комплементарно стабильным кластерам, связанным с электронным правилом, по которому число орбиталей в каждом полиэдре равно  $9v - e$ , где  $v$  – число вершин,  $e$  – число ребер. Треугольный и тетраэдрический кластеры имеют соответственно  $27 - 3 = 24$  и

$36 - 6 = 30$  занятых орбиталей и образуют соответственно 48- или 60-электронные системы.

Еще один интересный аспект структуры кластеров – это возможная локализация или делокализация электронов на атомах металлов в вершинах полиэдров. В этом отношении показателен пример структурной перестройки кластера при его восстановлении или окислении.

Следующая проблема кластеров с малым числом атомов связана с перестройкой электронных уровней металла и объединением этих уровней в зоны по мере роста размера кластера. Этот процесс зависит от размера кластера и в очень заметной степени от состояния поверхности кластера, т. е. от типа и взаимодействия лигандов. Для безлигандных металлических кластеров для получения электронных зон, приближающихся к массивному металлу, требуется более 10 атомов металла.

В отличие от металлических ядер молекулярных кластеров, которые формируются из атомов металла, структурной единицей образования ядра молекулярных кластеров на основе оксидов металлов являются полиэдры типа  $MO_x$ , где М – металлы с высокими степенями окисления. Такие полиэдры, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать кластеры, включающие десятки и сотни атомов металла.

Кластерные соединения характерны как для переходных металлов, так и для многих непереходных. Известны гомометаллические кластеры, остов которых состоит из атомов одного металла, и гетерометаллические кластеры, содержащие в остове атомы двух, трех и более металлов. Металлический остов в молекулах кластеров покрыт плотным слоем лигандов, как концевых, так и мостиковых. Лигандами могут быть отдельные атомы (Н, Cl, Br, I, Se и другие), группы атомов или молекулы (СО, NO, олефины, арены и другие). Иногда моноатомные лиганды (N, С, Н, Р) расположены внутри полостей металлического остова, имеющего с внешней стороны иные лиганды.

Существует глубокое топологическое соответствие между строением кластерных соединений металлов и полиэдрических соединений неметаллов (В, Р, As и др.). Принцип изолобальной аналогии позволяет, например, заменить атомы какого-либо элемента в полиэдре на металлсодержащие группы с образованием нового кластера.

## 8.2. Безлигандные металлические кластеры

Безлигандные металлические кластеры ведут свое происхождение из атомных и молекулярных пучков, когда металл испаряется в вакуум или какой-нибудь инертный газ. Их размер может варьироваться от нескольких атомов металла до сотен и тысяч, однако линейный размер составляет, как и для молекулярных кластеров, 1-2 нм и в расчет берется только металлическое ядро.

Условия образования таких кластеров определяются газовой фазой и уже не зависят от лигандов, а стабильность и свойства определяются магическими числами образующих кластер атомов.

Целесообразно выделить простые щелочные металлы, например натрий и калий, которые обладают одним электроном поверх заполненной оболочки, и благородные металлы, например серебро, которые имеют один практически свободный электрон, что доказывается их замечательной электропроводностью. Большой интерес представляет алюминий, как проводящий металл с тремя электронами, которые можно считать также свободными, и переходные металлы, проявляющие как электропроводящие, так и магнитные свойства.

Блок-сополимеры представляют возможность получения кластеров металлов в полимерах (кроме кластеров металла в порах полимера или гибридных полимеров). Речь идет о том, что введение соединения металла способно наноструктурировать полимерную матрицу. Используются блок-сополимеры, состоящие из блоков, близких по гидрофильности, при этом один из блоков должен содержать функциональные группы, а второй может быть инертным. При растворении такого блок-сополимера в воде образуется молекулярный раствор, однако добавление солей металлов вызывает мицеллообразование за счет координации с одним из блоков.

Все безлигандные газовые кластеры вряд ли могут служить основой для кластерных материалов, однако они служат основой для изучения микроскопической структуры кластеров и их свойств без влияния лигандной оболочки. Кроме того, такие кластеры предоставляют основной материал для изучения кластерных реакций, которые обладают особенностями по сравнению с реакциями в молекулярных пучках из-за наличия у кластеров реальной поверхности.

## ГЛАВА 9

### УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ. ФУЛЛЕРЕНЫ. ГРАФЕН

#### 9.1. Кластеры углерода

*Кластеры углерода* – это кластеры с сильной атомной связью, атомы углерода формируют кластеры легче, чем атомы других элементов периодической системы. Первые углеродные кластеры были получены в 1940-х гг. В лабораторных условиях кластеры углерода получают лазерным или дуговым испарением, разделяют с помощью масс-спектрометрии. Кластеры  $C_3$  были обнаружены в спектрах комет,  $C_3$  и  $C_5$  – в околозвездном пространстве углеродных звезд.

Кластеры  $C_n$  делят на малые ( $n < 20$ ) и фуллерены ( $n > 20$ ). По данным квантово-химических расчетов кластеры, содержащие до 9 атомов, представляют собой цепочки, кластеры большего размера имеют кольцевую форму, то есть происходит сокращение свободных углеродных связей, но возникает дополнительное напряжение в кластере. Для  $C_{20}$  расчеты предсказывают существование трех изомеров: кольцеобразного, чашеобразного и фуллереноподобного.

Наноуглерод концептуально отличается от остальных наночастиц примерно так же, как органическая химия от неорганической. В основе этих отличий лежит способность атомов углерода: 1 – существовать в разных состояниях гибридизации, 2 – образовывать цепи и кластеры из ковалентно связанных атомов. На рис. 9.1 приведена принципиальная схема, описывающая разнообразие форм наноуглерода [11].

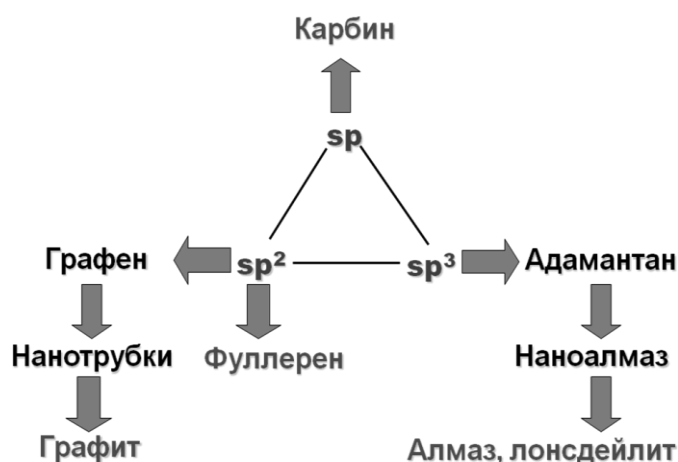


Рис. 9.1. Формы наноуглерода

Только наноуглерод способен генерировать единственную простую молекулярную форму во всей нанохимии – фуллерены, благодаря этому они вполне устойчивы без аддендов. В наноуглеродных частицах присутствуют двойные связи и геометрическое напряжение, повышающее их реакционную способность, высокая электроноакцепторность и гидрофобность, присущие простым углеродным молекулам. Поэтому высока роль химии в исследовании наноуглеродных структур.

## 9.2. Фуллерены: открытие и получение

Фуллерен – одна из аллотропных модификаций углерода. Семейство фуллеренов включает целый ряд атомных кластеров, представляющих собой построенные из атомов углерода замкнутые выпуклые многогранники с пяти- и шестиугольными гранями. В незамещенных фуллеренах атомы углерода имеют координационное число 3 и находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, образуя сферическую сопряженную ненасыщенную систему. Фуллерены названы по имени архитектора и инженера Р. Бакминстера Фуллера, сконструировавшего «геодезический купол» наподобие футбольного мяча.

Открытие фуллерена  $C_{60}$  явилось результатом исследований природы материи в межзвездном пространстве. Изучая оптический спектр звездного света, Д. Хаффман и В. Кратчмер нашли 4 дополнительные линии в ИК диапазоне, характеризующие фуллерены. Существование похожей на футбольный мяч молекулы  $C_{60}$  теоретики предсказали еще в начале 1970-х гг.: в 1971 г. И. Осава (Япония) и в 1973 г. Д. Бочвар, Е. Гальперн, И. Станкевич (СССР) осуществили квантово-химические расчеты молекулы  $C_{60}$ , однако доказательств ее существования обнаружено не было.

В 1985 г. Х. Крото, Р. Керл и Р. Смолли (университет Райс, США) опубликовали в *Nature* сообщение, посвященное синтезу  $C_{60}$ . Были исследованы ИК и масс-спектры синтезированных веществ, масс-спектрометр зарегистрировал частицы с массовым числом 720, т.е.  $C_{60}$ . Таким образом, было получено экспериментальное подтверждение существования  $C_{60}$ . В 1996 г. Ричард Смолли, Харольд Крото и Роберт Кёрл были удостоены Нобелевской премии по химии за открытие и характеристику фуллерена  $C_{60}$ .

В 1992 г. фуллерены были обнаружены в породах докембрийского периода. Установлено также, что фуллерены в значительном количестве содержатся в саже, легко образуются в дуговом разряде на графитовых электродах – раньше их просто не замечали.

Фуллерены получают преимущественно электродуговым, а также электроннолучевым или лазерным распылением графита в атмосфере гелия (рис. 9.2). Образующаяся сажа конденсируется на холодной поверхности реактора, собирается и обрабатывается в кипящем толуоле, бензоле, ксилоле или других органических растворителях. После выпаривания раствора образуется черный конденсат, который примерно на 10-15 % состоит из смеси фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также небольших количеств высших фуллеренов. В зависимости от параметров синтеза, соотношение между  $C_{60}$  и  $C_{70}$  может варьироваться, но обычно  $C_{60}$  преобладает над  $C_{70}$  в несколько раз. Среди высших фуллеренов преобладают  $C_{84}$ ,  $C_{76}$  и  $C_{78}$ .

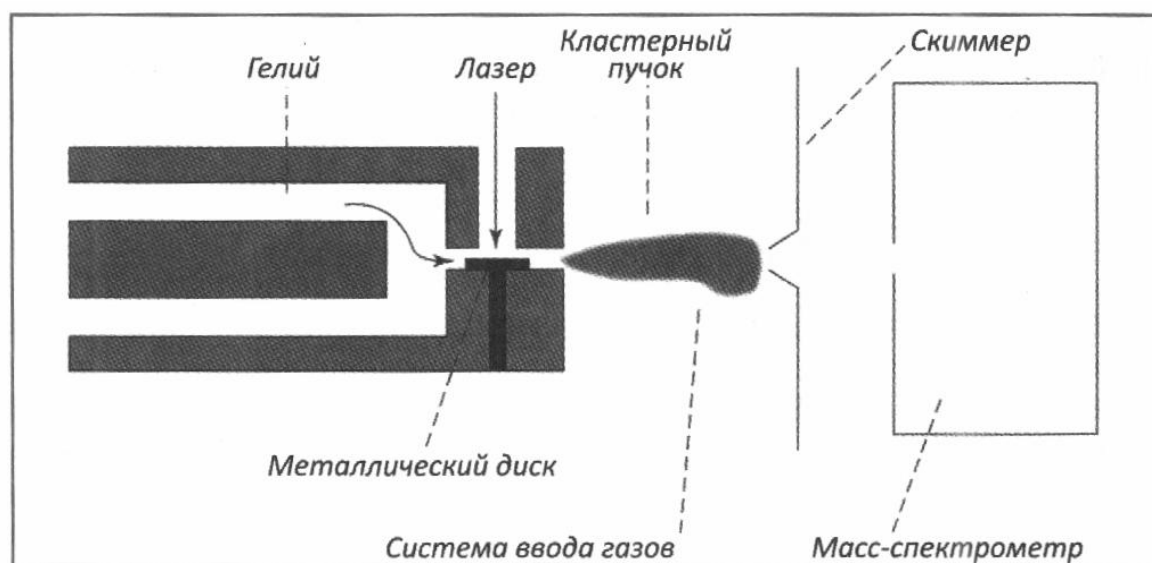


Рис. 9.2. Установка для получения наночастиц лазерным распылением, сконструированная Р. Смолли

Одна из трактовок образования фуллеренов соответствует механизму образования сажи. Количество  $C_{60}$  не увеличивается в потоке сверхзвукового пучка кластеров, а просто количество других кластеров уменьшается. Получается, что  $C_{60}$  выживает в течение процессов, происходящих в кластерном источнике. Существуют и другие кинетические модели роста кластеров из углеродных атомов и радикалов.

### 9.3. Структура и свойства фуллеренов

$C_{60}$  является наиболее распространенным и изучаемым фуллереном. Его молекула, в которой все атомы эквивалентны вследствие высокой симметрии, имеет сферическую форму с расстоянием от центра до ядер атомов около 0.36 нм и ван-дер-ваальсовым радиусом около 0.5 нм (рис. 9.3).  $C_{60}$  образует молекулярный кристалл, в котором молекулы находятся в узлах кубической гранецентрированной решетки, т. е. трехслойной плотнейшей шаровой упаковки. Физические и химические свойства  $C_{70}$ , имеющего вытянутую эллипсоидальную форму, и высших фуллеренов близки к свойствам  $C_{60}$ .

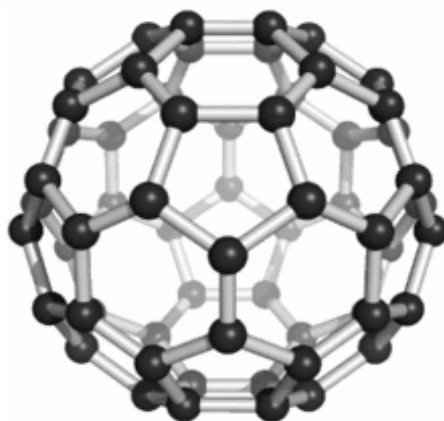


Рис. 9.3. Молекула  $C_{60}$

С точки зрения химии, фуллерены дают богатые возможности для получения различных классов производных. Внедрение атомов и малых кластеров внутрь углеродного каркаса приводит к *эндоэдральным* фуллеренам, из которых наиболее интересны металлофуллерены (например,  $La@C_{82}$ ,  $Sc_3N@C_{80}$ ).

При замещении атомов углерода в каркасе получают *гетерофуллерены* (например,  $C_{59}B$ ,  $C_{48}N_{12}$ ,  $C_{59-2n}Fe$ , где  $n = 0-10$  или  $C_{60,70}M_x$ , где  $M = Rh, Ir$  и  $x = 3-15$  для  $Rh$  и  $x = 2-5$  для  $Ir$ ).

Наиболее многочисленно семейство продуктов внешнесферного (*экзоэдрального*) присоединения, поскольку каждый атом углерода в фуллеренах фактически является доступным реакционным центром. Известны продукты присоединения к фуллеренам атомов водорода и галогенов, органических радикалов, происходит также присоединение циклов, получены фуллерен-содержащие полимерные материалы и

многосферные соединения фуллеренов. При этом часто получают смеси с варьируемым в широких пределах числом присоединенных групп и сложным изомерным составом. В случае  $C_{60}$ , например, можно присоединить до 48 заместителей без разрушения углеродного каркаса (например, получить  $C_{60}F_{48}$ ).

Практический интерес к фуллеренам лежит в разных областях. С точки зрения электронных свойств, фуллерены и их производные в конденсированной фазе можно рассматривать как полупроводники *n*-типа. Они хорошо поглощают излучение в УФ и видимой области. При этом сферическая сопряженная  $\pi$ -система фуллеренов обуславливает их высокие электроноакцепторные способности. Все это обуславливает интерес к фуллеренам с точки зрения их применения в фотовольтаике, в качестве донорно-акцепторных систем для применения в солнечных батареях, фотосенсорах и других устройствах молекулярной электроники. Также широко исследуются, в частности, биомедицинские применения фуллеренов в качестве противомикробных и противовирусных средств, агентов для фотодинамической терапии и т.д.

#### 9.4. Графен: строение и свойства

*Графен* – основной структурный элемент таких аллотропов углерода, как графит, углеродные нанотрубки, фуллерены.

Графен можно представить как одну атомарную плоскость графита, отделенную от объемного кристалла, т.е. плоскую сетку из шестиугольников, в вершинах которой находятся атомы углерода. Каждый из них имеет три соседа, на образование связей с которыми уходят три из четырех валентных электронов углерода. Четвертый электрон участвует в образовании  $\pi$ -системы графенового листа, определяющей его электронные свойства.

Ранее считалось, что двумерные структуры не могут существовать в свободном состоянии вследствие высокой поверхностной энергии и должны превращаться в трехмерные, хотя и могут быть стабилизированы в результате нанесения на подложку. Недавние же исследования показали, что существует целый класс двумерных кристаллов различного химического состава.

Сам графен удалось получить из графита именно с помощью стабилизации монослоев подложками. В 2004-2005 гг. А. Гейму и К. Но-



воселову удалось расщепить графит на более тонкие слои с помощью липкой ленты, а затем, растворив ее, перенести графеновые фрагменты на кремниевую подложку. За эту работу в 2010 г. им была присуждена Нобелевская премия по физике.

Среди других способов можно выделить: эпитаксиальный рост при термическом разложении карбида кремния, эпитаксиальный рост на металлических поверхностях, химическое раскрытие нанотрубок.

Интерес к графену основан на его электронных свойствах. В нем реализуется баллистический (практически без рассеяния) транспорт электронов, на характеристики которого подложка и окружающая среда влияют весьма слабо. Особенности зонной структуры графена обуславливают существование электронов и дырок с нулевой эффективной массой, которые проявляют квазирелятивистское поведение, описываемое уравнением Дирака. При этом графен проявляет аномальный квантовый эффект Холла, наблюдаемый даже при комнатной температуре.

Свойства графена можно химически модифицировать. Наиболее реакционноспособными являются края графеновых фрагментов, однако можно добиться и полной или частичной функционализации всего фрагмента. Например, графен может быть гидрирован до графана.

Среди уже реализованных всего за несколько лет прототипов перспективных устройств на основе графена – полевые транзисторы с баллистическим транспортом при комнатной температуре, газовые сенсоры с экстремальной чувствительностью, графеновый одноэлектронный транзистор, жидкокристаллические дисплеи и солнечные батареи с графеном в качестве прозрачного проводящего слоя, спиновый транзистор и многие другие.

## ГЛАВА 10

### КЛАСТЕРЫ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ И МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

#### 10.1. Кластеры инертных газов

Наночастицы могут состоять и из атомов благородных газов, таких как криптон и ксенон. Силы, связывающие их атомы в кластере, слабее, чем в металле или полупроводнике.

Электронные оболочки атомов инертных газов обладают сферической симметрией, что неизбежно должно приводить к особым свойствам кластеров, сформированных из атомов инертных газов. Силы, объединяющие атомы в кластеры, представляют собой ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые, кроме атомов гелия, тем не менее вызывают образование модулярных кристаллов при низких температурах. Для перевода гелия в твердое состояние необходимо еще и приложение больших давлений связи с влиянием нулевых колебаний атомов. Те же силы способствуют образованию молекулярных кластеров из инертных молекул.

Взаимодействие между двумя атомами инертного газа может быть описано потенциалом Леннарда-Джонса, характеризующим ван-дер-ваальсовы взаимодействия:

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где  $r$  – расстояние между центрами частиц,  $\epsilon$  – глубина потенциальной ямы,  $\sigma$  – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равна нулю.

Моделирование основного состояния кластеров инертных газов проводилось с помощью потенциала парных взаимодействий [1]. Для 13-атомного кластера с взаимодействием типа Леннарда-Джонса суммарный потенциал содержит уже 988 локальных минимумов, число которых стремительно растет с увеличением числа атомов в кластере.

Наиболее стабильными конфигурациями кластеров по мере их роста являются следующие. Тример,  $n = 3$ , обладает геометрией равнобедренного треугольника,  $n = 4$  соответствует тетраэдру,  $n = 5$  треугольной бипирамиде, для  $n = 7$  возникает уже пентагональная сим-

метрии пятого порядка, которая отсутствует для бесконечных кристаллических решеток в физике твердого тела. Стабильная структура икосаэдра начинается с  $n = 13$ . Дальнейший рост кластера приводит к стабильной структуре с  $n = 55, 147, 309, 561$ .

Кластеры инертных газов способны к фотоабсорбции и флюоресценции. Оптическое поглощение кластеров инертных газов лежит в области жесткого ультрафиолета, что приводит к удобному использованию синхротронного излучения. После воздействия синхротронного излучения в выделенной области на пучок кластеров происходит возбуждение кластеров нейтральных атомов, например, аргона.

Нейтральные кластеры инертных газов прозрачны в видимой части спектра. После ионизации кластера и появления заряда возникает сильное поглощение в данной области, а также в ближней инфракрасной и ультрафиолетовой.

Одно из наиболее необычных свойств, демонстрируемых кластерами – сверхтекучесть кластеров гелия, состоящих из 64 и 128 атомов, т. е. вязкость кластера  $\text{He}_{64}$  падает до нуля благодаря быстрому движению частиц (рис. 10.1) [2].

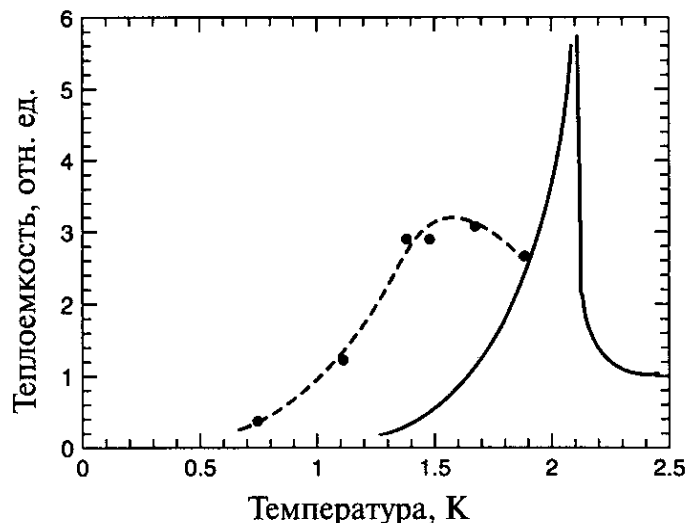


Рис. 10.1. Зависимость удельной теплоемкости жидкого гелия и жидкости, состоящей из кластеров  $\text{He}_{64}$  (темные кружки), от температуры. Пик соответствует переходу в сверхтекучее состояние

## 10.2. Кластеры малых молекул

В случае стабильных молекул с замкнутыми электронными оболочками слабые взаимодействия обуславливаются силами Ван-дер-Ваальса, индукционными силами (при наличии постоянного электрического момента) или водородными связями для молекул, содержащих водород или такие электроотрицательные элементы, как кислород, азот, фтор.

Примерами кластеров с ван-дер-ваальсовыми связями являются  $(\text{CO}_2)_n$ ,  $(\text{SF}_6)_n$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_6)_n$ , удельная энергия связи которых менее 100 мэВ; к кластерам с водородными связями относятся  $(\text{HF})_n$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $(\text{CH}_3\text{OH})_n$  с энергией связи менее 300 мэВ. В любом случае, для этих кластеров энергия связи на порядок больше, чем для кластеров инертных газов. Важное значение, как и для кластеров инертных газов, имеет изучение процессов фотодиссоциации кластеров различного размера.

При исследовании электронной структуры кластеров малых слабосвязанных молекул применяют специфические варианты оптической спектроскопии, связанные с регистрацией ионизованных сепарированных по размеру кластеров в масс-спектрометре.

Для этого используют способ резонансной двойной ионизации. Первый этап в этом процессе состоит в резонансном поглощении фотона, второй этап представляет собой нерезонансное поглощение, приводящее к ионизации кластера.

Кластеры воды широко распространены в природе и имеют важное значение: они образуют жидкую воду и лед, участвуют в формировании облаков, дождей и многих других процессах, включая кислотные дожди и аномальное светорассеяние на облаках. Кластеры воды образуются при гидратации газовых или молекулярных кластеров, макромолекул и белков.

Расчеты кластеров воды методами HF и DFT предсказывают почти плоскую структуру (рис. 10.2), в которой каждая молекула выступает как донор и акцептор со свободными атомами водорода, ориентированными по разные стороны кольца [1].

Гексамер имеет уже трехмерную полую структуру, вероятно, именно она ответственна за строение льда. При формировании структуры кластера принимается во внимание выигрыш в энергии между максимальным числом связей и минимальными геометрическими на-

пряжениями. Применение лазерной спектроскопии в далекой инфракрасной области подтверждает теоретические расчеты.

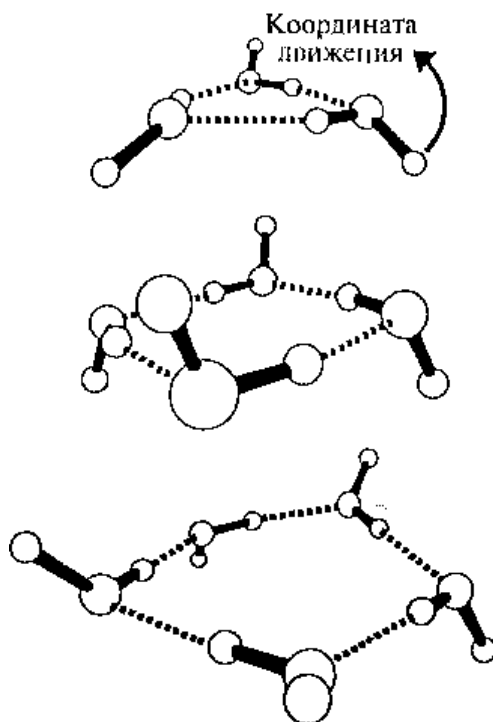


Рис. 10.2. Расчетные равновесные структуры кластеров воды

## ГЛАВА 11

### КЛАСТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Большинство кластерных реакций начинаются после возникновения возбужденного кластерного состояния под действием того или иного источника энергии. Двухатомная молекула диссоциирует при энергиях выше пороговой практически за время колебательного состояния, т. е. за время около  $10^{-13}$  с. С другой стороны, макроскопический фрагмент какого-либо материала, объемом несколько кубических сантиметров при комнатной температуре может испарять атомы бесконечно долго, в то время как его термическая энергия превышает в  $10^{19}$  атомную энергию связи. Все дело в том, что эта энергия распределяется по  $3n$  колебательным степеням свободы и тем самым становится значительно меньше энергии связи. В кластере при числе атомов, например,  $n = 100$  осуществляется промежуточный вариант, когда после возбуждения кластера проходят времена порядка пикосекунд или наносекунд, прежде чем кластер диссоциирует или будет вовлечен в какую-нибудь другую реакцию. В связи с этим развиваются различные подходы, использующие возбужденное состояние кластера: теория РРК, теория промежуточного комплекса РРКМ, развитая Маркусом, теория фазового пространства и т. д. для оценки скорости реакции и ее размерной зависимости. Эти приближения позволяют оценить временные интервалы возникновения и снятия возбуждения кластеров и протекания реакции. Необходимы, однако, экспериментальные методы для определения ряда энергетических величин, входящих в расчетные выражения, например, определение энергии диссоциации возбужденного состояния кластера [1]

#### 11.1. Модель РРК

Модель РРК названа по именам Райса, Рамспергера и Касселя, которые предложили простую теоретическую модель скорости диссоциации возбужденных молекул.

Основное положение модели состоит в том, что возбужденная молекула или кластер включает  $s$  гармонических осцилляторов, которые сильно спарены, так что энергия может перераспределяться между осцилляторами. Реакция идет тогда, когда на одном каком-либо осцилля-

торе случайно аккумулируется энергия больше, чем некоторая критическая энергия  $E_0$ . Такой осциллятор можно уподобить разорванной связи в кластере. Тогда вероятность протекания реакции определяется числом способов распределения энергии среди осцилляторов с энергией больше  $E_0$  на каком-либо осцилляторе, деленным на число способов распределения энергии. Высокотемпературная статистика дает число путей распределения энергии  $E$  среди  $s$  осцилляторов

$$\frac{(E - E_0)^{s-1}/(s-1)!}{E^{s-1}/(s-1)!} \approx \left[ \frac{E - E_0}{E} \right]^{s-1}$$

и скорость реакции

$$k(E) = A \left[ \frac{E - E_0}{E} \right]^{s-1},$$

где  $A$  — постоянная величина, относящаяся к частоте колебаний осциллятора.

## 11.2. Модель РРКМ

Модель РРК была развита Маркусом и получила название модель РРКМ. В этой модели вводится переходное состояние для вычисления константы скорости реакции.

Рассматривают два основных приближения РРКМ:

- все рассматриваемые энергетические состояния доступны и равно заселены;
- перераспределение энергии среди состояний после возбуждения кластера происходит быстрее, чем его диссоциация.

Эти предположения позволяют вычислить скорость прохождения траекторий через переходное состояние. С помощью статистической механики скорость диссоциации записывается как отношение плотности квантовых состояний переходного состояния. Одним из важнейших применений статистических моделей реакций является определение энергий диссоциаций кластера.

Модель фазового пространства в отличие от РРКМ не касается переходного состояния, а рассматривает продукты реакции и применение принципов микроскопической обратимости реакции.

### 11.3. Применение моделей кластерных реакций

Одно из важнейших применений статистических моделей реакций – определение энергий диссоциации кластера. При получении кластером энергии возбуждения возникает проблема, достаточна ли она для диссоциации кластера за времена около  $10^{-5}$  с, соответствующие времени пролета кластера в масс-спектрометре.

Если диссоциация происходит недостаточно быстро, кластер успевает потерять энергию за счет инфракрасного излучения перед диссоциацией. Для расчета энергии диссоциации во временном интервале, например,  $10^{-3} \div 10^{-5}$  с, необходимы расчетные кривые, предсказывающие уменьшение энергии диссоциации в зависимости от энергии, превышающей порог диссоциации.

К основным реакциям кластеров можно отнести реакции рекомбинации, обмена и присоединения.

Реакции рекомбинации используют как метод исследования возбужденных состояний кластеров, т. к. такие реакции не могут идти между двумя компонентами, и в качестве третьего участника выступает атомный кластер, например, инертного газа, который служит катализатором и забирает на себя часть энергии, перераспределяя ее между реагентами.

Реакции обмена подобны реакциям рекомбинации, но могут вовлекать атомы металла, замещающие атомы в кластере.



## ГЛАВА 12

### КОЛЛОИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ И НАНОСТРУКТУРЫ

Коллоидная химия является одной из основ нанохимии и нанотехнологии. К коллоидным наносистемам, размеры которых лежат в диапазоне  $1\div 100$  нм, относятся коллоидные кластеры металлов, оксидов и халькогенидов металлов, мицеллы, микроэмульсии и т. д. Такие объекты представляют значительный интерес как для фундаментальной науки, так и с точки зрения разнообразного применения, в том числе, в нанотехнологии.

Для формирования коллоидных наносистем используют химические реакции, термодинамический и атомно-молекулярный подходы.

Коллоидной называют систему, в которой дискретные частицы, капли или пузырьки дисперсной фазы распределены в другой фазе, обычно непрерывной, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию и именуемой дисперсионной средой. Коллоидные системы являются разновидностью дисперсных систем, в которых размер частиц дисперсной фазы не превышает 1 мкм.

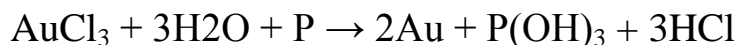
Коллоидные системы образуются при конденсации вещества в гомогенной среде (пересыщенном растворе, паре, переохлажденной жидкости), если возникающие в ней зародыши новой дисперсной фазы, т. е. мельчайшие капли или кристаллики, не получают возможности расти до размеров, превышающих  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  см. Конденсация часто сопровождается химическими реакциями, в результате которых образуются труднорастворимые соединения. Другой способ получения коллоидных систем – диспергирование, самопроизвольное (в случае лиофильных систем) и принудительное (в случае лиофобных). Существование жидких агрегативно устойчивых лиофобных коллоидных систем всегда обусловлено наличием в дисперсионной среде ПАВ – стабилизаторов, создающих на поверхности частиц адсорбционно-сольватный защитный слой, препятствующий их сближению и коагуляции под влиянием близкодействующих сил молекулярного притяжения.

#### 12.1. Золи

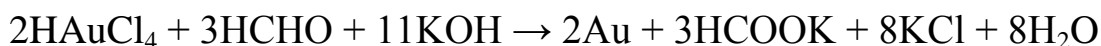
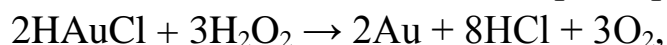
*Золь* (лионоль; аэрозоль; коллоидный раствор) – высокодисперсная коллоидная система с жидкой (лионоль) или газообразной (аэрозоль)

дисперсионной средой, в объеме которой распределена дисперсная фаза в виде мелких твердых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа. Золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. Размеры дисперсных частиц золя лежат в пределах от 1 до 100 нм, благодаря чему золи прозрачны на просвет.

Золи металлов начали получать с 1857 г., когда Фарадей получил красный золь золота с кластерами размером 2÷50 нм:

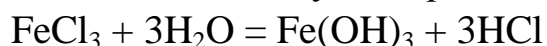


Позже с помощью восстановления солей золота были синтезированы монодисперсные золи золота с изменяющимися размерами кластеров:



На первой стадии формируются зародыши новой фазы, на второй происходит их рост. Можно сформировать желтые (20 нм), красные (40 нм) и синие (100 нм) золи золота.

Золи оксидов получают реакцией конденсации:



Подобные золи устойчивы в жидкой фазе благодаря броуновскому движению молекул раствора и слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности.

Размер кластеров определяется условиями реакции, природой растворителя и стабилизатора и в значительной степени пересыщением растворов. В качестве стабилизаторов могут выступать тиолы, трифенилфосфин и его производные, фенантролин и различные ПАВ. Монослой стабилизатора самоорганизуется и влияет на размер кластера. Также получены коллоидные кластеры серебра, палладия и платины.

Леофильные коллоидные кластеры могут сорбировать молекулы из окружающей среды и образовывать прочные сольватные комплексы. Такие кластеры окружены жидкой оболочкой, частично сохраняющейся и при коагуляции отдельных кластеров, и при переходе золя в гелевую наносистему, например, для оксидов кремния, железа и других металлов.

Поверхность леофобных кластеров можно модифицировать ионами из раствора, создавая на ней положительный или отрицательный заряд.

При высушивании зольей формируются гелевые структуры, например, силикагель  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Такая золь-гель технология используется для получения наноматериалов, нанокерамики, в оптических, электронных, магнитных устройствах, для синтеза многих катализаторов.

## 12.2. Мицеллы

В зависимости от природы дисперсионной среды, лиозоли подразделяют на гидрозоли (вода) и органозоли (органический растворитель). К лиозолям относятся мицеллярные растворы различных типов, водные растворы биополимеров, органо- и гидрозоли металлов, синтетические латексы.

*Мицелла* – отдельная частица высокодисперсной коллоидной системы с жидкой дисперсионной средой, состоящая из ядра и поверхностной стабилизирующей оболочки. К мицеллам относят частицы в лиофильных коллоидах – растворах ПАВ (рис. 12.1) [1].

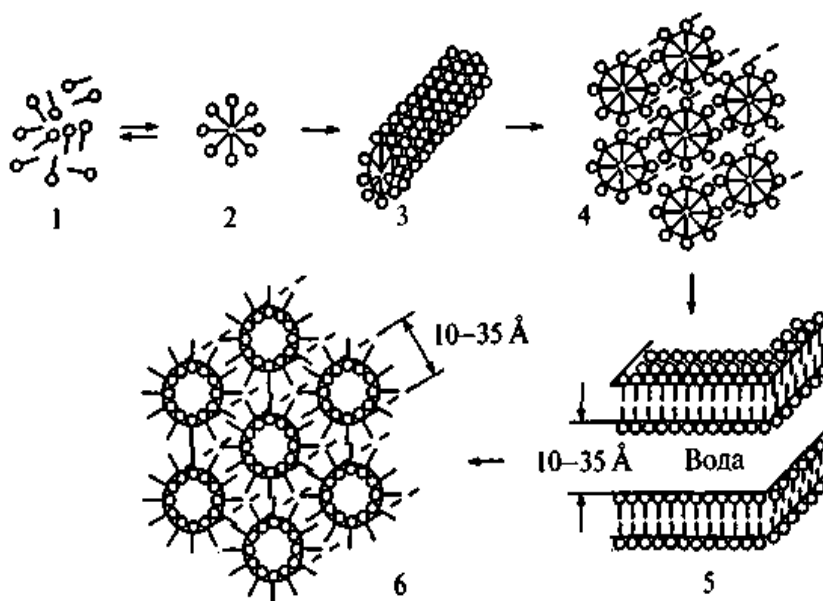


Рис. 12.1. Наноструктуры, возникающие в растворах с участием ПАВ: 1 – мономеры; 2 – мицелла; 3 – цилиндрическая мицелла; 4 – гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 – ламеллярная мицелла; 6 – гексагонально упакованные обратные мицеллы

В лиофильных золях мицелла представляет собой ассоциат молекул. В каждой молекуле длинный гидрофобный радикал связан с полярной (гидрофильной) группой. При образовании мицеллы несколько

десятков или сотен молекул объединяются так, что гидрофобные радикалы образуют ядро (внутреннюю область), а гидрофильные группы – поверхностный слой мицеллы. Если дисперсионной средой является органическая жидкость, ориентация молекул в мицелле может быть обратной: ядро содержит полярные группы, а гидрофобные радикалы обращены во внешнюю фазу (обратная мицелла). Наличие мицелл в растворе определяется по изменению поверхностного натяжения, электропроводности, плотности, вязкости, светорассеяния и т. д. в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества.

Известно несколько типов мицелл – сферические, цилиндрические, гексагонально упакованные, ламеллярные. Мицеллярные системы включают от десятков до сотен молекул и выступают как одномерные, двумерные и трехмерные наноструктуры. Важное свойство мицелл – способность к солюбилизации, в результате чего образуются устойчивые изотропные системы, называемые микроэмульсиями.

### **12.3. Микроэмульсии**

*Микроэмульсии* – термодинамически стабильные дисперсии несмешивающихся жидкостей. Они относятся к лиофильным дисперсным системам и получаются либо путем самопроизвольного диспергирования несмешивающихся жидкостей в результате понижения межфазного натяжения, либо в процессе солюбилизации.

Микроэмульсии представляют собой многокомпонентные системы, включающие различные структуры – бислойные, цилиндрические, сферические мицеллы, могут образовываться оптически анизотропные мицеллярные фазы, например, смектические и гексагональные фазы, т. е. микроэмульсии обладают микроструктурой.

Микроэмульсии могут служить средой для получения нанокластеров металлов, оксидов и халькогенидов металлов.

### **12.4. Организация коллоидных структур**

Самоорганизация и эволюция коллоидной наносистемы заложена в высокоразвитой поверхности и термодинамической неустойчивости коллоидных кластеров. Избыток свободной энергии, обусловленный наличием поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперси-

онной средой, стимулирует протекание различных процессов, приводящих к уменьшению свободной энергии Гельмгольца.

Большинство известных коллоидных систем являются полидисперсными, т. е. характеризуются достаточно широким распределением частиц дисперсной фазы по размерам. В монодисперсных коллоидных системах, состоящих из близких по форме, размеру и характеру взаимодействия между собой частиц, может наблюдаться явление, не характерное для полидисперсных систем, – коллоидная кристаллизация. Этот процесс самопроизвольного упорядочения частиц в периодические пространственные структуры во многом аналогичен происходящему при образовании атомных или молекулярных кристаллов.

Нижняя размерная граница частиц определяется высокой интенсивностью броуновского движения частиц размером меньше нескольких нанометров, препятствующего стабилизации протяженных упорядоченных структур, верхняя – слишком малой подвижностью частиц микронного размера, препятствующей залечиванию дефектов формируемой структуры.

Основным методом получения коллоидных кристаллов являются процессы самосборки микросфер коллоидного размера при седиментации под действием силы тяжести, вертикальном осаждении, электрофорезе, нанесении суспензий частиц на вращающуюся подложку и др. Большое внимание уделяется типу упорядочения частиц и совершенству образующейся пространственной структуры, что особенно важно при использовании этих кристаллов в оптике. Основными типами самопроизвольного упорядочения являются гранецентрированная кубическая и гексагональная плотнейшая упаковки, однако применение специальных синтетических приемов, в частности, использование темплатов, позволяет получать смешанные структуры, структуры с неплотной упаковкой, текстурированные коллоидные кристаллы и т.д. Наряду с получением объемных коллоидных кристаллов, возможно получение и двумерных кристаллов (пленок) на различных поверхностях, в том числе сложной формы.

Проведение химических реакций с участием прямых и обратных мицелл применяется для синтеза коллоидных кластеров с высокой монодисперсностью в диапазоне  $1\div 10$  нм. Например, для получения кластеров  $\text{Ag}_2\text{S}$  используют микроэмульсии, содержащие два типа обратных мицелл с  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}$ –ПАВ.

## 12.5. Свойства коллоидных кластеров

Слабые межкластерные взаимодействия в коллоидных системах позволяют исследовать индивидуальные свойства нанокластеров подобно кластерам в газовой фазе, однако с тем существенным различием, что для коллоидного кластера обязательна пассивирующая оболочка, которая может изменить его свойства. Переход от отдельных атомов к массивным телам может быть рассмотрен на языке молекулярных орбиталей и изменения плотности состояний. При переходе от массивного тела к нанокластерам и далее к единичным атомам происходит изменение структуры электронных зон, появление отдельных полос и уровней.

Оптические свойства коллоидных нанокластеров металлов обуславливаются плазмонными колебаниями электронов в металлах. При этом спектры поглощения малых кластеров характеризуются интенсивной широкой полосой, которая отсутствует у массивных металлов и связана с коллективным возбуждением электронов проводимости светом – поверхностными плазмонами; ее наличие в области видимого света приводит к уникальной цветовой гамме для разбавленных коллоидных золей благородных, щелочных и редкоземельных металлов.

Особой разновидностью коллоидных кристаллов, связанной с основной областью их применения, являются фотонные кристаллы. Их специфика определяется высокими требованиями оптических приложений к совершенству и протяженности используемых пространственных структур. Формирование фотонных кристаллов возможно как путем контролируемой самосборки частиц, так и путем высокоточного формирования рельефа тонких пленок при помощи традиционных и современных технологий микро- и нанoeлектроники. Упорядоченное поровое пространство коллоидных кристаллов может использоваться в качестве темплата для заполнения другими компонентами с последующим удалением матрицы путем прокаливания или селективного растворения. Наиболее известными коллоидными кристаллами естественного происхождения являются опалы, в которых поровое пространство упорядоченного массива микросфер из кремнезема заполнено гидратированным оксидом кремния. Коллоидные кристаллы образуются и в концентрированных суспензиях некоторых вирусов [12, 13].

## ГЛАВА 13

### ФУЛЛЕРИТЫ И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

#### 13.1. Фуллериты: структура и свойства

*Фуллеритами* называют твердое состояние фуллеренов, они представляют собой молекулярные кристаллы с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между молекулами. Фуллериты можно получить в результате выпаривания, например, толуольных фуллереновых экстрактов, получаемых при выделении фуллеренов из сажи после электродугового синтеза. Впервые твердый фуллерит наблюдали авторы электродуговой методики В. Кречмер и Д. Хаффман в 1990 г. в Институте ядерной физики в Гейдельберге.

Наиболее изучен фуллерит  $C_{60}$  (смотрите главу 9 пособия). Фуллерит  $C_{60}$  является полупроводником. Поскольку молекулы  $C_{60}$  имеют сфероидальную форму, наиболее выгодными типами их упаковок являются плотнейшие шаровые упаковки (рис. 13.1). В фуллерите  $C_{60}$  молекулы образуют трехслойную упаковку. Молекулы  $C_{60}$  в фуллерите способны к реориентациям (вращению), причем вращательные степени свободы постепенно размораживаются с повышением температуры.

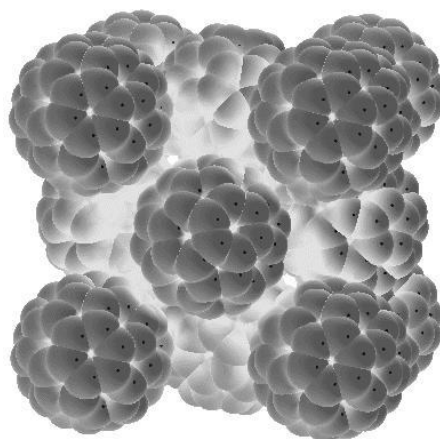


Рис. 13.1. Структура фуллерита  $C_{60}$

Фуллериты достаточно устойчивы химически и термически, хотя и представляют собой фазу, термодинамически невыгодную относительно графита. Они сохраняют стабильность в инертной атмосфере вплоть до температур порядка 1200 К, при которых происходит обра-

зование графита. В присутствии кислорода уже при 500 К наблюдается заметное окисление с образованием CO и CO<sub>2</sub>. Химической деструкции фуллерита также способствует наличие следов растворителей. Фуллериты достаточно легко растворяются в неполярных ароматических растворителях и в сероуглероде [14, 15].

Благодаря тому, что молекулы фуллеренов в фуллерите сближены, из них могут быть получены различные олигомеры и полимерные фазы под действием света, облучения электронами или давления. При давлении до 10 ГПа получены и охарактеризованы орторомбическая фаза, состоящая из линейных цепочек связанных между собой молекул C<sub>60</sub>, а также тетрагональная и ромбоэдрическая фазы, состоящие из слоев с тетрагональной и гексагональной сетями межмолекулярных связей, соответственно.

Существуют данные об образовании из фуллерита ферромагнитных полимеризованных фаз под действием давления и температуры, хотя природа этого явления и сами данные не вполне однозначны. Существование таких фаз может быть связано с образованием дефектов, присутствием примесных атомов и частиц, а также с частичным разрушением молекул фуллерена. При давлениях свыше 10 ГПа и температурах свыше 1800 К происходит образование алмазных фаз, причем при определенных условиях могут быть получены нанокристаллические алмазы. Отмечают, что образование алмазов из фуллерита происходит при более низких температурах по сравнению с графитом.

Особенностью фуллеритов является присутствие сравнительно больших межмолекулярных пустот, в которые могут быть внедрены атомы и небольшие молекулы. В результате заполнения этих пустот атомами щелочных металлов получают *фуллериды*, проявляющие сверхпроводящие свойства при температурах до 20-40 К. Известны фуллериды таких металлов как натрий, калий, цезий, магний, кальций, стронций, барий, иттербий, самарий, европий и другие [16].

Получение фуллеридов может быть основано на непосредственном взаимодействии фуллерита (или растворов фуллеренов) с щелочными металлами, часто – под давлением, электрохимическом допировании фуллеритов, соосаждении испаряемых металла и фуллерена из газовой фазы и т. п. Затем, для получения равновесных фаз, могут быть применены различные режимы температурной обработки (отжига).



Основной интерес к фуллеридам связан с наличием у них сверхпроводимости, которая впервые была обнаружена у  $K_3C_{60}$  (температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет 19 К). На сегодня максимальная температура  $T_c$  для фуллеридов при нормальном давлении составляет 33 К для  $Cs_2RbC_{60}$ , а для  $Cs_3C_{60}$  при давлении 15 кбар достигает 40 К (рис. 13.2).

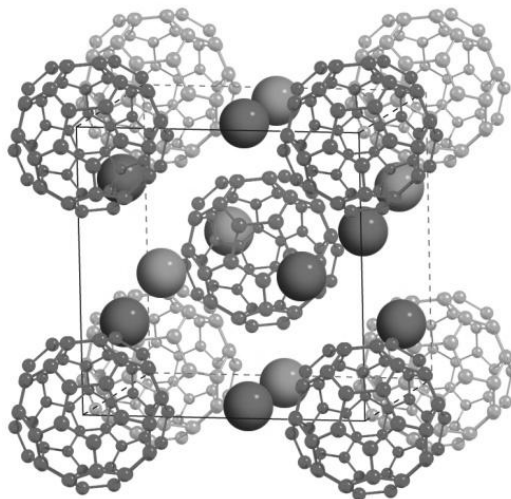


Рис. 13.2. Кристаллическая структура фуллерида  $Cs_3C_{60}$ .

## 13.2. Углеродные нанотрубки

*Нанотрубки* (тубулярные наноструктуры, нанотубулены) – топологическая форма наночастиц в виде полого наностержня. Впервые возможность образования наночастиц в виде трубок была обнаружена для углерода. В настоящее время подобные структуры получены для нитрида бора, карбида кремния, оксидов переходных металлов и некоторых других соединений. Диаметр нанотрубок варьируется от одного до нескольких десятков нанометров, а длина достигает нескольких микрон.

### 13.2.1. Структура и свойства углеродных нанотрубок

*Углеродная нанотрубка* (УНТ) имеет полую цилиндрическую структуру, диаметр которой составляет от десятых до нескольких десятков нм, длина – от одного до нескольких сотен микрометров и более (рис. 13.3).

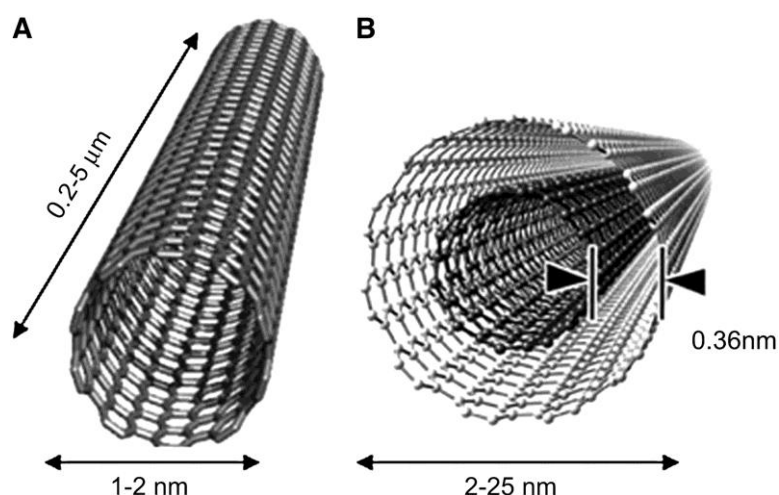


Рис. 13.3. Одно- и двухслойная углеродные нанотрубки (<https://nanotechnologieblog.wordpress.com/carbon-nanotubes/>)

Впервые УНТ систематически описаны С. Ииджимой, обнаружившим их в 1991 г. как побочный продукт синтеза фуллерена  $C_{60}$  [17, 18], и, практически одновременно с ним, группой Л.А. Чернотанского. Следует заметить, что еще в 1952 г. Л.В. Радужкевич и В.М. Лукьянович сообщили о существовании полых углеродных волокон диаметром 50 нм [19], однако эти результаты не получили должной оценки [20].

УНТ представляет собой свернутую в цилиндр графеновую плоскость. Каждый атом углерода связан с тремя соседними ковалентными связями в результате  $sp^2$ -гибридизации, перпендикулярно графеновой плоскости располагаются  $p_z$ -орбитали, участвующие в слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействиях.

Структуру УНТ можно описать как результат встраивания колец в молекулу  $C_{60}$ , причем возможно существование двух конфигураций: *креслообразной* – замыкающую полусферу можно получить «разрезанием»  $C_{60}$  перпендикулярно оси пятого порядка и *зигзагообразной* – перпендикулярно оси третьего порядка. Свертка графенового листа в однородный по длине цилиндр может происходить вдоль различных направлений, вследствие чего номенклатура нанотрубок весьма обширна.

Однослойные нанотрубки характеризуются так называемым хиральным вектором  $(n,m)$ . Вектор хиральности тождественен вектору трансляции, соединяющему два атома углерода, которые попадают в одну и ту же позицию при сворачивании графитового слоя (рис. 13.4). Таким образом, модуль этого вектора точно соответствует длине ок-

ружности УНТ. Определив базис графитового слоя по векторам  $a_1$  и  $a_2$ , вектор хиральности можно выразить как  $C_h = na_1 + ma_2$ , где  $n$  и  $m$  – целые числа. В зависимости от величины хирального угла  $\theta$  (угол между вектором хиральности и направлением свертки трубки) выделяют следующие типы нанотрубок (рис. 13.4):

зигзагообразные	$\theta = 0^\circ, C_h = (n, 0)$
креслообразные	$\theta = 30^\circ, C_h = (n, n)$
хиральные	$0^\circ < \theta < 30^\circ, C_h = (n, m)$

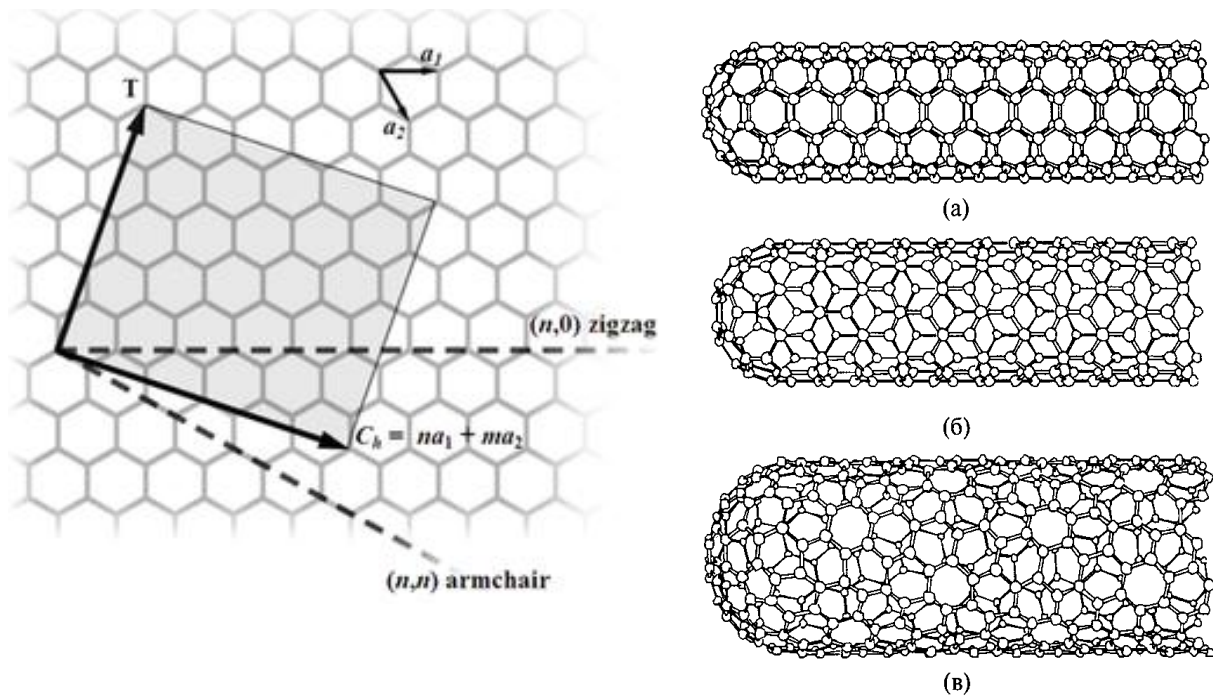


Рис. 13.4. Вектор хиральности и примеры структур УНТ: а – креслообразная, б – зигзагообразная, в – хиральная

В зависимости от значения  $n$  и  $m$  электронные свойства нанотрубок существенно различаются: нанотрубки, для которых  $n-m$  делится на 3, проявляют металлические свойства, а все прочие – полупроводниковые, хотя с ростом диаметра нанотрубки ширина запрещенной зоны в любом случае приближается к нулю. Числа  $n$  и  $m$  однозначно определяют диаметр и зонную структура нанотрубок, на чем основаны методы характеристики нанотрубок с помощью электронной и колебательной спектроскопии.

Электронная структура УНТ зависит от диаметра трубки и направления вектора хиральности: креслообразные имеют металличе-

ский тип проводимости, *зигзагообразные*:  $C_h(n,0)$  – металлический тип при  $n = 3k$  ( $k$  – целое число) и полупроводниковый тип при  $n \neq 3k$ . Асимметричные УНТ с любым вектором хиральности при  $n = m$  проявляют металлический тип проводимости, при остальных наборах  $n$  и  $m$  – нанотрубки являются полупроводниками.

### 13.2.2. Методы получения нанотрубок

Известно несколько методов получения нанотрубок. Изначально их получали *электродуговым способом*, подобно фуллеренам, что приводило к смесям однослойных и многослойных нанотрубок. Затем был предложен метод *лазерной абляции* графита в присутствии частиц металла (Co, Ni), выступающих в качестве катализатора, который позволил получать преимущественно одностенные нанотрубки со сравнительно узким распределением по диаметрам и большим выходом.

В последнее время наиболее активно развиваются подходы, основанные на *осаждении из газовой фазы*, которые считаются наиболее коммерчески перспективными. Они базируются на термическом разложении углеродсодержащих газов (монооксида углерода, низших углеводородов и спиртов или более сложных молекул) на каталитических наночастицах металлов, приводящем к зарождению нанотрубок и, в дальнейшем, их росту «с основания». При использовании осаждения из плазмы направление роста нанотрубок может быть ориентировано с помощью электрического поля. С помощью осаждения из газовой фазы получают плотные линейно ориентированные массивы нанотрубок толщиной до миллиметров с возможностью контроля типа образующихся нанотрубок.

Весьма актуальным является вопрос разделения нанотрубок, поскольку для конкретных применений могут быть нужны нанотрубки определенного типа (например, металлические или полупроводниковые) и не слипающиеся в пучки, которые могут быть достаточно прочно связаны за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий по всей длине трубок. Известны способы разделения, основанные на центрифугировании, электрофорезе, хроматографии и т.п.

Для получения одиночных трубок используют различные ПАВ и даже комплексы нанотрубка–ДНК. Возможно, что многие трудности в этой области будут преодолены в результате совершенствования методик направленного каталитического синтеза нанотрубок нужных типов.

### 13.2.3. Применение нанотрубок

Возможные применения нанотрубок весьма обширны, поскольку они обладают уникальными электрическими, магнитными, оптическими и механическими свойствами. В частности, УНТ на порядок прочнее стали; модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает значения порядка 1–5 ТПа, в связи с чем широко исследуется влияние добавок нанотрубок на прочностные характеристики материалов.

На основе нанотрубок создаются диоды и полевые транзисторы, плотность тока в металлических нанотрубках может на порядки превышать соответствующие величины для металлов. Особенно перспективными материалами для молекулярной электроники могли бы стать дефектные нанотрубки, в которых дефектный участок соединяет нанотрубки разных типов или даже образует тройные (разветвляющиеся) контакты. Контролируемое изменение вектора хиральности в пределах одной нанотрубки позволяет создать контакт «металл – полупроводник» или «полупроводник – полупроводник», т. е. непосредственно сформировать диод на основе единичной УНТ.

Исследуется применение нанотрубок в новых сверхпрочных и сверхлегких композиционных материалах. Нанотрубки используются в качестве игл в сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, а также для создания полупроводниковых гетероструктур. Созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из углеродных нанотрубок. При этом важным отличием нанотрубок от многих традиционных материалов является анизотропия их свойств: при чрезвычайно высоких проводимости и теплопроводности вдоль оси нанотрубки, в поперечных направлениях они проявляют скорее изолирующие свойства.

Также разрабатываются технологии применения УНТ в биомедицине и криминалистике. В связи с этим необходимо проведение дополнительных исследований по воздействию нанотрубок и материалов на их основе на организм человека.

## **ГЛАВА 14**

### **ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ НАНОКЛАСТЕРЫ И НАНОСТРУКТУРЫ**

Твердотельные нанокластеры входят во многие наноструктуры в виде основных единиц, формирующих твердое тело. Процессы, ведущие к образованию таких нанокластеров, весьма распространены в природе, например, кристаллизация из раствора или расплава, спекание, различного рода мартенситные (полиморфные) превращения, кристаллизация из аморфных систем, образование магнитных и сегнетоэлектрических доменов, спинодальный распад. Все эти процессы подчиняются законам термодинамики и сопровождаются явлением упорядочения и самоорганизации.

Образование и организация кластеров в твердотельную наносистему во многом определяются способами их получения. При этом формирование наноструктуры возможно из отдельных кластеров или путем наноструктурирования массивного твердого тела. Все эти способы уже имеют большое значение для создания наноматериалов на основе металлов, сплавов, оксидов, керамик и т.д. Кроме формирования наноструктур, важным аспектом являются их структурные механические и тепловые свойства, определяющие качество и назначение многих конструкционных материалов.

Основные способы получения нанокластеров и основанных на их основе наноструктур: твердотельные химические реакции, в частности реакции термического разложения солей металлов и комплексов металлов; механохимический синтез; детонационный синтез и электро-взрыв; наноструктурирование под действием давления со сдвигом; кристаллизация аморфных сплавов и выделение нанофаз; компактирование и консолидация кластеров с образованием наноструктур.

#### **14.1. Твердотельные химические реакции**

Реакции термического разложения соединений металлов приводят к созданию активного атомного фона, на котором происходит нуклеация атомов и образование зародышей новой фазы в виде нанокластеров. При этом в принципе возможно зарождение зародышей нанокластеров вещества, включающих несколько единиц или десятков атомов новой фазы или достаточное накопление атомов одной или нескольких

фаз, что затем сопровождается спонтанным, термодинамически выгодным распадом вещества на несколько нанофаз (спинодальный распад). Последний способ образования нанокластеров должен включать многостадийные, бифуркационные процессы, которые могут привести к образованию наиболее устойчивых размеров нанокластеров с магическими числами атомов в нано-кластерах. Для изучения процессов образования кластеров эффективен первый подход – нуклеация нанокластеров в процессе образования активной среды при химической реакции. При этом предполагается множественное одновременное зарождение кластеров новой фазы в реакционной среде с размерами, ограниченными диффузионными пределами, когда размер кластера меньше расстояния  $L \sim (Dt)^{1/2}$ , где  $D$  – коэффициент диффузии атомов кластера, а  $t$  – время нуклеации. Этот параметр можно считать размером окружающей кластер ячейки маточной среды, в которой успевает пройти при данных условиях нуклеация.

## 14.2. Механохимические превращения

*Механохимическое воздействие* – это механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходит пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос, осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне и активируется химическое взаимодействие твердых реагентов.

Механохимическое воздействие как метод высокоэнергетического механического воздействия на твердое тело можно разделить на две основные составляющие: механоактивацию, иногда называемую просто механическим размолом или истиранием, и механическое сплавление, или механосинтез. В обоих случаях применяются различные конструкции планетарных и струйных мельниц, дезинтеграторов.

Измельчение при ударном, ударно-истирающем или истирающем воздействиях приводит к накоплению в частицах твердого тела структурных дефектов, фазовым превращениям и даже аморфизации кристаллов, что влияет на их химическую активность. В случаях, когда скорость накопления дефектов превышает скорость их исчезновения, и происходит механоактивация.

На рис. 14.1 [21] приведены примеры частиц, участвующих в механохимических процессах.

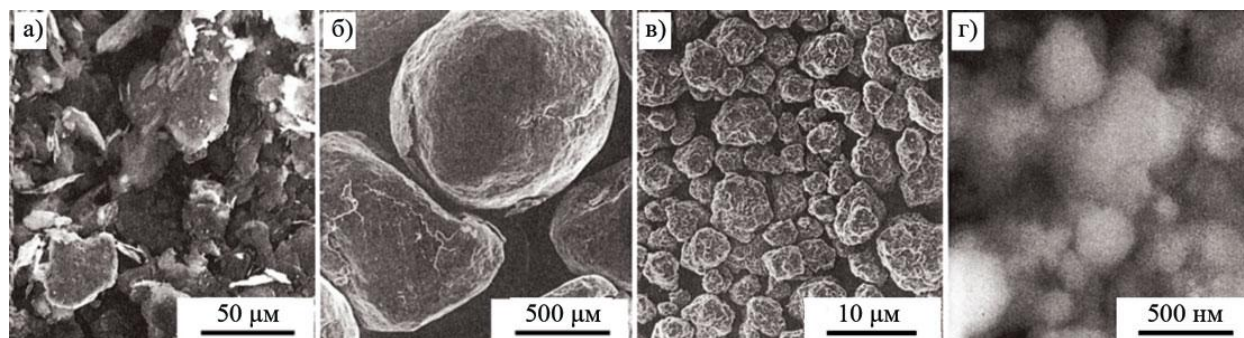


Рис. 14.1. Исходная порошковая смесь титана и графита (а) и очень крупные (до 1 мм) композитные (Ti + C)-частицы порошковой смеси после 3 часов размола в шаровой мельнице (б). Образование карбида титана начинается после 4 часов размола; после 11 часов размола возникают агломераты размером до 5-8 мкм, образованные из нанозерен TiC размером 10-100 нм (в); после 200-часового размола зерна карбида титана TiC имеют размер 2-3 нм и агломерированы в частицы размером 300-400 нм (г)

Механическое сплавление обеспечивает массоперенос и химическое взаимодействие порошков чистых элементов, соединений или сплавов. С помощью механического сплавления можно получать вещества как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Кроме того, в результате механического сплавления может быть достигнута полная взаимная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала.

Механохимические превращения включают несколько стадий: истирание и сдвиги атомов на поверхности, дробление вещества до наноразмеров и проведение реакций, затем возможно дальнейшее измельчение нанокластеров и, наконец, возможное дальнейшее укрупнение нанокластеров за счет спекания.

Механохимическое воздействие является одним из наиболее производительных методов получения больших количеств нанопорошков различных материалов – металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов.

Средний размер частиц получаемых порошков составляет от 200 до 5-10 нм.



### 14.3. Тонкие пленки

*Тонкие пленки* представляют собой тонкие слои материала, толщина которых находится в диапазоне от долей нанометра (моноатомного слоя) до нескольких микрон.

Тонкие пленки могут быть твердыми или жидкими (реже – газообразными). Состав, структура и свойства тонких пленок могут отличаться от таковых для объемной фазы, из которой образовалась тонкая пленка.

К твердым тонким пленкам относятся оксидные пленки на поверхности металлов и искусственные пленочные покрытия, формируемые на различных материалах с целью создания приборов микроэлектроники, предотвращения коррозии, улучшения внешнего вида и т. п.

Жидкие тонкие пленки разделяют газообразную дисперсную фазу в пенах и жидкие фазы в эмульсиях; образование устойчивых пен и эмульсий возможно только при наличии ПАВ в составе пленок. Жидкие тонкие пленки могут возникать самопроизвольно между зернами в поликристаллических твердых телах, если поверхностная энергия границы зерна превышает поверхностное натяжение на границе твердой и жидкой фаз более, чем вдвое (условие Гиббса–Смита).

Газообразные тонкие пленки с заметным временем жизни могут возникнуть между каплями и объемной жидкостью в условиях испарения.

Выделяют три основных механизма роста тонких пленок на подложках. Эти механизмы получили свои названия по именам их авторов и включают:

- механизм послойного роста Франка–ван дер Мерве;
- механизм островкового роста Вольмера–Вебера;
- механизм послойного-плюс-островкового роста Странского-Крастанова.

Механизм роста Вольмера-Вебера (механизм островкового роста) описывает островковый рост пленок. Островковый рост по механизму Вольмера–Вебера соответствует ситуации, когда атомы пленки сильнее связаны между собой, чем с подложкой. В этом случае трехмерные островки зарождаются и растут прямо на поверхности подложки.

Механизм роста Странского-Крастанова (механизм послойного-плюс-островкового роста) описывает случай, когда рост начинается как двумерный (послойный), а затем меняется на трехмерный (остров-

ковый). Послойный-плюс-островковый рост по механизму Странско-го-Крастанова представляет собой промежуточный случай между послойным и островковым ростом. После завершения формирования двумерного слоя идет рост трехмерных островков. Природа и толщина двумерного слоя (часто называемого слоем Странского-Крастанова) зависят от конкретного случая. Например, этот слой может быть поверхностной реконструкцией с субмонослойным покрытием адсорбата или напряженной пленкой толщиной в несколько монослоев.

Определение толщины тонких пленок часто проводят методами, основанными на измерении интенсивности отраженного света, например, при помощи эллипсометрии; используют также электрические методы, основанные на определении емкости и проводимости тонких пленок. Для изучения твердых тонких пленок применяют электронную микроскопию, рентгеновскую спектроскопию и другие методы, разработанные для исследования поверхности твердых тел. Получение тонких пленок и тонкопленочных покрытий лежит в основе ряда современных областей техники, прежде всего микроэлектроники.

## **ГЛАВА 15**

### **МАТРИЧНЫЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОКЛАСТЕРЫ И НАНОСТРУКТУРЫ. БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАНООБЪЕКТЫ**

Матричные нанокластеры и наноструктуры представляют собой наиболее распространенную в природе часть наносистем. К подобным объектам следует отнести как кластеры металлов в неметаллической, органической матрице и в полимерах в виде разновидности таких наноструктур, так и саму макромолекулярную, полимерную матрицу, как основную часть подобных наноструктур, которая может содержать или не содержать в своем каркасе неорганические фрагменты (например, гибридные полимеры), а также различного рода супрамолекулярные организованные наноструктуры. К высокоорганизованным наносистемам относятся такие биополимеры, как белки и нуклеотиды, обладающие сложной иерархической структурой и разнообразными уникальными свойствами,

#### **15.1. Матричные нанокластеры**

Нанокластеры находят широкое применение в технике, например, в органическом синтезе используют высокую каталитическую активность нанокластеров переходных металлов.

Методы получения нанокластеров с использованием матриц могут включать элементы, употребляемые при синтезах газовых, коллоидных и твердотельных кластеров. Таким способом можно получить изолированные друг от друга кластеры и изменять за счет размера и свойств поверхности пор размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и взаимодействие кластера с матрицей.

Метод низкотемпературной изоляции кластеров в матрице инертных газов состоит в совместной конденсации большого количества инертного газа (например, аргона) и кластеров металла.

Пористые матрицы позволяют проводить химические реакции в объеме нанореактора как с применением растворов, так и твердотельных реакций. При этом размеры пор матрицы служат ограничением роста кластеров, например при увеличении температуры или концентрации реагентов. Синтез нанокластеров с применением неорганических или органических сорбентов происходит путем пропитки матри-

цы солями и комплексами металлов с проведением последующих реакций. В качестве примера можно привести синтез нанокластеров гидроксида железа в порах полисорба – сополимера стирола и дивинилбензола (рис. 15.1) [1]:

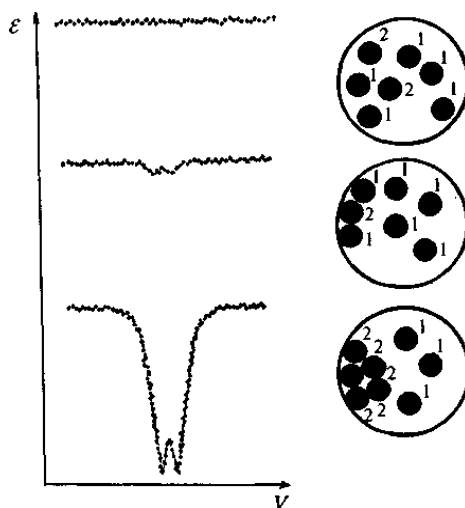


Рис. 15.1. Схема образования нанокластеров  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  из раствора на стенках пор полисорба и соответствующие мессбауэровские спектры при комнатной температуре (1 – атомы растворителя, 2 – ионы железа)

В особую группу можно выделить ультрамалые кластеры в цеолитах, которые представляют ажурную структуру из кремний-кислородных и алюмокислородных тетраэдров. Алюминий изоморфно замещает кремний в каркасе цеолита и создает избыточный отрицательный заряд, который компенсируется катионом или протоном (ионом водорода). После катионного замещения возможно образование кластеров размерами 1-2 нм в порах цеолитов. Поскольку цеолиты представляют кристаллические упорядоченные структуры, возможно получение организованных наноструктур.

*Матрица* для матричной изоляции – конденсированная (твердая или жидкая) среда, в которую помещаются изолированные активные частицы (атомы, молекулы, ионы, наночастицы и т.д.) с целью предотвращения взаимодействия между собой и с окружающей средой.

Общими требованиями к материалу матрицы являются: химическая инертность по отношению к изолируемым объектам и, в случае нанореакторов, по отношению к используемым реагентам и промежу-

точным продуктам реакции; достаточная жесткость твердого тела или вязкость жидкости для предотвращения коагуляции частиц; малая интенсивность диффузионного массопереноса материала частиц через матрицу при температурах стабилизации.

В зависимости от природы и характера изолируемых частиц в качестве матрицы могут использоваться совершенно разные материалы. Так, в низкотемпературных методах матричной изоляции широко используются твердые инертные газы, важным преимуществом которых является прозрачность в широком диапазоне длин волн, позволяющая исследовать изолируемые объекты с помощью ИК и УФ спектроскопии.

Матрицы могут использоваться для предотвращения процессов вторичной рекристаллизации и роста частиц при термообработке наноматериалов. Простым, но эффективным способом изоляции нанообъектов в этом случае является интенсивное механическое смешение нанопорошков с избытком инертной, термостабильной и достаточно растворимой соли, которая после завершения термообработки может быть легко удалена растворением. Многие жидкости, вплоть до жидкого азота, оказались весьма эффективны для изоляции наночастиц различных материалов при их получении с использованием методов лазерной абляции в жидкой среде.

## 15.2. Супрамолекулярные структуры

Матрица полимера может образовывать огромное число наноструктур или супрамолекулярных структур. Сюда относятся все молекулярных структуры, нанокомпозиты на основе сополимеров, блок-сополимеров и гибридных сополимеров с участием, например, мицеллообразования гидрофильных и гидрофобных частей при сополимеризации. Многочисленную группу составляют супрамолекулярные наноструктуры и биополимеры, например, белки и полинуклеотиды.

*Супрамолекулярная химия* – область химии, исследующая супрамолекулярные структуры (ансамбли, состоящие из двух и более молекул, удерживаемых вместе посредством межмолекулярных взаимодействий); «химия молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей» (определение Ж.-М. Лена) [22].

Традиционная химия основана на ковалентных связях между атомами. В то же время для синтеза сложных наносистем и молекулярных

устройств, используемых в нанотехнологии, возможностей одной ковалентной химии недостаточно, ведь такие системы могут содержать несколько тысяч атомов. На помощь приходят межмолекулярные взаимодействия – именно они помогают объединить отдельные молекулы в сложные ансамбли, называемые супрамолекулярными структурами. Простейший пример супрамолекулярных структур – комплексы типа «хозяин–гость». Хозяином (рецептором) обычно выступает большая органическая молекула с полостью в центре, а гостем – более простая молекула или ион. Супрамолекулярная химия наряду с коллоидной химией составляет основу нанохимии и нанотехнологии.

Для супрамолекулярных структур характерны следующие свойства:

- наличие не одного, а нескольких связывающих центров у хозяина;
- комплементарность – геометрические структуры и электронные свойства хозяина и гостя взаимно дополняют друг друга. Комплементарность позволяет хозяину осуществлять селективное связывание гостей строго определенной структуры. В супрамолекулярной химии это явление называют *молекулярным распознаванием*;
- комплексы с большим числом связей между комплементарными хозяином и гостем обладают высокой структурной организацией.

Супрамолекулярные структуры очень широко распространены в живой природе. Все реакции в живых организмах протекают с участием ферментов – катализаторов белковой природы. Ферменты – идеальные молекулы-хозяева. Активный центр каждого фермента устроен таким образом, что в него может попасть только то вещество, которое соответствует ему по размерам и энергии; с другими субстратами фермент реагировать не будет. Другим примером супрамолекулярных биохимических структур служат молекулы ДНК, в которых две полинуклеотидные цепи комплементарно связаны друг с другом посредством множества водородных связей. Каждая цепь является одновременно и гостем, и хозяином для другой цепи.

Основные типы нековалентных взаимодействий, формирующих супрамолекулярные структуры: ионные, ион-дипольные, ван-дер-ваальсовы, гидрофобные взаимодействия и водородные связи. Все нековалентные взаимодействия слабее ковалентных, однако большое число связей между хозяином и гостем обеспечивает высокую устойчивость супрамолекулярных ансамблей. Нековалентные взаимодействия слабы индивидуально, но сильны коллективно.

Формирование супрамолекулярных ансамблей может происходить самопроизвольно в результате самосборки. Это процесс, в котором небольшие молекулярные компоненты самопроизвольно соединяются вместе, образуя намного более крупные и сложные супрамолекулярные агрегаты. Самосборка происходит с выделением большого количества теплоты. Главной движущей силой самосборки служит стремление химических систем к понижению энергии Гиббса путем образования новых химических связей, энтальпийный эффект здесь преобладает над энтропийным.

Основными классами супрамолекулярных соединений являются кавитанды, криптанды, каликсарены, комплексы «гость–хозяин», ротаксаны, катенаны, клатраты. К супрамолекулярным структурам можно также отнести мицеллы, липосомы, жидкие кристаллы (рис. 15.2).

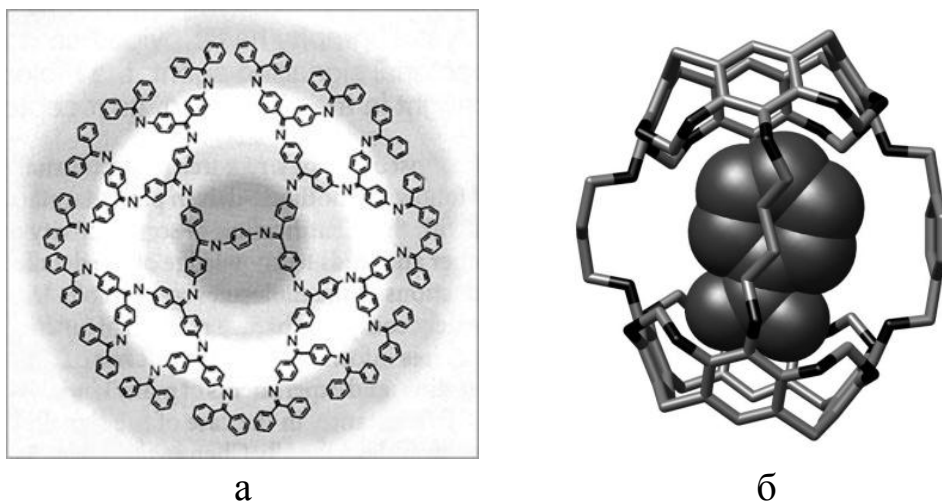


Рис. 15.2. Четырехслойный дендример (а); кристаллическая структура хемикарцерана с находящимся внутри полости нитробензолом (б)

Методы супрамолекулярной химии находят широкое применение в химическом анализе, медицине, катализе, фотохимии [22, 23].

Супрамолекулярные структуры – основа многих современных технологий, таких, как экстракция биологически активных веществ, создание фото- и хемосенсоров, молекулярных электронных устройств, разработка нанокатализаторов, синтез материалов для нелинейной оптики, моделирование сложных биологических процессов (принцип биомиметики).

### 15.3. Макромолекулярные наноструктуры

Наноструктуры, включающие строительные блоки в виде молекул, наиболее распространены и относятся к мономерным, олигомерным или полимерным структурам, которые могут обладать огромными молекулярными весами в сотню тысяч дальтон. Структуры таких наносистем могут быть чрезвычайно разнообразны. Протяженные полимерные структуры организуются через ковалентные или координационные связи в одномерные полимеры, двумерные полимеры и структуры или трехмерные полимерные сетки, гели и дендримеры.

Структура полимеров и супрамолекулярных объектов и их атомно-молекулярная динамика может быть характеризована такими понятиями, как конфигурация молекул, обеспечиваемая химическими связями между атомами конформация молекул, которая связана с геометрическим распределением атомов и фрагментов молекулярная упаковка или третичная структура, определяемая межмолекулярными взаимодействиями.

Следующим этапом, включающим усложнение наноструктур в смысле интеллектуального содержания, следует считать наноструктуры, которые могут менять свою организацию в процессе функционирования. В качестве примера рассмотрим наноструктуру на основе полимера, включающего нанопоры и кластеры катализатора. Поры в полимере включают мономер, который может полимеризоваться при определенных условиях, например, при окислении в присутствии катализатора. Тогда возникновение трещины в материале и распространение ее вглубь материала приведет к разгерметизации поры. Жесткие макромолекулы должны кристаллизоваться в выпрямленной конформации с образованием кристаллитов с выпрямленными цепями, гибкие макромолекулы складываются и возвращаются в один и тот же кристаллит со сложенными цепями. Такой кристаллит представляет собой типичную морфологическую форму для гибкоцепных кристаллитов. Формирование нанокристаллических полимеров требует одинаковых компонент, поэтому гораздо большие вариации структуры и свойств возникают для композитных и гибридных полимерных материалов. К таким композитным полимерным материалам относятся материалы, полученные на основе золь-гель технологии, позволяющие получать композитные нанокластеры с переменным составом на микроскопическом



уровне, интеркаляционные композиты, которые имеют слоистую структуру, и матричные (темплатные) структуры. Во всех этих материалах имеется нанометровый размер, который, однако, не требует соблюдения определенного ближнего порядка на атомном уровне, как в кристаллах, что позволяет чрезвычайно широко варьировать состав и свойства композитов. Необходимо отметить существенное различие свойств кластера, полученного по схеме гибридной золь-гель технологии, и самого гибридного полимерного материала со свойствами кластеров, вводимых в уже сформированную матрицу. Интеркалированные наноконпозиционные материалы получают на основе слоистых материалов. При этом возможны два пути: введение полимера в межслоевое пространство или введение слоев (чешуек) в полимер. Такие композиции радикально меняют свойства как полимера, так и слоистого материала.

Для многих применений большое значение имеет не производство упорядоченных неорганических-органических структур, а, скорее, создание периодических неорганических структур на наноуровне с удалением органической структуры. Такие периодические пористые структуры открывают новые возможности создания композитных материалов. Так, каталитически активные или другие центры могут быть помещены на внутреннюю часть пор, что создает возможность создания катализаторов с регулируемой активностью и селективностью за счет размера и формы, разделения влияния носителя и химических сенсоров. Ряд оптических и электронных материалов могут быть введены в поры, включая полупроводящие полимеры, порфирины и другие люминесцентные и поглощающие молекулы.

Наиболее впечатляющим свойством таких композитов является их возможность изменять оптические и электронные свойства молекул, выступающих в роли их гостя. Для матричных темплатных материалов с большой периодичностью поры сами по себе служат оптическим материалом для создания оптических материалов с регистрацией излучения с большой длиной волны, например фотонных кристаллов.

Еще один класс макромолекул, образующих наноструктуры, связан с образованием структуры блок-сополимеров. Введение мономерных звеньев в реакционную среду с их последующей сополимеризацией представляет собой путь создания новых полимерных материалов.

Блок-сополимеры представляют еще одну возможность получения кластеров металлов в полимерах (кроме кластеров металла в порах полимера или гибридных полимеров). Речь идет о том, что введение соединения металла способно наноструктурировать полимерную матрицу. Используются блок-сополимеры, состоящие из блоков, близких по гидро-фильности, при этом один из блоков должен содержать функциональные группы, а второй может быть инертным. При растворении такого блок-сополимера в воде образуется молекулярный раствор, однако добавление солей металлов вызывает мицеллообразование за счет координации с одним из блоков.

#### 15.4. Биологические нанобъекты

*Биологические нанобъекты* (наноразмерные биологические объекты) – это компоненты живых систем, имеющие линейные размеры 1-100 нм по крайней мере в одном измерении. Сопоставление размеров микроскопических организмов и наноустройств показано на рис. 15.3.

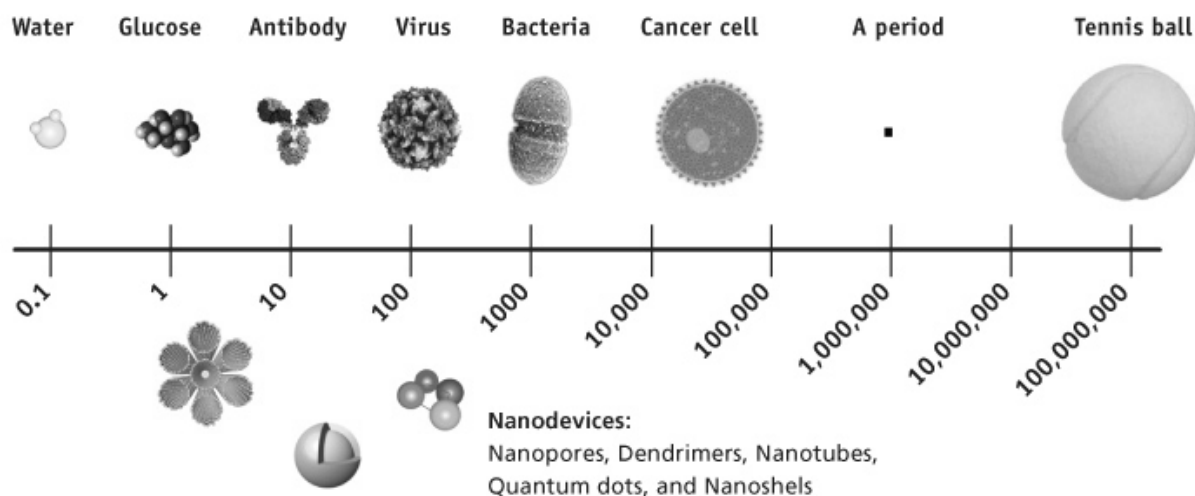


Рис. 15.3. Микроскопические организмы и наноустройства ([www.fda.gov/ScienceResearch/Spec...3723.htm](http://www.fda.gov/ScienceResearch/Spec...3723.htm))

К биологическим нанобъектам относятся молекулы белков, нуклеиновых кислот (ДНК, РНК) и полисахаридов, формирующие внутриклеточный каркас (цитоскелет) и внеклеточный матрикс, мембранные каналы, рецепторы и переносчики, система внутриклеточной сигнализации, молекулярные машины для синтеза, упаковки и утилизации

белков и нуклеиновых кислот, производства энергии, внутриклеточного транспорта и движения клеток. Размер белковых молекул и надмолекулярных белковых комплексов колеблется от 1 до 1000 нм. Диаметр спирали ДНК составляет 2 нм, а ее длина может достигать нескольких сантиметров. Белковые комплексы, формирующие нити цитоскелета, имеют толщину 7-25 нм при длине до нескольких микрон. Белковые комплексы, образующие поры, достигают 120 нм в диаметре. Внеклеточные структуры также могут иметь наноразмерные характеристики. Так, экзосомы, везикулы, переносящие материал между клетками, имеют диаметр 65-100 нм, а частицы липопротеинов плазмы крови, транспортирующие липиды в организме, – 8-50 нм. Единственной наноразмерной формой существования живой материи являются вирусы. Их размеры находятся в диапазоне 25-300 нм.

Биология и нанотехнологии имеют множество пересечений. Биологические системы состоят из наноразмерных строительных блоков и молекулярных машин (моторов). Их организация и принципы работы представляют непочатый край новых подходов и структур для нанотехнологий. Вместе с тем, нанотехнологии обеспечивают биологию инструментарием и технологиями для изучения организации живого на молекулярном уровне. Соразмерность биологических структур и искусственных наноматериалов, с одной стороны, может определять биологические и токсические свойства последних. С другой – биологические структуры могут использоваться для конструирования новых наноустройств.

*Полинуклеотид* (нуклеиновая кислота) – полимерная молекула, состоящая из нуклеотидов. Полинуклеотиды – биополимеры, нуклеиновые кислоты, образованные нуклеотидными звеньями, которые в свою очередь состоят из азотистого основания, углеводного остатка и фосфатной группы. Цепочки из нуклеотидов соединяются через остаток фосфорной кислоты (фосфодиэфирная связь). Полинуклеотиды, составленные из рибонуклеотидных звеньев, называются рибонуклеиновыми кислотами (РНК), из дезоксирибонуклеотидных мономеров – дезоксирибонуклеиновыми кислотами (ДНК). Различаются они не только по типу углеводного остатка, но и по типу азотистых оснований. В состав всех нуклеиновых кислот входят аденин, цитозин и гуанин, а также тимин (ДНК) и урацил (РНК). При обозначении полинуклеотидов указывают сокращенные названия нуклеотидных звеньев в

направлении слева направо. В клетках синтез нуклеиновых кислот осуществляется ферментами, которые образуют новые цепи полинуклеотидов, используя в качестве матрицы резидентную молекулу нуклеиновой кислоты. Полинуклеотиды определенного нуклеотидного состава могут быть использованы как структурные элементы ДНК-наноструктур или элементы биогенных наночастиц.

*Белки* (полипептиды) – высокомолекулярные природные полимеры, построенные из остатков аминокислот, соединенных амидной (пептидной) связью. Каждый белок характеризуется специфической аминокислотной последовательностью и индивидуальной пространственной структурой.

Существует 4 основные категории белков:

- структурные (образующие клеточные структуры);
- ферменты (катализирующие химические реакции);
- регуляторные (контролирующие экспрессию генов или активность других белков);
- транспортные (переносящие другие молекулы внутри клетки или через клеточную мембрану).

Функционирование белков лежит в основе важнейших процессов жизнедеятельности организма. По составу белки делят на простые, состоящие только из аминокислотных остатков, и сложные. Сложные могут включать ионы металла (металлопротеины) или пигмент (хромопротеины), образовывать прочные комплексы с липидами (липопротеины), нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеины), а также ковалентно связывать остаток фосфорной кислоты (фосфопротеины) или углевода (гликопротеины).

Биосинтез белков происходит в результате трансляции в субклеточных частицах – рибосомах, представляющих собой сложный рибонуклеопротеидный комплекс.

Структура белка показана на рис. 15.4 [2]. Информация о первичной структуре белков (последовательности аминокислот) задана последовательностью нуклеотидов в соответствующих генах. Трехмерная структура белка играет важную роль в обеспечении его специфической функциональной активности. Она формируется в результате взаимодействия структур более низких уровней. Выделяют четыре уровня структуры белка.

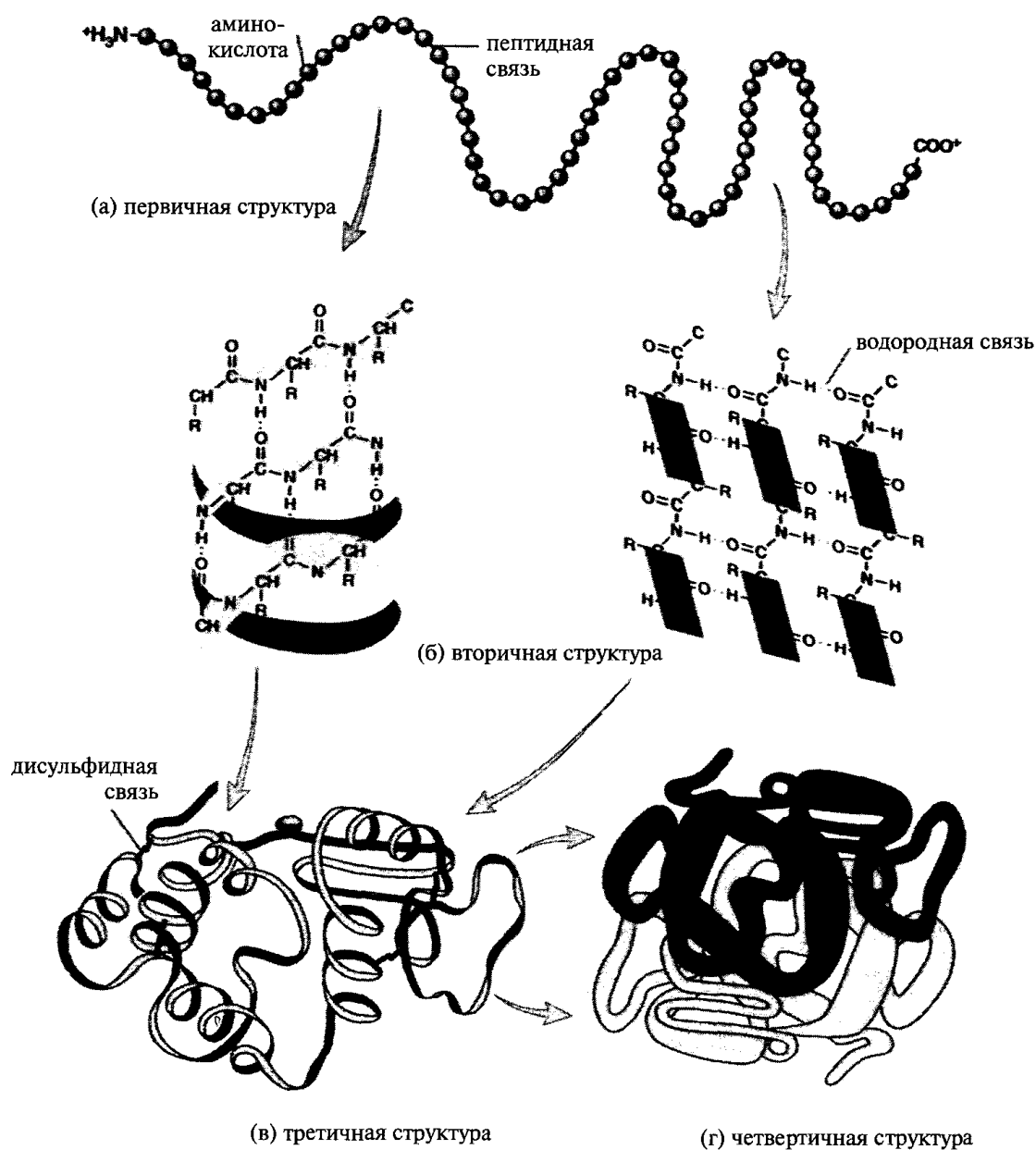


Рис. 15.4. Четыре уровня структуры белка

Первичная структура – последовательность аминокислот в полипептидной цепи, определяющая последующие конформационные события. Вторичная структура – укладка полипептидной цепи в элементы вторичной структуры (например, альфа-спиральные участки, бета-структурные слои и другие) путем образования водородных связей. Третичная структура – пространственное взаимное расположение элементов вторичной структуры, стабилизированное различными типами взаимодействий (ковалентные, ионные и гидрофильно-гидрофобные). Четвертичная структура – форма пространственной организации,

свойственная только полимерным (т. е. состоящим из двух и более полипептидных цепей) белкам и обусловленная различными вариантами взаиморасположения и взаимодействия отдельных полипептидных цепей. Белковые цепи, входящие в состав белка с четвертичной структурой, образуются на рибосомах по отдельности и лишь после окончания синтеза образуют общую надмолекулярную структуру (или сложную молекулу, если между разными полипептидными цепями образуются дисульфидные мостики). В состав белка с четвертичной структурой могут входить как идентичные, так и различающиеся полипептидные цепи. В стабилизации четвертичной структуры принимают участие те же типы взаимодействий, что и в стабилизации третичной.

С углублением представлений о белковой структуре были выделены дополнительные уровни ее организации: сверхвторичный (ансамбли взаимодействующих между собой вторичных структур, например, суперспирализация альфа-спиралей – скручивание двух альфа-спиралей вокруг друг друга), структурные домены (по анализу карт электронной плотности, соответствующие глобуле с диаметром 2.5 нм, отвечающей принципу простоты сворачивания белковой цепи), глобулярные белки, агрегаты.

Белки являются одной из основных функциональных структур всего живого. Данные структуры находят широкое применение в нанобиотехнологиях и наномедицине. К ним относятся: молекулярные векторы направленной доставки лекарств (антитела), чувствительные элементы химических сенсоров (ферменты и ионные каналы), биогенные и универсальные наночастицы терапевтического или диагностического назначения и многое другое.

## 15.5. Биополимеры

*Биополимеры* – класс полимеров, встречающихся в природе в естественном виде, входят в состав живых организмов: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, лигнин. Биополимеры состоят из одинаковых (или схожих) звеньев – мономеров; мономеры белков – аминокислоты, нуклеиновых кислот – нуклеотиды, в полисахаридах – моносахариды. Выделяют два типа биополимеров - регулярные (некоторые полисахариды) и нерегулярные (белки, нуклеиновые кислоты, некоторые полисахариды).

Биополимеры являются структурной основой живых организмов и обеспечивают их жизнедеятельность, выполняя разнообразные биологические функции (смотрите также раздел 15.4.). Существуют также смешанные биополимеры, например, гликопротеины (соединения, в молекулах которых олиго- или полисахаридные цепи ковалентно связаны с пептидными цепями) и липопротеины (состоят из белков и липидов). Исторически термин «липопротеины» применяется к любым структурам, в состав которых входят белки и липиды. Следует различать липопротеины-биополимеры, где белки связаны с липидами ковалентной связью (например, липопротеины, служащие якорем, с помощью которого белки прикрепляются к мембране) и липопротеины – агрегаты липидов с белками, не имеющие строго определенного состава (такие липопротеины, например, в плазме крови обеспечивают транспорт водонерастворимых липидов). Гликопротеины являются важным структурным компонентом клеточных мембран животных и растительных организмов. Гликопротеинами являются все антитела, интерфероны, белки плазмы крови, молока, рецепторные белки, большинство белковых гормонов и др. Гликопротеины мембран эритроцитов, специфически гликозилированные теми или иными углеводными остатками, но имеющие гомологичную белковую часть, определяют группу крови у человека.

Многие биополимеры находят применение в пищевой, перерабатывающей и фармацевтической промышленности. Ввиду своего размера и уникальных свойств биополимеры используются для создания биомиметических наноматериалов.

*Биомиметические наноматериалы, или биомиметики* – искусственные наноматериалы, имитирующие свойства биоматериалов или созданные на основе принципов, реализованных в живой природе.

Обращение к биологическим примерам, вдохновляющим инженеров на создание новых материалов и технологий, базируется на предположении, что за миллиарды лет эволюции природа создала оптимальные живые конструкции, которые превосходят по эффективности и долговечности конструкции, созданные человеком. Так, изучение «эффекта лотоса», то есть свойства листьев лотоса не смачиваться дождевой водой и отталкивать грязь за счет своей микро- и наноструктурированной поверхности, привело к созданию водоотталкивающих красок и тканей. Полимерные нановолокна, имеющие прочность,

сравнимую с прочностью стали, были созданы на основе биологического примера – паутины, нити которой выдерживают втрое большее растяжение, чем стальная проволока такого же диаметра. Плоды репейника явились прототипом при создании синтетического адгезивного материала *Velcro*, применяемого в широко распространенных креплениях-«липучках».

Многие биомолекулы обладают свойством самосборки в регулярные структуры, например, сократительный белок актин полимеризуется в филаменты толщиной 7 нм, а белок тубулин – в микротрубочки диаметром 25 нм. Использование принципа самосборки и самих биоструктур в качестве матриц позволяет создавать нанопроводники и нанотрубки путем осаждения на биополимеры монослоев металлов. Принцип комплементарности, лежащий в основе сборки молекул ДНК, используется в ДНК-конструировании новых наноматериалов.

Знания о структуре и функциях биологических молекул дают возможность синтезировать гибридные молекулы, включающие в себя пептиды, липиды, органические полимеры, и создавать биомиметические нановолокна, бионеорганические композиты и нанопористые покрытия для тканевой инженерии (рис. 15.5).

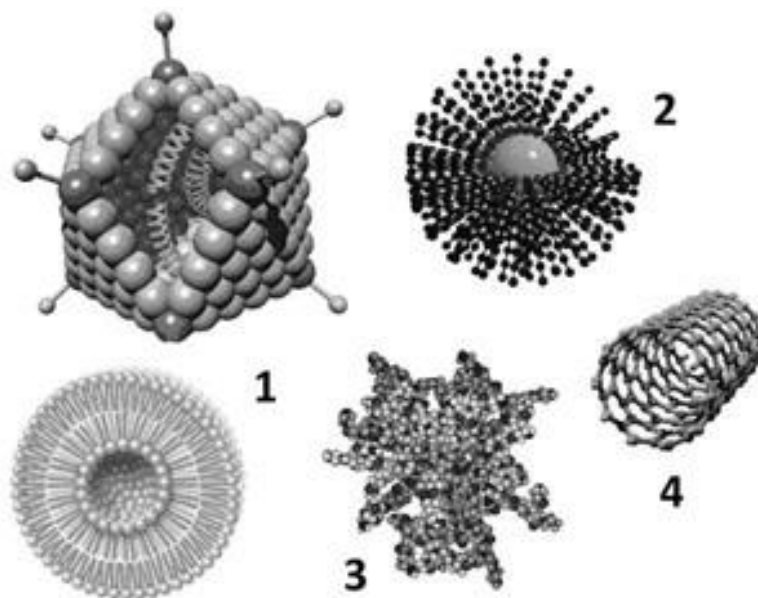


Рис. 15.5. Наночастицы, используемые для доставки терапевтических молекул. 1 – липосома и аденовирус; 2 – полимерная наноструктура; 3 – дендример; 4 – углеродная нанотрубка ([www.biorf.ru](http://www.biorf.ru)).



В последнее время активно развиваются технологии биомиметического получения наночастиц. Например, белок ферритин, выполняющий функцию переносчика и хранилища железа в организме, формирует нанополости с диаметром внутреннего пространства 8 нм. В них удается получать магнитные наночастицы оксида железа и кобальта размером около 6 нм.

Другие подходы используют «выращивание» наночастиц заданного размера в бактериях или в биомассе растений (овса, пшеницы, люцерны). К этим биообъектам добавляются соли металлов, которые восстанавливаются в процессе биокатализа до металлов и формируют наночастицы. Описаны методы получения металлических наночастиц в живых растениях, в воду для полива которых добавляют соли металлов. Наночастицы образуются в стеблях и других частях растений и могут быть выделены оттуда путем экстракции. Размер формирующихся наночастиц задается белками, участвующими в восстановительных реакциях.

В ряде случаев установлены пептидные последовательности, ответственные за катализ, что позволило использовать их в виде кольцевых пептидов для формирования наночастиц *in vitro*. Наночастицы возможно формировать и с помощью вирусных оболочек – капсидов. Белки вирусного капсида собираются в геометрически правильные пространственные структуры с полостью внутри, куда упаковывается геном вируса. Калиброванные металлические наночастицы и наноконпози́ты высокой степени упорядоченности можно собирать как внутри капсида, так и на его поверхности.

Биомиметический синтез наночастиц имеет ряд преимуществ: он проходит в более мягких условиях, чем получение наночастиц физико-химическими методами. В масштабах промышленного производства наночастиц это позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду.

## ГЛАВА 16

### ВОПРОСЫ БЕЗОПАСНОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

#### 16.1. Возможности и перспективы развития и применения нанонауки и нанотехнологий

Прорывные инновации, являющиеся движущей силой развития и обновления технологий, происходят на границе познания, т.е. на передовых рубежах науки, причем чаще всего они возникают в междисциплинарных, необычных и комплексных исследованиях, далеких от академического формализма.

По образному выражению С. Джарветсона [24] «особая притягательность и очарование нанотехнологии связаны именно с человеческим фактором отношения к науке». Нанонаука дает ученым возможность вновь объединить свои системы и языки, предлагая им общие методы и объекты исследования.

Развитие нанотехнологии вызывает интересные и ценные дискуссии в учебных заведениях и правительственных лабораториях, способствуя междисциплинарным исследованиям. Во многих институтах открываются отдельные факультеты и учебные центры, специализирующиеся в области нанонауки и нанотехнологии. Более того, эту объединяющую и интегрирующую функцию она сохраняет и вне академической сферы, неожиданно создавая новые и непривычные комбинации в бизнесе и социальных отношениях. Например, нанотехнологические товары и изделия имеют самое разное назначение (солнечные батареи, компьютерные чипы, лекарственные препараты и т. п.), что привело к активизации и появлению новых связей между специалистами по маркетингу, распределению и продаже в этих далеких отраслях. Расширение и обновление таких связей практически всегда оказывает благотворное воздействие на участников, создавая возможности для обмена знаниями и методами.

В настоящее время прогнозы развития нанотехнологии включают (по Джарветсону) [24]:

*Краткосрочная перспектива* (реализована в настоящее время). Изготовление инструментов и некоторых новых материалов (порошки, композиты) на основе нанотехнологий. Некоторые компании организовали такие производства и уже становятся доходными. Производст-

во одномерных химических и биологических датчиков, портативных медицинских и диагностических устройств. Начало производства микроэлектромеханических устройств.

*Среднесрочная перспектива* (частично реализована в настоящее время). Начало производства двумерных нанoeлектронных устройств (запоминающие устройства, дисплеи, солнечные батареи). Появление иерархически структурированных наноматериалов и освоение самосборки биомолекул в нанотехнологических процессах. Эффективное использование наноустройств для аккумуляирования и преобразования энергии. Развитие методов пассивной доставки лекарств в организме и диагностики. Производство имплантируемых медицинских наноустройств.

*Далекая перспектива.* Развитие трехмерной наноэлектроники. Развитие наномедицины. Разработка искусственных хромосом. Использование квантовых компьютеров для расчета характеристик молекул и других нанообъектов. Начало массового производства нанотоваров.

Дальнейшее использование наночастиц, наноматериалов и нанотехнологий должно проводиться с применением современных систем анализа и контроля; необходимо всестороннее изучение их воздействия на организм человека и окружающую среду.

## **16.2. Вопросы безопасности нанотехнологий.**

### **Оценка потенциальных рисков**

Общественные организации, занимающиеся охраной окружающей среды, призывают к разработке норм регулирования технологий и процессов, связанных с изменением и созданием материалов на атомарном и молекулярном уровнях и используемых в производстве новых лекарственных средств, пищевых и других коммерческих продуктов.

Программа по охране окружающей среды ООН (U.N.'s Environment Program – UNEP) в своем отчете за 2007 г. [25] заявила о необходимости дать правильное определение новой науке – нанотехнологии. Подчеркивается, что хотя нанотехнология может преобразить электронику, энергетику и медицину, необходимы тщательные исследования для определения рисков и опасностей, которые могут возникнуть в различных сферах: окружающей среде, здравоохранении, социально-экономических отношениях.

Нанотехнология – это феноменально быстро распространяющаяся технология, но мы до сих пор не знаем, какие нановещества выбрасываются в атмосферу, и до сих пор нет норм, регулирующих нанотехнологию. Евросоюз собирается увеличить число комиссий, изучающих нанотехнологические воздействия, чтобы определить, какие виды регулирования следует применить.

В настоящее время разрабатываются наноматериалы для использования в производстве лекарств, пищевых продуктов, косметики и медицинских устройств. Наноматериалы уже применяются для увеличения прочности теннисных ракеток, придания грязеотталкивающих свойств тканям и в производстве самоочищающихся стекол. Приоритет в оценке потенциального риска наноматериалов должен быть отдан тем продуктам, которые уже массово производятся.

Критики отмечают, что наука открывает ящик Пандоры, имея в виду, что свободно перемещающиеся наночастицы и нанотрубки – сверхмалые частички вещества – могут вдыхаться и абсорбироваться кожей живых организмов, а также встраиваться в окружающую среду. Люди уже дышат миллионами наночастиц каждый день, и неизвестно, какие из них опасны.

UNEP в своем докладе подчеркивало, что остается неизвестным, как наночастицы влияют на атмосферу Земли, воду и почву. Агентство призвало к созданию глобальных протоколов тестирования и большему сотрудничеству между частным и общественным секторами промышленности, а также между развивающимися и развитыми странами. UNEP также обратило внимание на необходимость публичного образования, касающегося нанотехнологий, для повышения осведомленности и обеспечения информацией о возможных достоинствах и рисках в этой области.

### **16.2.1. Воздействие наноматериалов на живые организмы**

Наноматериалы – сегодняшние фавориты индустрии – выявлены в номенклатуре выпускаемых изделий от косметики до электроники. Тем не менее, новые исследования на животных показали, что, попав при дыхании в легкие, наночастицы могут стать причиной больших проблем, особенно для рабочих, их изготавливающих.

Это заявление прозвучало на встрече Общества по токсикологии, проходившей в Нью-Орлеане [26]. Особенно ошеломили сообщения, раскрывающие детали того, как наноматериалы взаимодействуют с организмом человека. Большинство исследований фокусировалось на эффектах воздействия на легкие, потому что размер частиц позволяет им достигать их наиболее чувствительных тканей.

Дж.Т. Джеймс из NASA Johnson Space Center в Хьюстоне и его коллеги впрыскивали наночастицы в дыхательные пути мышей и исследовали их через неделю, а затем через три месяца. Несмотря на то что фуллерены не вызывали повреждений, равное по массе количество углеродных нанотрубок причиняло значительное повреждение легким и даже вызвало смерть нескольких животных. При воздействии наночастиц и нанотрубок на ткани животного (рис. 16.1) [26] клетки иммунной системы, называемые макрофагами, захватывают нанотрубки, но затем погибают, воспаление постепенно переходит в рубцевание тканей легких (так называемая гранулема легких).



Рис. 16.1. Развитие воспаления тканей легких от воздействия на них раствора фуллеренов и нанотрубок

Исследователи во главе с П. Симеоновой (National Institute of Occupational Safety and Health, Morgantown, USA) также наблюдали насыщенные наночастицами гранулемы в тканях подопытных мышей, получивших схожие дозы углеродных нанотрубок. Также оценивалось повреждение митохондриальной ДНК в тканях сердца и аорты, которое предвещает начало атеросклероза. Опыты на мышах, подвергшихся воздействию нано-трубок, продемонстрировали значительное повреждение ДНК, которое продолжалось по меньшей мере шесть месяцев. Симеонова заявила, что произошло существенное повреждение тканей – а это еще один фактор риска для атеросклероза – в сердце, аорте и легких животных.

На собрании А. Шимада из Tottori University (Япония) представил первую серию снимков, изображающих наночастицы, попадающие из легких в кровь. Углеродные наночастицы начинают поступать через межклеточное пространство в капилляр, там отрицательно заряженные наночастицы улавливаются красными кровяными клетками, которые имеют положительный заряд. Если это присоединение вызовет смену знака заряда на поверхности клетки крови, предполагает Шимада, это может стимулировать скопление и образование тромба.

Многие исследователи, допускающие потенциальную опасность НЧ, указывали, что на производствах часто используются многочисленные токсины и опасные вещества. Было отмечено, что эти исследования очень важны, и было бы замечательно, если бы промышленность сохранила предельно допустимую концентрацию таких веществ низкой.

### **16.2.2. Проблемы лицензирования наноматериалов**

Американская администрация пищевых продуктов и лекарств (FDA) занимается лицензированием широчайшего спектра товаров (пищевые продукты, косметика, лекарства, аппаратура и ветеринария), а теперь занялась и наноматериалами.

FDA определила нанотехнологии как отрасль разработок и исследований, регулируемую по следующим причинам [26]:

- существующие материалы имеют атомный, молекулярный и макромолекулярный уровни, которые размером и функцией лекарств/устройств укладываются в шкалу 1-100 нм;
- изобретения и используемые устройства, аппараты и системы обладают новыми свойствами ввиду их малых размеров;
- наносистемы и наноматериалы имеют способность контролировать материю и манипулировать ею на атомарном уровне.

С помощью нанотехнологии станет возможной, например, доставка лекарственных средств к отдельным клеткам организма, что приведет к улучшению их терапевтических свойств. В этой ситуации ответственность за надзор над такими продуктами берет на себя Office of Combination Products. Содействовать регуляции продуктов нанотехнологии будет агентство, сформированное из NanoTechnology Interest

Group. Ежеквартальные конференции станут эффективным средством общения между центрами.

Большинство центров также имеют рабочие группы, которые укрепляют связи между различными подразделениями. Они расширяют круг продукции, связанной с нанотехнологиями, которые регулируют федеральные агентства. Широту спектра данной продукции, которую собирается регулировать FDA, покажет будущее.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основе нанотехнологии лежат междисциплинарные исследования – от химии катализа наночастицами до физики лазеров на квантовых точках. Для достижения успехов в области нанонауки и нанотехнологии исследователям необходимо периодически выходить за рамки их узкопрофессиональной деятельности и кооперировать свои знания и умения. В свою очередь, технические менеджеры, эксперты и те, кто принимает финансовые решения, должны разбираться в очень широком круге дисциплин.

В настоящее время нанотехнология – системообразующий фактор экономики XXI века, основанной на знаниях, а не на использовании природных ресурсов и их переработке. Нанотехнология стимулирует развитие новой парадигмы производственной деятельности: «снизу-вверх», т.е. от отдельных атомов – к изделию, а не «сверху-вниз», как в традиционных технологиях, в которых изделие получают, отсекая излишние части от массивной заготовки. По мнению экспертов, начавшаяся нанотехнологическая революция охватит все жизненно важные сферы деятельности человека (космос, медицина, национальная безопасность, экология, сельское хозяйство и т.д.), а ее последствия будут обширнее и глубже, чем компьютерная революция последней трети XX века. В этих условиях становится насущно необходимым взаимодействие между научно-технической сферой и администраторами, потенциальными инвесторами, сферой образования, органами государственного управления.

Предсказания будущего трудны и становятся все труднее по мере ускорения развития науки. Можно считать, что именно нанотехнология является следующей великой «волной» в этом процессе, подтверждающей общность и величие закона Мура. Нанотехнологические инновационные разработки обещают возникновение множества прорывных бизнес-проектов, которые могут «взорвать» социальное равновесие и одновременно позволят нам «свести» вещество к какому-то коду, поддающемуся нашему воздействию и изменению. В близком будущем человечеству придется, по-видимому, пережить период бурного, экспоненциального роста новых технологий, связанного со слиянием целого ряда традиционных наук (особенно биологии, информатики и т.д.) и их взаимным обогащением.



Анализ этических проблем, связанных с развитием нанотехнологий, дает В. Бейнбридж (подробнее см. [24], гл. 19).

Нанотехнологии рассматриваются обычно в качестве следующего этапа развития науки и техники, вследствие чего при их обсуждении речь идет чаще всего о повышении качества, надежности и возможности новых изделий. Однако в данном контексте нельзя не отметить, что некоторые особенности нанотехнологий делают их опасными для здоровья человека и состояния окружающей среды. Опасности связаны с тем, что очень часто химические, электрические и механические свойства наночастиц существенно отличаются от свойств веществ в объемном состоянии. Перед внедрением наноматериалов в массовое производство необходимо, прежде всего, разработать методики тщательного описания и оценки их характеристик, а также должна быть исследована потенциальная опасность возможного применения любых конкретных наноматериалов.

Проблема опасности внедрения любых новых технологий осложняется тем, что их реальные последствия выявляются лишь после завершения всего жизненного цикла производства, т.е. после этапов научно-исследовательских и конструкторских работ, коммерциализации результатов и длительной эксплуатации продуктов, а также их обслуживания, хранения и утилизации. Очень часто опасности и риски отдельных этапов проявляются со значительным запаздыванием, что снижает достоверность оценки.

Следует учитывать возникновение опасностей и рисков, связанных с ошибочным или преступным использованием новых технологий. С другой стороны, следует помнить, что опасность неправильного применения присуща практически всем технологиям, и было бы несправедливо требовать, чтобы нанотехнологии в этом отношении оказались более безопасными.

Кроме указанных и довольно понятных осложнений, появление нанотехнологий вновь напомнило о старой этической проблеме, связанной со степенью доступности достижений науки (и особенно медицины) для широких слоев населения.

Проблемы, связанные с развитием нанотехнологий, приобретают все большую остроту из-за конвергенции наук и технологий, в результате чего новые технологии оказываются тесно связанными друг с другом. В ряде работ процесс слияния, или конвергенции, наук на на-

нометрическом уровне рассмотрен достаточно подробно и формально определен следующим образом:

Под термином «конвергенция технологий» следует понимать процесс объединения или слияния четырех наук и технологий, обозначаемых аббревиатурой NBIC (*nano, bio, info, cogno*), переживающих в настоящее время период стремительного развития. N означает нанонауку и нанотехнологию, В – биотехнологию и биомедицину (включая генную инженерию), I – информационные технологии (включая новейшие вычислительные и коммуникационные системы) и С – когнитивистику, объединяющую науки о познании, включая теорию нейронных сетей мозга. Характерной особенностью процесса слияния выступает отчетливо выраженный эффект синергизма законов и возможностей перечисленных наук и технологий.

С наиболее общей точки зрения можно даже утверждать, что конвергенция технологий предоставляет человечеству уникальный шанс продлить технологический прогресс, которым было отмечено все двадцатое столетие. Дело в том, что воздействие научных открытий на общее состояние человечества постепенно уменьшается. Например, демографы давно отмечают, что бурное развитие медицины не приводит больше к заметному увеличению длительности жизни. Новые методы лечения оказываются недостаточно эффективными, а продолжительность жизни сокращается из-за возникновения новых болезней и ухудшения условий существования. Слияние биологии и медицины предоставляет возможность бороться не только с опасными заболеваниями (типа раковых), но и «отодвинуть» пределы биологического старения человеческого организма. С другой стороны, конвергенция нанотехнологий и информатики открывает перед человечеством возможность продлить действие знаменитого закона Мура, в соответствии с которым мощность вычислительных устройств за каждые полтора года возрастает примерно вдвое. Именно по этому закону развивались вычислительная техника (и связанная с ней гигантская полупроводниковая промышленность!) в течение последних десятилетий. Слияние в рамках концепции NBIC позволяет надеяться на то, что этот закон будет определять технический прогресс в кибернетике еще два десятилетия, в результате чего вычислительная мощность используемых нами компьютеров может возрасти еще в 8000 раз!

Некоторые исследователи считают, что в течение ближайших лет мы станем свидетелями появления множества новых изделий и процессов. Например, исследования в области оборонных технологий позволяют создать следующее поколение датчиков, способных регистрировать совершенно ничтожные количества химических или биологических веществ в окружающей среде, что приведет к существенному изменению не только военных, но и гражданских отраслей науки и техники. Например, в медицине могут произойти существенные изменения, если врачи получат возможность немедленно и совершенно точно оценивать состояние пациента, идентифицировать присутствие любых инфекционных и патогенных агентов, а затем сразу назначать наиболее оптимальные методы лечения.

Слияние био-, нано- и информационных технологий позволяет (возможно, впервые в истории человечества) практически использовать некоторые особенности и закономерности когнитивных технологий, относящихся к процессам познания. Революционные изменения, связанные с новыми технологиями, возможно, приведут в будущем к серьезным преобразованиям не только в отношении этических представлений (связанных с правами собственности, справедливостью и другими важнейшими представлениями), но и к фундаментальным изменениям в принципах человеческого поведения вообще.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. История и предпосылки возникновения, этапы развития нанонауки и нанотехнологии.
2. Классификация нанообъектов: нанокластеры, наночастицы, наноструктуры.
3. Типы нанокластеров. Источники получения и детектирование нанокластеров.
4. Дифракционные методы исследования наноструктур.
5. Микроскопические методы исследования наноструктур.
6. Спектральные методы исследования наноструктур.
7. Поверхность твердых тел. Поверхностные явления.
8. Поверхность монокристаллов, нанокластеров и пористых сорбентов.
9. Типы каталитических превращений наноструктур.
10. Термодинамика поверхности и поверхностей раздела.
11. Кластерные модели.
12. Моделирование структуры нанокластеров.
13. Молекулярные кластеры. Взаимосвязь строения и электронных и магнитных свойств.
14. Углеродные кластеры. Фуллерены, графен.
15. Кластеры малых молекул.
16. Кластерные реакции. Модели РРК и РРКМ.
17. Коллоидные наноструктуры: золи, мицеллы, микроэмульсии.
18. Фуллериты. Углеродные нанотрубки, строение и свойства.
19. Способы получения нанокластеров и наноструктур.
20. Матричные и супрамолекулярные нанокластеры и наноструктуры.
21. Биологические нанообъекты. Биополимеры.
22. Вопросы безопасности нанотехнологий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Суздалев И.П. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009. – 592 с.
2. Пул, Ч. Нанотехнологии: пер. с англ. / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
3. Bowker M. The 2007 Nobel Prize in Chemistry for Surface Chemistry: Understanding Nanoscale Phenomena at Surfaces / M. Bowker // ACS Nano. – 2007. – V. 1. – N 4. – P. 253-257.
4. Tuxen A. Size Threshold in the Dibenzothiophene Adsorption on MoS<sub>2</sub> Nanoclusters / A. Tuxen, J. Kibsgaard, H. Gøbel, E. Lægsgaard, H. Topsøe, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher // ACS Nano. – 2010. – V. 4. – P. 4677-4682.
5. Bremmer G.M. Instability of NiMoS<sub>2</sub> and CoMoS<sub>2</sub> Hydrodesulfurization Catalysts at Ambient Conditions: A Quasi in Situ High-Resolution Transmission Electron Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study / G.M. Bremmer, L. van Haandel, E.J.M. Hensen, J.W.M. Frenken, P.J. Kooyman // J. Phys. Chem. C. – 2016. – V. 120, № 34. – P. 19204–19211.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
7. Gusev A.I. Nanocrystalline Materials / A.I. Gusev, A.A. Rempel – Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. – 351 p.
8. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
9. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
10. Ермилов А.Ю. Энергия связи биметаллических кластеров / А.Ю. Ермилов, А.В. Немухин, Г.Б. Сергеев // Известия АН. Сер. химия. – 1998. – Т. 62. – С. 1169-1173.
11. Соколов В.И. Хиральная стереохимия наночастиц // Коорд. химия. – 2009. – Т. 35, № 8. – С. 563-575.
12. Colloidal crystal // Wikipedia, the free Encyclopedia. – URL [http://en.wikipedia.org/wiki/Colloidal\\_crystal](http://en.wikipedia.org/wiki/Colloidal_crystal) (дата обращения: 01.08.2016).

13. Коллоидный кристалл // Словарь Роснано. – URL <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article963> (дата обращения: 01.08.2016).
14. Сидоров Л.Н. и др. Фуллерены. – М.: Экзамен, 2005. – 687 с.
15. Золотухин И. В. Фуллерит – новая форма углерода // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 2. – С. 51-56.
16. The Encyclopedia of Materials Science and Technology / Ed. by K. H. J. Buschow, R.W. Cahn, M. C. Flemings et al. – Elsevier Ltd, 2007. – URL <https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpEMSTV001> (дата обращения 01.08.2016).
17. Iijima S. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter / S. Iijima; T. Ichihashi // Nature. – 1993. – V. 363. – P. 603-605.
18. Iijima S. Helical Microtubules of Graphite Carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – V. 354. – P. 56-58.
19. Радушкевич, Л.В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л.В. Радушкевич, В.М. Лукьянович // Журн. физ. химии. – 1952. – Т. 26, № 1. – С. 88-95.
20. Monthioux M. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? / M. Monthioux, V. Kuznetsov. // Carbon. – 2006. – V. 44. – P. 1621-1623.
21. Механохимическое воздействие // Словарь Роснано. – URL <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article5152> (дата обращения: 01.06.2016).
22. Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы: пер. с англ. / Ж.-М. Лен. – Новосибирск: Наука СО РАН, 1998. – 334 с.
23. Хираока, М. Краун-соединения. Свойства и применение: пер. с англ. / М. Хираока. – М.: Мир, 1986. – 363 с.
24. Фостер, Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности: пер. с англ. / Л. Фостер. – М.: Техносфера, 2008. – 352 с.
25. United Nations Environment Program [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.unep.org>, свободный.
26. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника: мировые достижения за 2005 год: сборник под ред. П.П. Мальцева. – М: Техносфера, 2006. – 149 с.

## ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. ACS Nano – <http://pubs.acs.org/journal/ancac3>
2. Словарь Роснано - <http://thesaurus.rusnano.com>
3. Госкорпорация Роснано - <http://www.rusnano.com>
4. Nature Nanotechnology Journal – <http://www.nature.com/nnano/index.html>
5. Научная электронная библиотека, система РИНЦ – <http://elibrary.ru>
6. Электронная библиотека ГПНТБ России – <http://ellib.gpntb.ru>
7. Национальный электронно-информационный консорциум НЭИ-КОН – <http://neicon.ru>
8. Google Scholar – Поисковая система по научной литературе (включает статьи крупных научных издательств, архивы препринтов, публикации на сайтах университетов, научных обществ и других научных организаций).
9. Каталог бесплатных полнотекстовых журналов – <http://abc-chemistry.org/ru/>
10. Электронно-библиотечная система издательства «Лань» – <http://e.lanbook.com/>
11. Электронная библиотечная система «Znanium.com» – <http://znanium.com/>

*Учебное издание*

**Верещагина Яна Александровна**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Научный редактор

***Б.Н. Соломонов***

Компьютерная верстка

***Я.А. Верещагина***